

## 3 Komplex-/Koordinationschemie

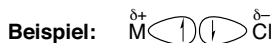
### 3.1 Einleitung

Eine Metall-Komplex- oder Koordinationsverbindung  $[MX_aL_b]$  besteht aus einem zentralen Metallatom oder Metallkation (M) an das eine definierte Anzahl ( $a + b$ ) von anionischen (X) oder neutralen (L) Liganden gebunden ist. Ein Metallkomplex ist eine neue Verbindung, mit anderen Eigenschaften und chemischen Reaktivitäten als die Bindungspartner: Aus den Silber-Komplexen mit Ammoniak und Cyanid,  $[Ag(NH_3)_2]^+$  und  $[Ag(CN)_2]^-$  erfolgt nicht die für hydratisierte Silber-Ionen typische Fällung von AgCl. Der Eisen(III)-Komplex mit Fluorid,  $[FeF_6]^{3-}$  gibt mit Thiocyanat,  $SCN^-$  nicht die charakteristische Rotfärbung und Nachweisreaktion von Eisen(III)-Thiocyanat.  $Ag^+$  und  $Fe^{3+}$  sind in den genannten Komplexen bezüglich der typischen Ionenreaktionen „maskiert“. Das Komplex-Ion  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  reagiert als Einheit mit  $Fe^{3+}$  zu intensiv blauem „ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ “ (Berliner Blau). Die freie Cyanid-Ionenkonzentration einer  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Lösung ist so gering, dass Natrium-, Kalium- und Calciumsalz von  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  als Lebensmittelzusatzstoff (E535, E536 und E538) für Kochsalz (verhindert Verklumpen) zugelassen sind.

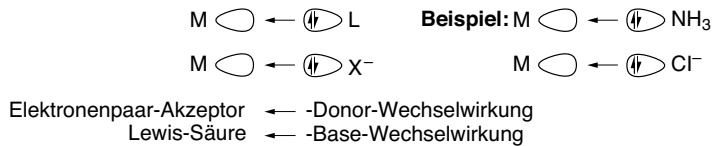
Je stabiler ein Komplex ist, desto weniger ist er in wässriger Lösung dissoziiert: Das Salz  $K_4[Fe(CN)_6]$  ergibt eine Lösung mit den Ionen  $K^+$  und  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Dabei ist das Komplex-Ion  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  in neutraler wässriger Lösung praktisch nicht dissoziiert. Komplexe unterscheiden sich damit von Doppelsalzen. Das Doppelsalz Alaun  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  dissoziiert in wässriger Lösung in die Ionen  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  und  $SO_4^{2-}$ . Zur Kennzeichnung der Komplexeinheit sollte eine eckige Klammer verwendet werden. Komplexe können neutral, negativ oder positiv geladen sein. Metallorganische Verbindungen, d. h. Spezies mit einer Metall—Kohlenstoff-Bindung, zählen auch zu den Komplexverbindungen.

Metallkomplex:	$[MX_aL_b]^{c-}$	$[MX_aL_b]^{(0)}$	$[MX_aL_b]^{c+}$
<b>Beispiele:</b>	$V(CO)_6^-$ $MnO_4^-$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Pd_2Br_6]^{2-}$ $[AlF_6]^{3-}$	$TiCl_4$ $Cr(C_6H_6)_2$ $Ni(PF_3)_4$ $[PtCl_2(NH_3)_2]$ $Sn(CH_3)_4$	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ $[CrCl(NH_2CH_3)_5]^{2+}$ $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ $[Cu(pyridin)_4]^{2+}$

Die Metall—Ligand-Bindung kann eine polare kovalente Bindung sein, zu der beide Bindungspartner ein Elektron beisteuern (s. Abschn. 3.4).

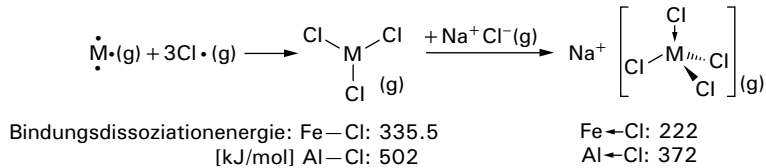


Eine Metall—Ligand-Bindung kann auch aus der Überlappung eines freien Elektronenpares des Liganden (Lewis-Base) mit einem leeren Orbital am Metallatom (Lewis-Säure) gebildet werden. Eine solche **Donor-Akzeptor-Wechselwirkung** wird auch als **koordinative Bindung** bezeichnet.



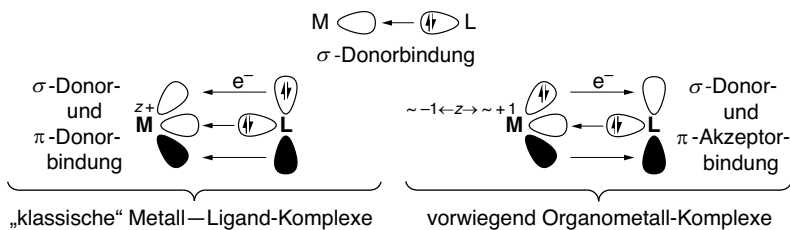
Die Schreibweise  $\text{M} \rightarrow \text{L}$  oder  $\text{M} \rightarrow \text{X}^-$  soll anzeigen, dass beide Elektronen vom Liganden stammen. Im Rahmen eines ionischen Modells kann unter Berücksichtigung der Elektronegativitätsdifferenz die Bindung  $\text{M}^{\delta+} \text{L}^{\delta-}$  oder  $\text{M}^+ \text{X}^-$  auch als **eine eher elektrostatische Wechselwirkung** betrachtet werden. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem negativ polarisierten Liganden und dem positiv polarisierten Metallatom (Lewis-Säure) **ist in klassischen Metall—Ligand-Komplexen immer ein wichtiger Beitrag der Metall—Ligand-Bindung** (s. Abschn. 3.10).

Die obige Differenzierung zwischen einer kovalenten Metall—Ligand-Bindung aus  $\text{M} \cdot + \cdot \text{X}$  und einer koordinativen Metall—Ligand-Bindung aus  $\text{M}^+ \leftarrow \text{X}^-$  soll am Beispiel der Bildung der tetraedrischen komplexen Tetrachloridoferrat(III)- und aluminat(III)-Anionen  $[\text{FeCl}_4]^-$  und  $[\text{AlCl}_4]^-$  und der dabei bestimmten Bindungsenergien erläutert werden:



Zwar sind die vier M—Cl-Bindungslängen in  $[\text{FeCl}_4]^-$  und  $[\text{AlCl}_4]^-$  gleich lang, aber die Bindungsenergie der gebildeten vierten, d. h. der koordinativen (Donor-Akzeptor)  $\text{M} \leftarrow \text{Cl}^-$ -Bindung ist deutlich geringer als die der drei kovalenten M—Cl-Bindungen.

Die polare kovalente  $\sigma$ -Donorbindung vom Liganden zum Metallatom kann durch  $\pi$ -Donorbindungen oder durch  $\pi$ -Akzeptorbindungen ergänzt werden. Verbindungen mit nur  **$\sigma$ -Donor- und evtl. zusätzlichen  $\pi$ -Donorbindungen** gehören meistens **zu den klassischen Metall—Ligand-Komplexen**.



Sogenannte klassische oder Werner-Komplexe sind Metall—Liganden-Verbindungen mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorliganden wie Halogenido, Sulfido, Oxido, Hydroxido, Aqua, Ether, Am(m)in, Amido, Nitrido, Cyanido. Diese Komplexe werden hier in Kapitel 3 behandelt. Die Metallatome liegen dabei in oxidierter Form und durchaus auch einer höheren Oxidationsstufe ( $z+$ ) vor. Über die  $\pi$ -Donorbindungen kann zusätzliche Elektronendichte vom Liganden zum positiven, elektronenarmen Metallion fließen. (Eine  $\sigma$ -Bindung bedeutet Rotationssymmetrie der Elektronendichte um die M—L-Bindungsachse. Bei einer  $\pi$ -Bindung liegt die M—L-Bindungsachse in einer Knotenebene.)

Verbindungen mit  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorbindungen finden sich vielfach bei den Organometallkomplexen der Übergangsmetalle, d. h. Komplexen mit direkten Metall—Kohlenstoff-Bindungen. Metall—Kohlenstoff-Bindungen können allerdings auch als reine  $\sigma$ -Bindungen, mit guten  $\sigma$ -Donoren, z. B. Metall—Alkyl, M—CR<sub>3</sub>, ausgebildet werden. Liganden ohne Kohlenstoff-Donoratome, aber mit ähnlichen  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften, wie Nitrosyl (NO) oder ähnlich guten  $\sigma$ -Donoren, wie Hydrid (-H) oder Phosphane (PR<sub>3</sub>), werden zusammen mit den Organometallkomplexen in Kapitel 4 beschrieben. Die Metallatome in  $\pi$ -Akzeptorkomplexen liegen eher in einer reduzierten Form, d. h. niedrigen Oxidationsstufe vor [ $\approx (-1) \leftarrow z \rightarrow \approx (+1)$ ]. Die  $\pi$ -Akzeptorbindungen benötigen und verlagern verfügbare Elektronendichte vom elektronenreichen Metallatom in leere Ligandenorbitale.

Die grundlegenden Ausführungen von Abschn. 3.3 bis 3.9 beziehen sich auch auf metallorganische Komplexe.

Komplexe können mit Hauptgruppen-, Übergangs-, Lanthanoid- und Actinoidmetallen gebildet werden. Übergangsmetalle zeigen durch ihre unvollständig gefüllte d-Schale und wegen der d-Orbitalbeteiligung an der Metall—Ligand-Bindung besondere Effekte, sodass dieses Kapitel hauptsächlich die Koordinationschemie der Übergangsmetalle behandelt.

## 3.2 Geschichte

Die Erforschung der Koordinationsverbindungen begann Ende des 19. Jahrhunderts und ist eng mit den Namen der beiden Chemiker Alfred Werner und Sophus Jørgensen verknüpft.

Werner erkannte, dass jedes Metall zu seiner Oxidationsstufe (*Hauptvalenz*) eine feste Koordinationszahl besitzt (*Nebervalenz*). Die Hauptvalenz führt zu einer entsprechenden Zahl von Gegenanionen oder anionischen Liganden. Die Nebervalenz kann durch anionische oder neutrale Liganden erfüllt werden.

Alfred Werner erhielt für seine grundlegenden Erkenntnisse, dass Liganden in der inneren Koordinationssphäre eines Übergangsmetallatoms fest gebunden sein können und zusammen eine neue eigenständige Verbindung ergeben, 1913 als erster Anorganiker den Nobelpreis für Chemie und leitete den Beginn der modernen Komplexchemie ein. Einen wesentlichen Aspekt der Werner'schen Arbeiten bilde-

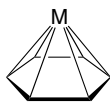
**Tab. 3.1:** Problematik und Konstitutionsermittlung bei Amminchloridocobalt(III)-Komplexen durch Werner.

Zusammensetzung	Farbe	Name	Reaktion mit Ag <sup>+</sup>	Formulierung durch Werner
CoCl <sub>3</sub> · 6 NH <sub>3</sub>	gelb	Luteo-Salz	3 AgCl↓	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
CoCl <sub>3</sub> · 5 NH <sub>3</sub>	purpur	Purpureo-Salz	2 AgCl↓	[CoCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub>
CoCl <sub>2</sub> · 4 NH <sub>3</sub>	grün	Praseo-Salz	1 AgCl↓	[CoCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl
CoCl <sub>2</sub> · 4 NH <sub>3</sub>	violett	Violeo-Salz	1 AgCl↓	[CoCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl

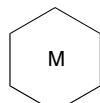
ten Leitfähigkeitsuntersuchungen, aus denen die genaue Zahl der Ionen bestimmt werden konnte, die in Lösung vorlagen. So konnte man die in der Tab. 3.1 aufgeführten vier Amminchloridocobalt-Komplexe, die sich in ihrer Farbe unterschieden und deshalb in der damaligen Literatur auch entsprechend benannt wurden. Ein Verständnis und eine Formulierung für die Konstitution der Komplexe wurden von Werner durch die Reaktion mit Silber-Ionen und die Bestimmung der gefällten Silberchlorid-Äquivalente entwickelt. Eine Erklärung für das Zustandekommen der unterschiedlichen Farben wird in Abschn. 3.9.4 gegeben.

Der Beitrag Werners zum Verständnis der Koordinationschemie ging jedoch noch weiter: Er **postulierte räumlich gerichtete Metall—Ligand-Bindungen** und bei sechs Liganden-Donoratomen um ein Zentralatom eine *oktaedrische* Anordnung. Der zugehörige Nachweis gelang ihm Anfang des 20. Jahrhunderts aus der Zahl der möglichen und gefundenen Isomere bei Vorliegen verschiedener Ligandenarten oder Chelatliganden. So sind z. B. für Komplexe des Typs [MA<sub>4</sub>B<sub>2</sub>] bei oktaedrischer Gestalt nur zwei Isomere möglich, nämlich *cis* und *trans*, während andere geometrische Ligandenanordnungen wie hexagonal-pyramidal, hexagonal-planar und trigonal-prismatisch zu mehr Isomeren führen müssten. Über diese *cis-trans*-Isomere erklärt sich das Vorliegen zweier [CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl-Komplexe in vorstehender Tabelle. **Für Komplexe mit Chelatliganden** [M(A∩A)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>], [M(A∩A)<sub>2</sub>BC] und [M(A∩A)<sub>3</sub>] konnte dann **durch die Zahl der gefundenen geometrischen Isomere und durch die Racematspaltung** der möglichen Enantiomere in den Jahren 1911/12 **der endgültige Nachweis der oktaedrischen Geometrie und damit der Beleg für Werners Theorie** zur Konstitution von Komplexverbindungen **erbracht werden** (vgl. Abschn. 3.8).

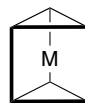
denkbare  
geometrische Anordnungen  
von 6 Donoratomen  
um ein Metallatom



hexagonal-pyramidal



hexagonal-planar



trigonal-prismatisch



oktaedrisch

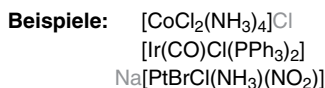
dazu mögliche  
geometrische  
Isomere für

[MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub> ]	3	3	3	2
[M(A∩A) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ]	2	2	4, davon 1	2, davon 1
				Enantiomerenpaar
[M(A∩A) <sub>3</sub> ]	1	1	2	1
				Enantiomerenpaar

### 3.3 Nomenklatur von Komplexverbindungen

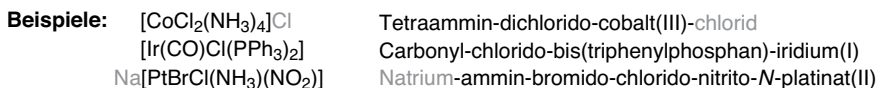
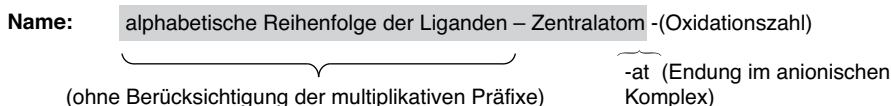
Bei der Nomenklatur ist zwischen der *Formel* und dem *Namen* einer Komplexverbindung zu unterscheiden.

In der **Formel von Koordinationsverbindungen** wird **als erstes das Zentralatom** geschrieben, **dann die Liganden**. Für die Liganden erfolgt eine alphabetische Reihung nach den ersten Ligandensymbolen entsprechend ihrer Summenformel, Abkürzung oder dem Acronym. So wird z. B. ein Acetonitril-Ligand je nach Schreibweise  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{MeCN}$  oder  $\text{NCMe}$  unter C, M oder N eingeordnet. Der Ligand CO steht vor Cl, da Einzelbuchstaben-Symbole vor Zweibuchstaben-Symbolen kommen. Die Reihung der Liganden ist unabhängig von ihrer Ladung. Eventuelle Gegenionen ergänzen ein Komplexion zur Neutralformel. Diese wird wie bei Salzen in der Reihenfolge Kation-Anion geschrieben. Ein Komplex sollte durch eckige Klammern gekennzeichnet werden.



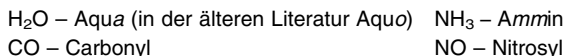
Im **Namen von Komplexverbindungen** werden **zuerst die Liganden** in alphabetischer Reihenfolge genannt, **dann das Zentralatom**. Das Zahlwort (Präfix) für die Anzahl der jeweiligen Liganden wird bei der alphabetischen Reihung nicht berücksichtigt. Die **Anzahl der Liganden** wird normalerweise durch die multiplikativen Präfixe (Mono-) Di-, Tri-, Tetra- in speziellen Fällen aber durch Bis-, Tris-, Tetrakis- usw. angegeben. Letztere werden bei komplizierten Namen und zur Vermeidung von Mehrdeutigkeiten verwendet. So heißt es z. B. Triphosphan für  $(\text{PH}_3)_3$ , aber Tris(methylphosphan) für  $(\text{PH}_2\text{Me})_3$  zur Unterscheidung von Trimethylphosphan für  $\text{PMe}_3$ . Wird die zweite Art der multiplikativen Präfixe verwendet, dann setzt man den Ligandennamen zusätzlich in runde Klammern.

**Der Name des Zentralatoms endet bei einem anionischen Komplex auf -at.** Die Oxidationszahl des Zentralatoms wird in eingeklammerten römischen Ziffern nachgestellt.



(Hinweis: Die Bindestriche zwischen den Ligandennamen dienen hier und nachfolgend nur der besseren Erkennung, werden von den IUPAC-Regeln aber nicht gefordert.)

Der **Name von Liganden** bleibt für neutrale Liganden unverändert, aber sie werden in runde Klammern gesetzt. Eine Ausnahme bilden die folgenden vier Moleküle, die als Liganden einen anderen Namen bekommen und nicht in Klammern gesetzt werden:



**Beispiel:** [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] SO<sub>4</sub> Tetraammin-diaqua-nickel(II)-sulfat

Anionische Liganden enden auf -o.

**Beispiele:** Cl<sup>-</sup> – Chlorido (früher Chloro) OH<sup>-</sup> – Hydroxido (früher Hydroxo)  
S<sup>2-</sup> – Thio oder Sulfido NH<sup>2-</sup> – Imido

Liganden, die zwei oder mehr Zentralatome in mehrkernigen Komplexen verknüpfen, d. h. Brückenliganden werden **durch das Präfix  $\mu$ -** im Namen und in der Formel **gekennzeichnet**. Die Zahl der Zentralatome, die durch den Brückenliganden verknüpft sind, wird durch den Brückenindex  $n$  als  $\mu_n$ - angegeben. Für  $n = 2$  wird der Index oft weggelassen.

**Beispiel:** [PtCl(PPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub> Di- $\mu$ -chlorido-bis{chlorido-(triphenylphosphan)-platin(II)}  
[Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>( $\mu_4$ -S)]<sup>2+</sup>  $\mu_4$ -Thio-tetrakis(methyl-quecksilber(II))-Ionen

Tab. 3.2 enthält Beispiele für Liganden und deren Namen. Für organische Liganden haben sich häufig spezielle Abkürzungen eingebürgert, die auch in der Formelschreibweise der Komplexe verwendet werden (s. auch Abschn. 3.4).

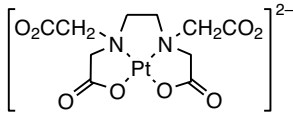
**Beispiele:** [PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(py)] Ammin-dichlorido-(pyridin)-platin(II)  
[Cr(en)<sub>2</sub>(ox)] [Cr(en)(ox)]<sub>2</sub> Bis(ethyldiamin)-oxalato-chrom(III)-ethyldiamin-bis(oxalato)-chromat(III)

**Ambidente Liganden haben mehrere Donoratome** (besser Koordinationsmöglichkeiten), von denen **aber immer nur eines an ein Metallatom gebunden** werden kann (s. auch Abschn. 3.8, ambident, lat. „*beidseitig zähmig*“). Für ambidente Liganden wird die Anbindung an das Zentralatom in der Benennung gekennzeichnet, entweder durch die Donor-Atomsymbol-Konvention oder Kappa-Notation (anfügen der Donoratome als kursiv geschriebene Symbole an den Ligandennamen) oder über einen eigenständigen Namen, der die Koordinationsart ausdrückt.

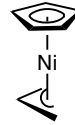
**Beispiele:** [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)(ONO)]<sup>+</sup> Tetraammin-nitrito-*N*-nitrito-*O*-cobalt(III)  
(N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[ReBr<sub>4</sub>(NCS)(SCN)] **Bis(tetra-*n*-butylammonium)-tetrabromido-isothiocyanato-thiocyanato-rhenat(IV)**

Die Zahl der Donoratome ( $n$ ), die *Haptizität und ihre Art* wird bei mehrzähligen und komplizierten Liganden durch die *Kappa-Notation* ( $\kappa^n$ ) gekennzeichnet. Die koordinierenden Atome werden durch kursiv geschriebene Elementsymbole angegeben, denen der griechische Buchstabe  $\kappa$  vorangestellt wird. Bei C-gebundenen Liganden wird die Haptizität durch den griechischen Buchstaben Eta als  $\eta^n$  (manchmal auch  $h^n$ ) kenntlich gemacht.

Beispiele:

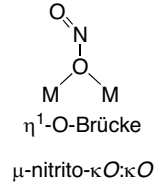
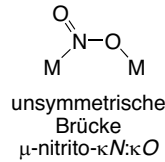
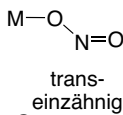
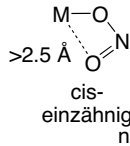
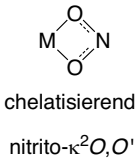


Ethyldiamin- $\kappa^2N,N'$ -tetraacetato- $\kappa^2O,O'$ -platinat(II)

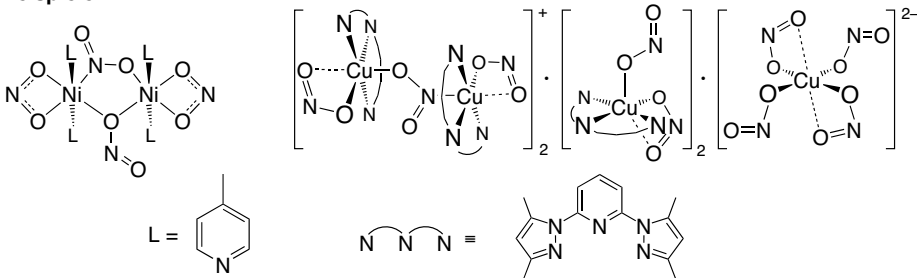


( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel(II),  
( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni

NO<sub>2</sub>-Koordinationsarten zusätzlich zu Nitrito-*N* und Nitrito-*O*:



Beispiele:



Komplexe, bei denen alle Liganden identisch sind, werden auch als **homoleptisch** bezeichnet. Bei verschiedenen Liganden spricht man von **heteroleptischen Komplexen**.

Es wird darauf hingewiesen, dass IUPAC-Nomenklaturregeln im allgemeinen chemischen Sprachgebrauch oft nicht oder nur ungenau befolgt werden. Eine gewisse Flexibilität in der Schreibweise ist allerdings wünschenswert, um einen bestimmten Sachverhalt bei Reaktionen usw. besser zum Ausdruck bringen zu können.

Die Regeln gelten im Übrigen genauso für die in Kapitel 4 behandelten metallorganischen Komplexverbindungen. Zur Verwendung von Stereodeskriptoren (cis, trans, fac und mer) und Chiralitätssymbolen ( $\Lambda$ ,  $\Delta$ ,  $\lambda$ ,  $\delta$ ) s. Abschn. 3.8.

Tab. 3.2: Beispiele und gängige Namen von einfachen Liganden in Koordinationsverbindungen.

Anorganische Liganden		Organische Liganden <sup>a)</sup>		
Formel	Ligandename	Formel	Ligandename	
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	Fluorido, Chlorido, Bromido, Iodido	(früher Fluoro, Chloro usw.)		
Sauerstoff-, Schwefel-Donorliganden				
O <sup>2-</sup>	Oxido	} (früher ...oxo)	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> , <sup>-</sup> OMe	Methanolato, Methoxido, Methoxy
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Hyperoxido		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup> , <sup>-</sup> OEt	Ethanolato, Ethoxido, Ethoxy
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Peroxido		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> , <sup>-</sup> OPh	Phenolato, Phenoxido, Phenoxy
OH <sup>-</sup>	Hydroxido		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ox <sup>2-</sup>	Ethandioato, Oxalato
OH <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Aqua	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , <sup>-</sup> OAc, <sup>-</sup> Ac	Acetato	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Trifluoromethansulfonato	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato			
S <sup>2-</sup>	Sulfido, Thio	CH <sub>3</sub> S <sup>-</sup> , <sup>-</sup> SMe	Methanthiolato, Methylthio	
Stickstoff-, Phosphor-Donorliganden				
N <sup>3-</sup>	Nitrido	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> Me	Methylamin	
NH <sup>2-</sup>	Imido	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , en	Ethylendiamin	
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Amido	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, py	Pyridin	
NH <sub>3</sub>	Ammin	CH <sub>3</sub> CN, NCMe	Acetonitril	
N <sub>2</sub>	Distickstoff	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan, ~phosphin	
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Azido			
NO, NO <sup>+</sup>	Nitrosyl	Kohlenstoff-Donorliganden		
PH <sub>3</sub>	Phosphan, Phosphin	C <sup>4-</sup>	Carbido	
		CO	Carbonyl	
Wasserstoff-Donorliganden				
H <sup>-</sup>	Hydrido	CH <sub>3</sub> NC, CNMe	Methylisocyanid	
H <sub>2</sub>	Diwasserstoff	CH <sub>3</sub>	Methyl	
		(M)=CR <sub>2</sub>	Alkyliden, Carben	
		(M)≡CR	Alkylidin, Carbin	
ambidente Liganden				
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ;	Nitrito- <i>N</i> = Nitro;	} Die stabilere Bindungsart ist jeweils M—NO <sub>2</sub> , M—NCO oder M—CN		
ONO <sup>-</sup>	Nitrito- <i>O</i>			
NCO <sup>-</sup> ;	Cyanato- <i>N</i> = Isocyanato;			
<sup>-</sup> OCN	Cyanato			
NCS <sup>-</sup> ;	Thiocyanato- <i>N</i> = Isothiocyanato;			
SCN <sup>-</sup>	Thiocyanato- <i>S</i>			
CN <sup>-</sup> ; NC <sup>-</sup>	Cyanido; Isocyanido (früher ...cyano)			

a) Für weitere organische Liganden siehe die folgenden Abschnitte.



## 3.4 Ligandenklassen

In einem Komplex bestimmt das Zusammenwirken *aller* Liganden dessen charakteristische Eigenschaften. Bei Reaktionen anscheinend unbeteiligte, so genannte Zuschauer- oder inerte Liganden (Abschn. 3.11.1), haben auch ihre Funktion. Als Liganden können neutrale oder geladene Atome oder Atomgruppen dienen. Es gibt mehrere **Möglichkeiten, Liganden zu klassifizieren:**

– **Elektronenbedarf, -beitrag zur Metall—Ligand-Bindung, X-/L-Konzept**

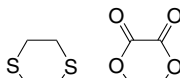
Liganden, die im neutralen Zustand ein nur einfach besetztes Orbital haben, benötigen für die Bildung einer kovalenten Zweielektronen-Metall-Ligand-Bindung ein Elektron. Solche Liganden können mit X bezeichnet werden.

<b>Beispiele X-Liganden:</b>	—H	—CR <sub>3</sub>	—NR <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	—OR	—F	Elektronen- beitrag an das Metallatom: 1
		—CN	—NCS	—OC(O)R	—Cl	
		—CR=CR <sub>2</sub>	—NCO	—ONO	—Br	a) N pyramidal b) N gewinkelt
		—C≡CR	—N <sub>3</sub>	—ONO <sub>2</sub>	—I	
		—C <sub>6</sub> R <sub>5</sub>	—NO <sup>b)</sup>	—OSO <sub>2</sub> R		
		—CH <sub>2</sub> —C=CH <sub>2</sub>	—NO <sub>2</sub>			
		—SiR <sub>3</sub>	—PR <sub>2</sub>	—SR		
				—SCN		

R = H, Alkyl, Aryl, SiMe<sub>3</sub>

Liganden mit zwei oder drei nur einfach besetzten Orbitalen können entsprechend als X<sub>2</sub> oder X<sub>3</sub> bezeichnet werden. Für die Bindung werden entsprechend 2 oder 3 Elektronen benötigt.

<b>Beispiele X<sub>2</sub>-Liganden:</b>	=CR <sub>2</sub>	=NR <sup>a)</sup>	=O	Elektronen- beitrag an das Metallatom: 2
	Schrock-Carbin (s. Abschn. 4.3.2)		CO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	
				a) N gewinkelt



<b>Beispiele X<sub>3</sub>-Liganden:</b>	≡CR	≡N	3
	Schrock-Carbin (s. Abschn. 4.3.3)		

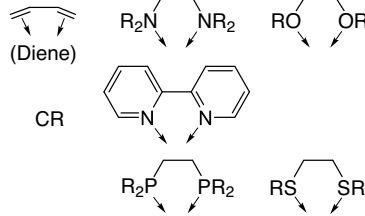
Das Symbol L wird oft als allgemeine Abkürzung für Liganden verwendet. Hier soll L, L<sub>2</sub> oder L<sub>3</sub> zunächst *neutrale* Ein-, Zwei- oder Dreielektronenpaar-Donorliganden kennzeichnen. Abgesehen von Rückbindungsbeiträgen bei C-gebundenen Liganden werden keine Elektronen benötigt. (Hinweis: Später in Abschn. 3.10 u. 11 steht L für einen allgemeinen Liganden.)

<b>Beispiele L-Liganden:</b>	←CO	←NR <sub>3</sub>	←OR <sub>2</sub>	Elektronen- beitrag an das Metallatom: 2
	←CNR	←NCR		
	←C(O/NR)R	←N		
	Fischer-Carben			
	←C=C=CHR	←PR <sub>3</sub>	←SR <sub>2</sub>	
	Vinyliden (s. Abschn. 4.3.2)	←P(OR) <sub>3</sub>		
	R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>	←AsR <sub>3</sub>	←SeR <sub>2</sub>	
	↓			
	RC≡CR			
	↓			

R = H, Alkyl, Aryl, SiMe<sub>3</sub>

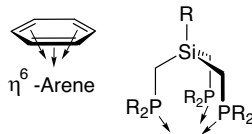
verbrückender X-Ligand gegenüber M' in M—X→M'

**Beispiele L<sub>2</sub>-Liganden:**



Elektronen-  
beitrag an  
das Metallatom:  
4

**Beispiele L<sub>3</sub>-Liganden:**

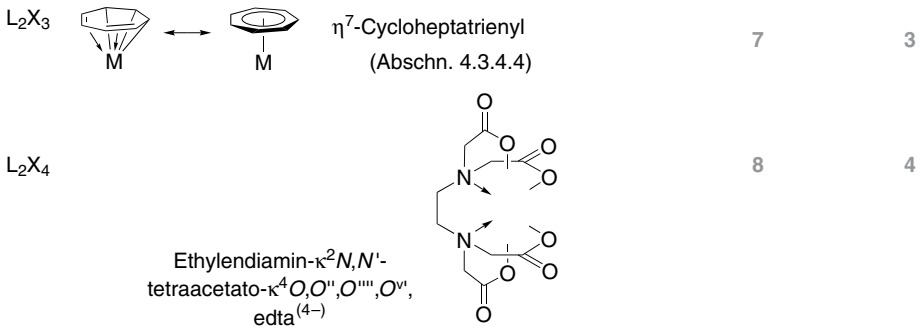


Elektronen-  
beitrag an  
das Metallatom:  
6

Eine Stärke des X-/L-Konzepts ist die Klassifizierung von komplizierteren Liganden mit sowohl X- als auch L-Funktionalität. Die Einordnung dieser L<sub>b</sub>X<sub>a</sub>-Liganden wird bei ihrer Besprechung in den angegebenen Abschnitten verständlich. Für jede X-Funktionalität der L<sub>b</sub>X<sub>a</sub>-Liganden wird ein Elektron zur kovalenten Bindung benötigt.

**Beispiele:**

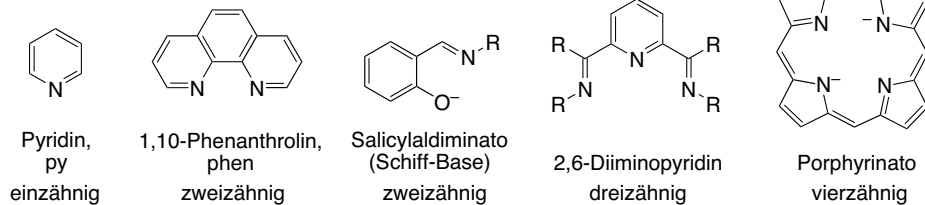
<p>LX</p> <p>←CR Fischer-Carbin (s. Abschn. 4.3.3)</p> <p>←=NO<sup>a)</sup> (Abschn. 4.3.1.4)</p> <p>←NR<sub>2</sub><sup>b)</sup></p> <p> η<sup>3</sup>-Allyl, π-Allyl (Abschn. 4.3.4.3)</p>	<p> Acetylacetonato, acac</p> <p> η<sup>2</sup>-Carboxylato</p> <p> α-Aminoacetato-κ<sup>2</sup>N,O</p>	<p>Elektronen- beitrag an das Metallatom: 3</p> <p>a) N linear b) N planar</p> <p>für Bindung benötigte Elektronen: 1</p>
<p>LX<sub>2</sub></p> <p>←≡NR<sup>a)</sup></p>		<p>Elektronen- beitrag an das Metallatom: 4</p> <p>für Bindung benötigte Elektronen: 2</p> <p>a) N linear</p>
<p>LX<sub>3</sub></p>	<p> Nitrilo-triacetato-κ<sup>4</sup>N,O,O',O'' nta<sup>(3-)</sup></p>	<p>5</p> <p>3</p>
<p>L<sub>2</sub>X</p> <p> η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl (Abschn. 4.3.4.4)</p>		<p>Elektronen- beitrag an das Metallatom: 5</p> <p>für Bindung benötigte Elektronen: 1</p>



Weitere Möglichkeiten zur Liganden-Klassifizierung sind:

– **Zähigkeit** = Zahl der Donoratome.

Beispiele:

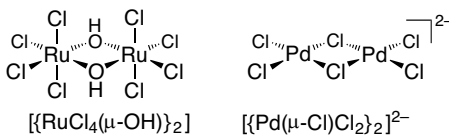


**Mehrzählige Liganden sind vielfach Chelatliganden** (*Chelat*, griech. Krepsschere). Die geometrische Anordnung der Donoratome ist oft so gewählt, dass mit dem Metallatom thermodynamisch günstige Fünf- oder Sechsringe erhalten werden. Drei- und höherzählige Liganden erzeugen dabei zwei und mehr Ringsysteme (zum Chelateffekt s. Abschn. 3.10.4). **Stickstoff und Sauerstoff stellen die Hauptzahl der Donoratome in mehrzähligen Liganden**, gefolgt von Phosphor und Schwefel.

Mehrzählige Liganden werden häufig mit dem Ziel maßgeschneidert oder ausgesucht, eine bestimmte Konformation der Donoratome und damit eine festgelegte Koordinationsgeometrie zu erreichen (s. Abschn. 3.7).

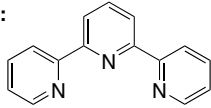
**Donoratome mit zusätzlichen freien Elektronenpaaren**, z. B. Halogenido-, Hydroxido- oder Alkoholato-Liganden **können zwischen Metallatomen verbrücken**.

Beispiele:

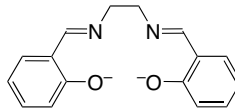


– **Art der Donoratome** oder Donoratom-Kombinationen, z. B. als  $N_x$ -,  $O_x$ -,  $S_x$ -,  $P_x$ -,  $N_xO_y$ -,  $P_xS_y$ - usw. Liganden.

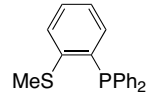
**Beispiele:**



2,2',6',2''-Terpyridin,  
terpy  
N,N,N- od. N<sub>3</sub>-Ligand



N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediamino,  
salen<sup>2-</sup>  
N,N,O,O- od. N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ligand



(2-(Methylthio)phenyl)-  
diphenylphosphan  
P,S-Ligand

– **Hart-weich-Charakter** (s. auch Abschn. 3.10.3).

Hart = schwer polarisierbare Liganden    Weich = leicht polarisierbare Liganden

F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>

I<sup>-</sup>, H<sup>-</sup>

H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, ROH, RO<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>O

R<sub>2</sub>S, RS<sup>-</sup>, <sup>-</sup>SCN

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

R<sub>3</sub>P, R<sub>3</sub>As

NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub>

CO, <sup>-</sup>CN, CNR, (<sup>-</sup>)CR<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

– **σ-, π-Donor- oder π-Akzeptorcharakter (Ligandenstärke)** (s. Abschn. 3.9.8).

σ-Donoren und

starke π-Donoren    schwache π-Donoren

I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

**schwache Liganden**

reine σ-Donoren

H<sub>2</sub>O, NCS<sup>-</sup>, NCCH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, en

σ-Donoren und

schwache π-Akzeptoren

starke π-Akzeptoren

bipy, phen, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub>

CO, NO<sup>+</sup>

**starke Liganden**

– **Räumlicher Bau.**

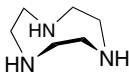
**Beispiele:**

Tripodliganden

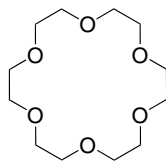
Kronenether

Kryptanden  
(krypta = Gruft)

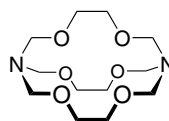
Calix[n]arene  
(calix = Kelch)



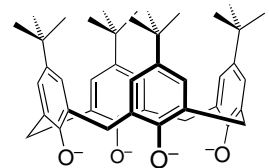
1,4,7-Triaza-  
cyclononan,  
9aneN<sub>3</sub>



18-Krone-6

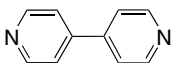


2,2,2-crypt oder  
cryptand 222

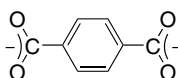


p-tert-Butylcalix[4]aren

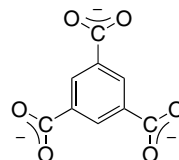
Brückenliganden (s. Abschn. 3.17)



4,4'-Bipyridin,  
4,4'-bipy



Benzol-1,4-dicarboxylato,  
terephthalato, bdc<sup>2-</sup>



Benzol-1,3,5-  
tricarboxylato,  
btc<sup>3-</sup>

### 3.5 Oxidationszahl und Valenzelektronenzahl des Metallatoms in Komplexverbindungen

Die *formale Oxidationszahl* eines Metallatoms in einem Komplex  $[MX_aL_b]^c$  ist die Ladung, die das Metallatom bei ionogener Anbindung der  $aX$ -Liganden hätte. Die  $M-X$ -Bindungen werden gedanklich in  $M^+$  und  $X^-$  zerlegt. Die Gesamtladung  $c$  eines Komplexions muss berücksichtigt werden.

$$\text{Oxidationszahl} = \frac{\text{Zahl der X-Liganden} + \text{Gesamtladung}}{a} \quad c$$

**Beispiele:**

$\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]$	$\text{Na}^+[\text{Pt } X_2 \text{ L } X]^-$	$+2 = 3 + (-1)$
$[\text{WCl}_3\text{N}]$	$[\text{W } X_3 \text{ X}_3]$	$+6 = 6 + 0$
$[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{OSiMe}_3)]$	$[\text{Re } (X_2)_3 \text{ X}]$	$+7 = 7 + 0$
$[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{ox})]^+$	$[\text{Cr } (\text{L}_2)_2 \text{ X}_2]^+$	$+3 = 2 + 1$

Der Oxidationszahl des Metallatoms kann seine *formale Valenzelektronenzahl* zugeordnet werden. Dies ist die Elektronenzahl, die im freien Metallion mit der zugehörigen Oxidationszahl vorhanden wäre.

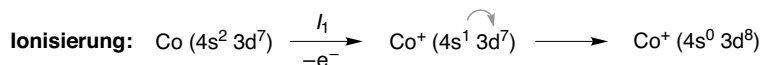
bei Übergangsmetallen:

$$\text{Metall-Valenzelektronenzahl} = \text{Gruppennummer} - \text{Oxidationszahl}$$

**Beispiele:**

$\text{Ti}^{4+}$	$0 = 4 - 4$	$\text{Cr}^{2+}$	$4 = 6 - 2$
$\text{Co}^{3+}$	$6 = 9 - 3$	$\text{Ni}^{2+}$	$8 = 10 - 2$

Für die *Atome* der d-Elemente (Übergangsmetalle) sind die Elektronenkonfigurationen in der Regel  $ns^2 (n-1)d^x$ . Bei der Elektronenbesetzung in der  $n$ -ten Periode liegen die  $ns$ -Orbitale zunächst energetisch niedriger als die  $(n-1)d$ -Orbitale und werden daher vor diesen besetzt. Bei einer Ionisierung findet man allerdings, dass als erstes die  $ns$ -Elektronen entfernt werden.



Das  $4s$ -Orbital wird vor dem  $3d$ -Orbital ionisiert, weil die Orbitalenergie  $\varepsilon(3d) < \varepsilon(4s)$  ist, wenn beide Orbitale innerhalb derselben Elektronenkonfiguration zwischen Sc und Zn berechnet werden. Gleichzeitig bleibt im *Atom* das  $4s$ -Orbital bei der Konfiguration  $4s^2 3d^x$  besetzt, weil die Gesamtenergie  $E$  des Zustandes für die Elektronenkonfiguration  $4s^2 3d^x$  kleiner ist als die Gesamtenergie für die alternative Elektronenkonfiguration  $4s^1 3d^{x+1}$ :  $E(4s^2 3d^x) < E(4s^1 3d^{x+1})$ . Der Grundzustand hat mit Ausnahme von Cr und Cu eine  $4s^2$ -Besetzung. Bei Cr ( $4s^1 3d^5$ ) und Cu ( $4s^1 3d^{10}$ ) wird durch den Elektronenübergang eine energetisch günstigere halb- und vollbesetzte d-Schale ( $d^5$  und  $d^{10}$ ) erreicht.

Bei Oxidation des Metallatoms oder Metall  $\rightarrow$  Ligand-Elektronentransfer in einem Komplex führt die Kontraktion der Elektronenhülle zu einer starken Stabilisie-

rung der d-Orbitale und damit zu einer starken Erhöhung der  $ns-(n-1)d$ -Orbital-energie­differenz [ $\varepsilon((n-1)d) \ll \varepsilon(ns)$ ]. Daher werden die  $ns$ -Elektronen zuerst ionisiert und für  $M^+$ -Ionen oder  $M$ -Atome in Komplexen wird die Leerung des  $ns$ -Orbitals und die alleinige Besetzung von  $(n-1)d$  günstiger.

**Die Valenzelektronen eines Übergangsmetallions oder eines neutralen Übergangsmetallatoms in einem Komplex besetzen *formal* nur die d-Orbitale.**

**Beispiele:**  $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$   $\text{Cr}^0$ -Valenzelektronenkonfiguration:  $d^6$   
 $\text{Fe}^0(\text{CO})_5$   $\text{Fe}^0$ -Valenzelektronenkonfiguration:  $d^8$   
 $[\text{Ni}^0(\text{PF}_3)_4]$   $\text{Ni}^0$ -Valenzelektronenkonfiguration:  $d^{10}$

Oxidationszahl und die daraus abgeleitete Valenzelektronenzahl sind formale Rechengrößen und in kovalenten Komplexen nur Näherungen für die reale Ladung und verbliebene Elektronenzahl am Metallatom (s. Abschn. 3.10.3, Elektroneutralität). Oxidationszahl und Valenzelektronenzahl erlauben aber sehr weitgehende Vorhersagen und Interpretationen der Koordinationspolyeder (Abschn. 3.7) und zusammen mit dem Ligandenfeld Aussagen zur optischen (UV/Vis-)Spektroskopie und zum Magnetismus (Abschn. 3.9) der Komplexe.

### 3.6 Gesamt-Valenzelektronenzahl in Komplexen

Die Gesamt-Valenzelektronenzahl eines Komplexes ergibt sich aus der Valenzelektronenzahl des Metallatoms und den Elektronen, die die Liganden beisteuern:

**Kovalentes Modell** der Elektronenbilanz:

Gesamt-Valenzelektronenzahl Komplex	=	Valenzelektronenzahl ( <i>Gruppennummer</i> )	+	Zahl der X-Liganden	+	$2 \times$ Zahl der L-Liganden	-	Ladung
$[\text{M X}_a \text{L}_b]^c$		neutrales Metallatom		$a$		$2b$		$c$

Die Gesamt-Valenzelektronenzahl ist vor allem für die Interpretation der Stabilität und Reaktivität bei Übergangsmetallkomplexen von Bedeutung (18-Elektronenregel, Abschn. 3.10.3). Die vorstehende Gleichung bezieht sich auf die Elektronenbilanz nach dem so genannten kovalenten Modell, in dem Metallatom und X-Liganden als neutrale Teilchen gerechnet werden. Die *Gruppennummer des 18er-Periodensystems* ist die Valenzelektronenzahl des neutralen Übergangsmetallatoms. In einem alternativen ionischen Modell können Metallatom und X-Liganden auch als Ionen betrachtet werden, mit  $X^-$  als  $2e^-$ -Donorligand.

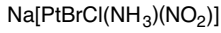
**ionisches Modell** der Elektronenbilanz:

Gesamt-Valenzelektronenzahl Komplex	=	Valenzelektronenzahl Metallion	+	$2 \times$ Zahl der X-Liganden	+	$2 \times$ Zahl der L-Liganden
$[\text{M}^{(a+c)+} (\text{X}^-)_a \text{L}_b]^c$				$2a$		$2b$

Kovalentes und ionisches Modelle führen zum selben Ergebnis (wenn sie nicht ver-  
sehenhlich, z. B. bezüglich  $M^0$  und  $X^-$ , vermischt werden).

**Beispiele:**

Elektronenbilanz:



kovalentes Modell

$Na^+ [Pt X_2 L X]^-$	
Pt <sup>0</sup>	10e
3X	3e
L	2e
Ladung -1	<u>1e</u>
	16e

ionisches Modell

$Na^+[Pt^{2+}(X^-)_3L]^-$	
Pt <sup>2+</sup>	8e
3X <sup>-</sup>	6e
L	<u>2e</u>
	16e

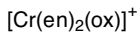


$[W X_3 X_3]$

W <sup>0</sup>	6e
6X	<u>6e</u>
	12e

$[W^{6+}(X^-)_3X_3^{3-}]$

W <sup>6+</sup>	0e
3X <sup>-</sup>	6e
X <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	<u>6e</u>
	12e

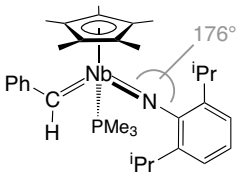


$[Cr(L_2)_2 X_2]^+$

Cr <sup>0</sup>	6e
2X	2e
4L	8e
Ladung +1	<u>-1e</u>
	15e

$[Cr^{3+}(L_2)_2 X_2^{2-}]^+$

Cr <sup>3+</sup>	3e
X <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4e
4L	<u>8e</u>
	15e



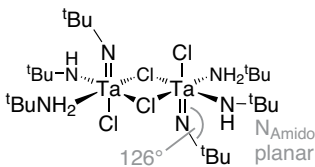
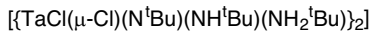
$[Nb X_2 L_2 X LX_2 L]$

Nb <sup>0</sup>	5e
= CHPh	2e
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	5e
← N-Ar	4e
PMe <sub>3</sub>	<u>2e</u>
	18e

$[Nb^{5+}(X_2^-) L_2 X^- (LX_2^-) L]$

Nb <sup>5+</sup>	0e
CHPh <sup>2-</sup>	4e
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> <sup>-</sup>	6e
← N-Ar <sup>2-</sup>	6e
PMe <sub>3</sub>	<u>2e</u>
	18e

pro Tantalatom:



$[Ta 2X(\mu-L) X_2 LX L]$

Ta <sup>0</sup>	5e
Cl+(μ-)Cl	2e
μ-Cl →	2e
= NR	2e
←-NR <sub>2</sub>	3e
NR <sub>3</sub>	<u>2e</u>
	16e

$[Ta^{5+} 2X^-(\mu-L) (X_2^-) LX^- L]$

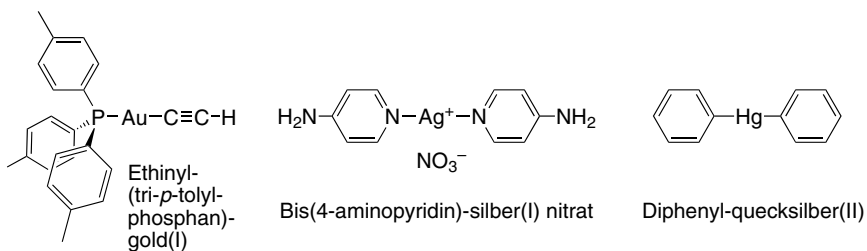
Ta <sup>5+</sup>	0e
Cl <sup>-</sup> +(μ-)Cl <sup>-</sup>	4e
μ-Cl →	2e
NR <sup>2-</sup>	4e
←-NR <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4e
NR <sub>3</sub>	<u>2e</u>
	16e

### 3.7 Koordinationszahl und -polyeder von Komplexverbindungen

Wichtige Strukturmerkmale von Komplexen sind die Koordinationszahl und das Koordinationspolyeder. Beide sind eng miteinander verknüpft. Die **Koordinationszahl** ist die Zahl der an das Metallatom gebundenen Donoratome der Liganden. Bei C-gebundenen Liganden wird *meist* die Zahl der Elektronenpaare für die Metall—Ligand-Bindungen gezählt. Das entspricht der Summation der L- und X-Zahl des Liganden.  $\eta^3$ -Allyl (LX) besetzt also zwei,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (L<sub>2</sub>X) und  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (L<sub>3</sub>) besetzen drei Koordinationsstellen. Das **Koordinationspolyeder** ist die geometrische Figur, die die Donoratome um das Zentralatom bilden. Die geometrischen Körper Tetraeder, Hexaeder (Würfel), Oktaeder, trigonales/pentagonales Dodekaeder und Ikosaeder sind nach der Zahl der *Flächen* („-eder“, 4, 6, 8, 12/12, 20) und *nicht* nach der Zahl der Ecken (4, 8, 6, 8/20, 12) benannt. **Die niedrigste Koordinationszahl in Übergangsmetallkomplexen ist zwei, die höchste neun. Koordinationszahlen bis 12 treten in Lanthanoid und Actinoidkomplexen auf. Die wichtigste Koordinationszahl ist sechs, mit Abstand gefolgt von vier.** Die Koordinationszahl wächst tendenziell mit der Größe des Metall(ionen)radius und abnehmender Größe der Liganden. Vergleiche dazu die sehr ähnliche Beziehung der Koordinationszahl von Ionen zu deren Radienverhältnis in Festkörperstrukturen (Abschn. 2.2.1).

Die Koordinationszahlen zwei und drei gelten als selten. Man kennt aber mittlerweile jeweils mehrere Tausend Beispiele für derartige Strukturen. Unter Vernachlässigung längerer Kontakte werden die Strukturen dabei häufig idealisiert interpretiert. **Koordinationszahl 2:** Die meisten Strukturen enthalten das **d<sup>10</sup>-Ion** Au<sup>+</sup>, gefolgt von den d<sup>10</sup>-Ionen Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> und Cu<sup>+</sup>. Einige wenige Strukturen wurden auch für die d<sup>10</sup>-Ionen und -Atome Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup>, Pt<sup>0</sup> und für Metallatome mit anderen Elektronenkonfigurationen beschrieben. Die Komplexe sind weitgehend **linear** gebaut.

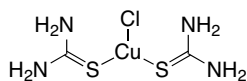
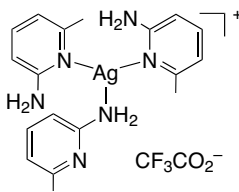
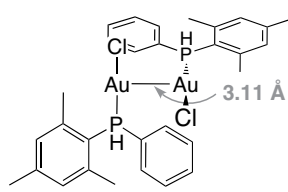
#### Typische Beispiele:



**Koordinationszahl 3:** Die meisten Strukturen enthalten das **d<sup>10</sup>-Ion** Cu<sup>+</sup>, gefolgt von Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> und bereits weniger häufig Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> u. a. Die Geometrie um das Metallatom reicht von trigonal-planar über pyramidal bis T-förmig.



## Typische Beispiele:

Chlorido-bis(thioharnstoff- $\kappa$ S)-kupfer(I)Bis(2-amino-6-methylpyridin- $\kappa$ M)-(2-amino- $\kappa$ N'-6-methylpyridin)-silber(I) trifluoracetat

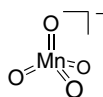
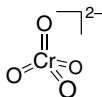
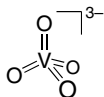
Bis(chlorido-(mesityl(phenyl)phosphan)-gold(I))

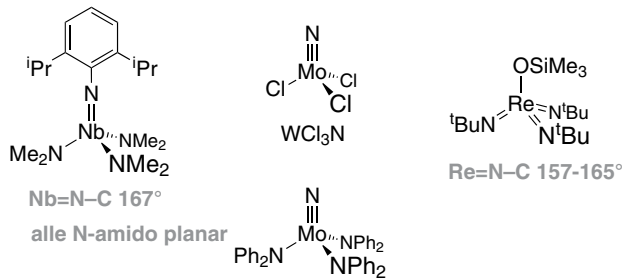
Allgemein gilt für die im Periodensystem rechts stehenden d-elektronenreichen Metalle, dass sie niedrige Koordinationszahlen wie zwei oder drei aufweisen. **Koordinationszahlen kleiner als vier werden außerdem durch große, sterisch anspruchsvolle Liganden begünstigt.** Die Anbindung weiterer Liganden wird durch abstoßende, repulsive Wechselwirkungen verhindert. Die sterische Abschirmung durch Liganden mit voluminösen Substituenten führt weiterhin zu einer kinetischen Stabilisierung von koordinativ ungesättigten Metallatomen.

Die **Koordinationszahl 4** ist eine der wichtigeren Koordinationszahlen. Die beiden möglichen symmetrischen Koordinationspolyeder sind das Tetraeder und das Quadrat. Das **Tetraeder** findet man allgemein bei der Kombination von großen Liganden und kleinen Metallatomen und **elektronisch kontrolliert** bei Metallatomen mit einer **d<sup>0</sup>- oder d<sup>10</sup>-Valenzelektronenkonfiguration** (Abb. 3.1).

		Gruppe									
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Koordinationszahl 4 Tetraeder	M:	<b>Ti<sup>4+</sup></b>	V: (3+) 4+, 5+	Cr: 4+, 5+ <b>6+</b>	Mn: (2+), 5+ 6+, 7+	(Fe <sup>2+</sup> ) (Fe <sup>3+</sup> )	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>0</sup> Ni <sup>+</sup>	<b>Cu<sup>+</sup></b> Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
		Zr <sup>4+</sup>		<b>Mo<sup>6+</sup></b>	<b>Tc<sup>7+</sup></b>	<b>Ru<sup>8+</sup></b> Ru <sup>7+</sup>		Pd <sup>0</sup>	<b>Ag<sup>+</sup></b>		
				<b>W<sup>6+</sup></b>	<b>Re<sup>7+</sup></b>	Os: 6+, 7+ <b>8+</b>		<b>Pt<sup>0</sup></b>		<b>Hg<sup>2+</sup></b>	

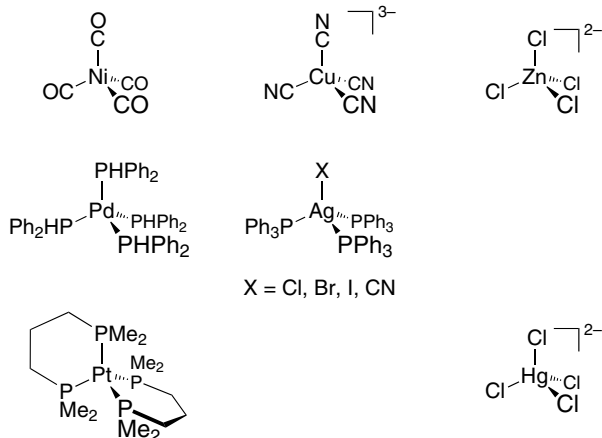
**Abb. 3.1:** Metall-Oxidationsstufen mit tetraedrischen Koordinationspolyedern. d<sup>0</sup>- und d<sup>10</sup>-konfigurierte Metallatome sind durch Fettdruck hervorgehoben. Für viele der aufgeführten Ionen findet man auch oktaedrische Komplexe (vgl. Abb. 3.4) und für die d<sup>10</sup>-Metalle auch Komplexe mit niedrigerer Koordinationszahl (s. o.).

Beispiele: d<sup>0</sup>-Metallatome



Für die Stabilisierung der bei den  $d^0$ -Metallatomen auftretenden formal hohen Oxidationsstufen +4 bis +8 sind gute Donorliganden wie Chlorido ( $-\text{Cl}$ ), Oxido ( $=\text{O}$ ), Nitrido ( $\equiv\text{N}$ ), Imido ( $=\text{NR}$ ) oder Amido ( $-\text{NR}_2$ , N planar) **notwendig** (s. Abschn. 3.10.3).

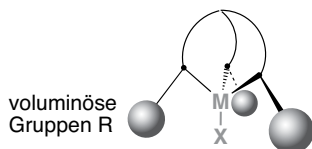
**Beispiele:**  $d^{10}$ -Metallatome



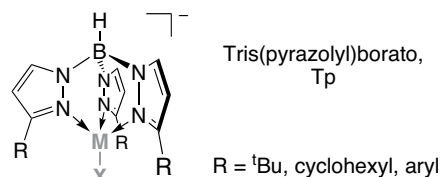
Die neutralen  $d^{10}$ -Metallatome  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Pd}^0$  und  $\text{Pt}^0$  werden gut durch größere Phosphanliganden stabilisiert,  $\text{Ni}^0$  auch durch CO.

Eine tetraedrische Geometrie kann auch durch sterisch anspruchsvolle Tripodliganden erzwungen werden („sterische Kontrolle“):

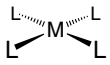
Prinzip:



Beispiel:

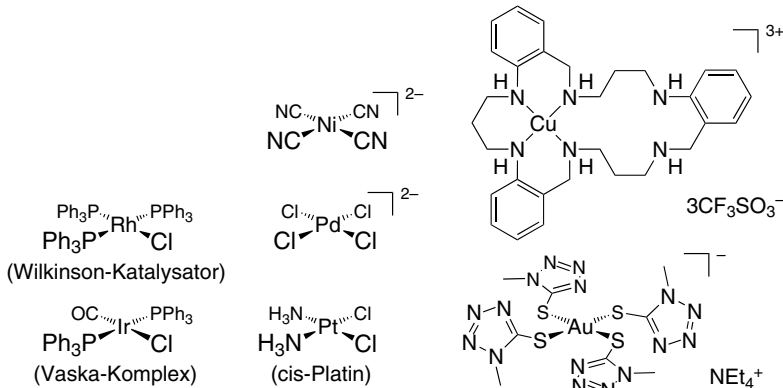


**Quadratisch-planare** Komplexe findet man häufig bei den  **$d^8$ -Ionen**  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (mit starken Liganden),  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Au}^{3+}$  (Abb. 3.2).

		Gruppe									
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Koordinationszahl 4 Quadrat								Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> Cu <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
	M:						Rh <sup>+</sup>	Pd <sup>+</sup> Pd <sup>2+</sup>	Ag <sup>2+</sup> Ag <sup>3+</sup>		
(Symmetrie: D <sub>4h</sub> )							Ir <sup>+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>2+</sup> Au <sup>3+</sup>		

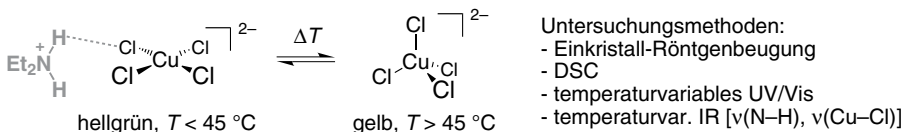
**Abb. 3.2:** Metallionen mit quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie. Bei d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration Hervorhebung durch Fettdruck. Für die Ionen Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>3+</sup> findet man in ähnlicher Häufigkeit auch oktaedrische Komplexe (vgl. Abb. 3.4).

**Beispiele:** d<sup>8</sup>-Metallionen



Quadratisch-planare Komplexe sind vielfach als Katalysatoren relevant (Abschn. 4.4).

Die Verbindung Bis(diethylammonium)-tetrachloridocuprat(II), [Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] ist ein Beispiel für eine reversible Umwandlung zwischen (verzerrt) quadratisch-planarer und (verzerrt) tetraedrischer Koordination im Festkörper, gekoppelt mit Thermochromie (Farbänderung mit der Temperatur).

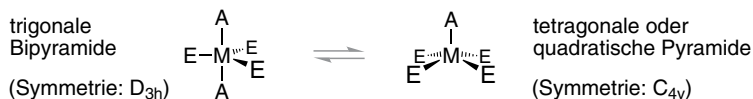


Ligand...Ligand-Abstoßung begünstigt die tetraedrische Geometrie. Kristallfeldstabilisierungsenergie (s. Abschn. 3.9.3) fördert die quadratisch-planare Anordnung. In [Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] tragen bei Raumtemperatur NH...Cl-Wasserstoffbrücken ent-

scheidend zur Stabilisierung der planaren  $\text{CuCl}_4$ -Anordnung im Festkörper bei. In der Hochtemperaturphase verlängern sich die H-Bindungen, begleitet von einer Entropiezunahme durch Fehlordnung des  $\text{Et}_2\text{NH}_2$ -Ions.

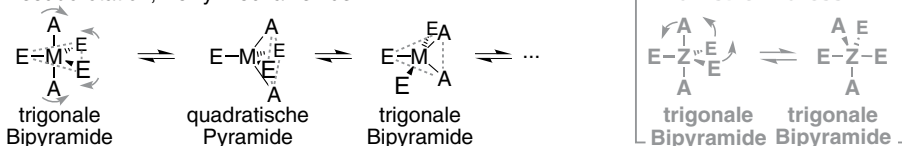
Generell gilt die tetraedrische Koordination in Komplexen als starr. Bei vier unterschiedlichen Liganden können deshalb Stereoisomere isoliert werden (Abschn. 3.8). Die Energie zur Umwandlung in einen planaren Übergangszustand für den Platztausch der Liganden ist aufgrund der Ligandenabstoßung zu hoch.

Die **Koordinationszahl 5** ist weniger häufig als vier oder sechs, aber doch bedeutend. Für die geometrische Anordnung gibt es den Grenzfall der **trigonalen Bipyramide** und der tetragonalen oder **quadratischen Pyramide**.



Beide sind Grenzstrukturen mit fast gleicher Energie – die trigonale Bipyramide ist geringfügig stabiler –, die sich über eine Pseudorotation (Berry-Mechanismus) in Lösung rasch ineinander umwandeln können (Abb. 3.3). Jede der drei äquatorialen Positionen E der trigonalen Bipyramide kann die apikale Position A der quadratischen Pyramide einnehmen. Wiederholung des Umwandlungsprozesses vertauscht alle axialen (A) und äquatorialen (E) Liganden der trigonalen Bipyramide.

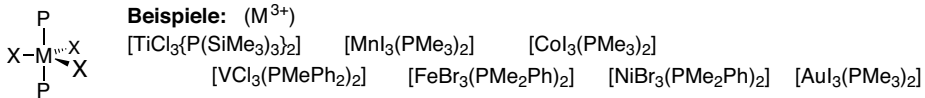
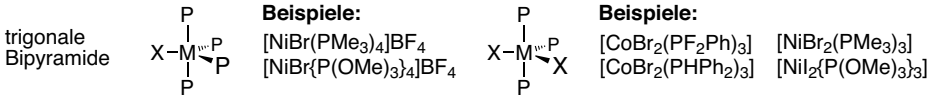
Pseudorotation, Berry-Mechanismus:



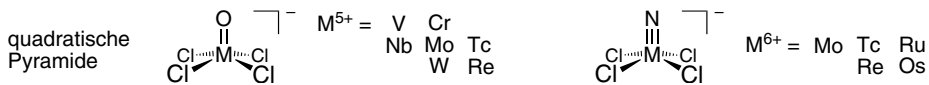
**Abb. 3.3:** Darstellung der Umwandlung trigonale Bipyramide – quadratische Pyramide – trigonale Bipyramide (Pseudorotation, Berry-Mechanismus), die zu einem Platztausch von äquatorialen (E) und axialen (A) Liganden in der trigonal-bipyramidalen Struktur führt. Eine mechanistische Alternative zur Pseudorotation wären Turnstile- (engl. für Drehkreuz-) Prozesse, die ebenfalls in Platzwechselforgängen der Liganden bei der trigonalen Bipyramide (ohne quadratisch-pyramidale Zwischenstufe) resultieren. Theoretische Studien legen allerdings stets einen Berry-Mechanismus nahe.

Moleküle mit der Koordinationszahl fünf sind in Lösung in der Regel fluktuierend, d. h. zeigen schnelle intramolekulare Umwandlungen, sodass alle fünf Liganden z. B. auf der NMR-Zeitskala äquivalent erscheinen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  oder  $[\text{Fe}(\text{CN}^t\text{Bu})_5]$  zeigt nur ein Signal bis hinunter zu  $-170$  oder  $-80$  °C.  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen zeigen die Äquivalenz aller Liganden in  $[\text{M}(\text{PF}_3)_5]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) bis hinunter zu  $-160$  °C (in  $\text{CHClF}_2$ ).

Im Festkörper kann bei fünffach-koodinierten Komplexen mit unterschiedlichen Liganden eine Form bevorzugt werden. Die (höher) negativ geladenen Liganden haben dabei meistens einen größeren Platzbedarf. Für Halogenidokomplexe mit einzähnigen Phosphan- oder Phosphitliganden beobachtet man in der Regel die trigonale Bipyramide mit den Halogenidoliganden in den weniger gehinderten äquatorialen Positionen.

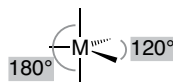


Für Monooxido- und -nitridokomplexe findet man häufig eine quadratische Pyramide mit dem höher geladenen Oxido- oder Nitridoliganden in der weniger gehinderten apikalen Position.

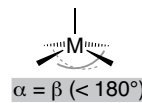


Zwischen den beiden Grenzformen gibt es in Festkörperstrukturen häufig fließende Übergänge, d. h. verzerrte fünffach-koodinierte Metallatome, deren Zuordnung zu oder Abweichung von den beiden Grenzfällen mithilfe des „Addison- $\tau$ “ oder „Winkel-Struktur-Parameters  $\tau$ “ unabhängig von der graphischen Darstellung berechnet werden kann.

$$\tau = \frac{(\alpha - \beta)}{60^\circ} \quad \alpha, \beta = \text{größte Winkel}, \quad \alpha > \beta$$



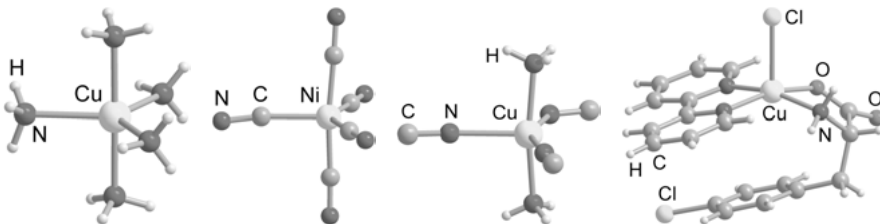
ideale trigonale Bipyramide:  $\tau = 1$



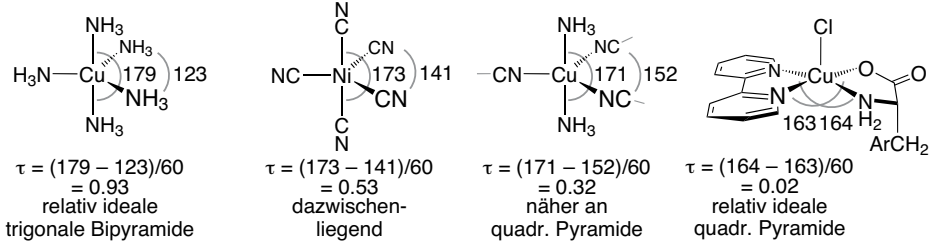
ideale quadratische Pyramide:  $\tau = 0$

**Beispiele:** Trigonale Bipyramide oder quadratische Pyramide?

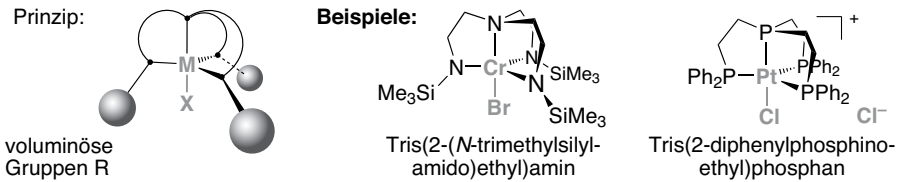
(Die Kugel-Stab-Darstellungen repräsentieren Atomanordnungen aus Kristallstrukturanalysen.)



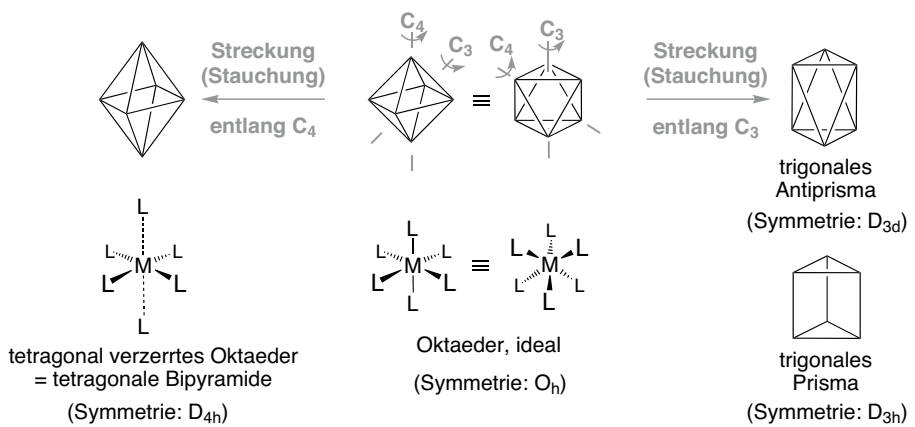
größte Winkel (°):



Eine Fünffachkoordination kann auch durch sterisch anspruchsvolle vierzählige Liganden erzwungen werden („sterische Kontrolle“):

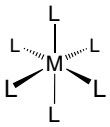


Die **Koordinationszahl 6** ist die wichtigste Koordinationszahl. Das **Oktaeder** in idealer oder tetragonal verzerrter Form ist das zugehörige dominierende Koordinationspolyeder (Abb. 3.4). Die oktaedrische Koordination erlaubt die Maximierung der Metall—Ligand-Bindungsenergie bei noch geringer Ligand···Ligand-Abstoßung. Eine Streckung zweier *trans*-Liganden entlang einer der  $C_4$ -Achsen des Oktaeders ist eine **tetragonale Verzerrung**, mit der tetragonalen oder quadratischen Bipyramide als geometrischer Form. Ein tetragonal verzerrter Oktaeder wird durch bestimmte d-Konfigurationen elektronisch bedingt (Jahn-Teller-Effekt, s. Abschn. 3.9.3) oder durch *trans*-Anordnung bei zwei oder mehr verschiedenen Liganden in  $[MA_4B_2]$ - oder  $[MA_4BC]$ -Komplexen (s. Abschn. 3.8).



Gruppe

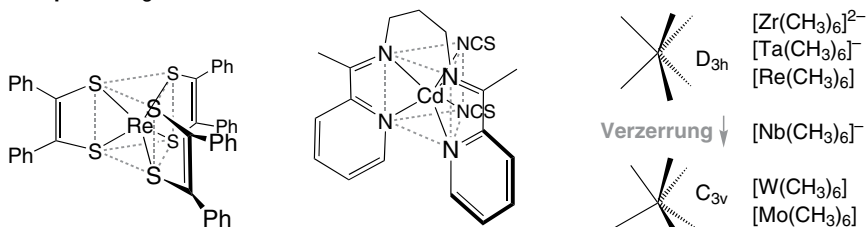
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Koordinationszahl 6 Oktaeder	Ti: <b>2+,3+</b> 4+	V: 3+ 4+,5+	Cr: (JT) <b>0,1+,2+</b> 3+,4+,5+	Mn: <b>1+,2+</b> 3+,4+	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> <b>Co<sup>3+</sup></b>	Ni <sup>2+</sup> Ni <sup>3+(JT)</sup>	Cu <sup>2+(JT)</sup> Cu <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
M:	Zr <sup>4+</sup>	Nb <sup>4+</sup>	Mo: <b>0,3+</b> (6+)	Tc: <b>3+,4+</b> 5+,6+	Ru <sup>2+</sup> Ru <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup> Rh <sup>4+</sup>	Pd <sup>4+</sup>		Cd <sup>2+</sup>
			W: <b>0,3+</b> 6+	Re: 1+,2+,3+ 4+,5+,6+	Os <sup>2+</sup> Os <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup> Ir <sup>4+</sup>	Pt <sup>4+</sup>		



**Abb. 3.4:** Metallionen mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie. Durch Fettdruck hervorgehoben sind diejenigen Ionen, für die die Koordinationszahl sechs und das oktaedrische Koordinationspolyeder fast ausschließlich gefunden wird. Der Zusatz JT bei den Ionen Cr<sup>2+</sup> (d<sup>4</sup>-high-spin), Ni<sup>3+</sup> (d<sup>7</sup>-low-spin) und Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>) soll andeuten, dass hier aus elektronischen Gründen stets (Jahn-Teller-)verzerrte, tetragonal-bipyramidale Strukturen gefunden werden (s. Jahn-Teller-Effekt in Abschn. 3.9.3).

Das trigonale Antiprisma ist eine trigonale Verzerrung des Oktaeders, d. h. die Metall—Ligand-Abstände werden entlang einer der dreizähligen Achsen gestreckt. Das trigonale Antiprisma und das trigonale Prisma werden bei Molekülkomplexen selten gefunden. Stauchungen werden bei der tetragonalen und trigonalen Verzerrung aufgrund der dann zunehmenden Liganden-Abstoßungen nicht beobachtet.

#### Beispiele: Trigonaies Prisma



Zur Theorie der nicht-oktaedrischen [M(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]-Strukturen s. Abschn. 3.9.1.

Generell gilt die oktaedrische Koordination in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorkomplexen als starr. Die Energiebarriere für den Platztausch von Liganden mittels eines trigonalprismatischen Übergangszustandes ist hoch. **Bei unterschiedlichen Liganden können deshalb Stereoisomere (cis, trans, fac, mer,  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ) isoliert werden** (Abschn. 3.8).

Die **Koordinationszahl 7** ist wieder seltener. Symmetrische Koordinationspolyeder mit ähnlichen Stabilitäten sind die pentagonale Bipyramide, das überkappte Oktaeder (siebenter Ligand über einer Fläche) und das überkappte trigonale Prisma (siebenter Ligand über einer Rechteckfläche).



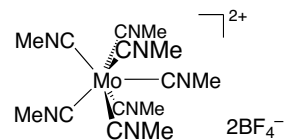
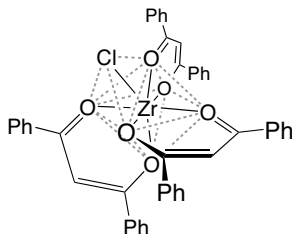
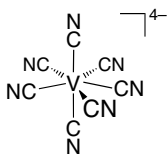
pentagonale Bipyramide



überkappedes Oktaeder

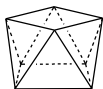
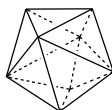
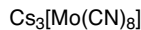
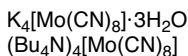
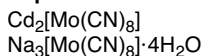


überkappedes trigonales Prisma

**Beispiele:**

In Lösung zeigen NMR-Spektren für Komplexe mit sieben identischen einzähnigen Liganden fluktuierendes Verhalten.

Die Bedeutung der **Koordinationszahl 8** ist in den letzten Jahren stark gewachsen, bedingt durch zunehmende Untersuchungen der Koordinationschemie der Lanthanoide und Actinoide, bei deren großen Metallionen diese und höhere Koordinationszahlen möglich werden. Symmetrische Koordinationspolyeder für Molekülkomplexe sind das (etwas stabilere) quadratische Antiprisma, das (*trigonale\**) Dodekaeder und das zweifach-überkappede trigonale Prisma. (\*Aus Fünfecken lässt sich ein *pentagonales* Dodekaeder/„Zwölfflächner“ mit 20 Ecken aufbauen, s. Bsp. in Abschn. 3.15). Der Würfel ist als Koordinationspolyeder bei molekularen Komplexen sehr selten.

quadratisches Antiprisma  
(Symmetrie:  $D_{4d}$ )trigonales  
Dodekaeder  
(Symmetrie:  $C_{2v}$ )zweifach überkappedes  
trigonales Prisma  
(Symmetrie:  $C_{2v}$ )Würfel  
(Symmetrie:  $O_h$ )**Beispiele:**

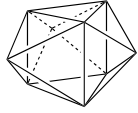
in molekularen Komplexen sehr selten

Die Geometrie der  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ -Anionen ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ) hängt im Festkörper stark vom Kation und damit verbundenen Kristallpackungseffekten ab. In Lösung belegen temperaturvariable  $^{95}\text{Mo}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Linienbreiten-Untersuchungen für  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  eine dodekaedrische Struktur.

Für die **Koordinationszahl 9 und höher** wird die Zahl der bekannten Strukturen bei den d-Metallen immer kleiner. Erst bei den Komplexverbindungen der Lanthanoide und Actinoide werden solche Koordinationszahlen sehr häufig ausgebildet (s. Abschn. 3.10.4). Als reguläres Koordinationspolyeder kennt man das drei-

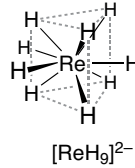


fach überkappte trigonale Prisma z. B. in  $K_2[ReH_9]$  (ein Ligand über jeder Rechteckfläche).



dreifach überkapptes trigonales Prisma

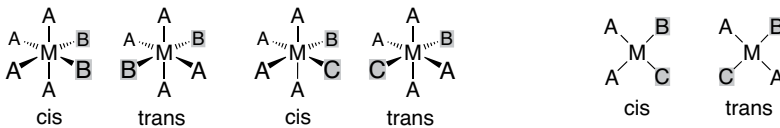
Beispiel:



### 3.8 Isomerie bei Komplexverbindungen

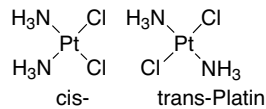
Isomere sind Verbindungen, die bei gleicher Summenformel unterschiedliche Atomanordnungen (Strukturen) aufweisen. In der Koordinationschemie sind **geometrische Isomere, optische Isomere und Bindungsisomere von Bedeutung**.

Die **geometrische Isomerie** beinhaltet die **cis-/trans-Isomerie** bei oktaedrischen  $MA_4B_2$ - oder  $MA_4BC$ - und (quadratisch-)planaren  $MA_2B_2$ - oder  $MA_2BC$ -Komplexen.



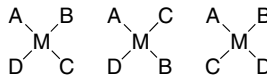
Isomeren-Unterscheidung mit  
 – Einkristall-Röntgenstruktur  
 – Dipolmoment  
 – UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (s. Abschn. 3.9.4)

Beispiel:

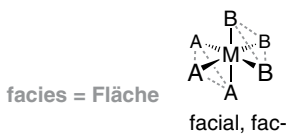


⇒ unterschiedliche zytostatische Aktivität  
 als Antitumormittel: hoch      niedrig  
 (s. Abschn. 3.16)

Bei vier verschiedenen Liganden in einem planaren Komplex MABCD gibt es drei Stereoisomere.

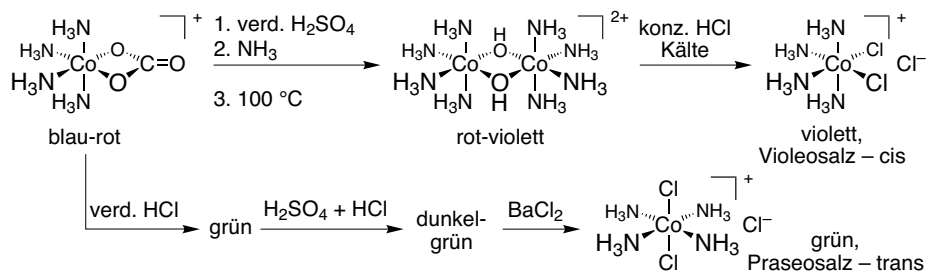


Bei oktaedrischen  $MA_3B_3$ -Komplexen sind **faciale** und **meridionale** Ligandenanordnungen möglich.



Die Schwingungsspektroskopie erlaubt gegebenenfalls über die unterschiedliche Anzahl der IR- und Raman-aktiven Normalschwingungen für die verschiedenen symmetrischen isomeren  $MA_nB_{6-n}$ -Spezies ( $n = 2-4$ ) eine Zuordnung (s. Carbonylkomplexe in Abschn. 4.3.6).

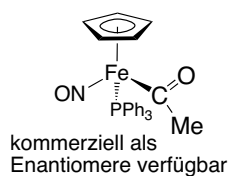
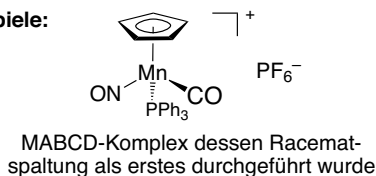
**Einfache Farbvergleiche können auch zu einer Zuordnung führen:** So wird aus dem blau-roten cis-Carbonatocobaltkomplex in einer Reaktionsfolge über den rot-violetten zweifach verbrückten cis-Dihydroxidokomplex das Violeo-Salz,  $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$  synthetisiert. In einer anderen Reaktionsfolge wird mit einem Farbwechsel über grüne Intermediate das grüne Praseo-Salz mit derselben Summenformel erhalten. Die andere Färbung des Praseo-Salzes gegenüber dem cis-Edukt weist auf einen Konfigurationswechsel zu trans hin. Damit deutet der während der Reaktionsfolge zum Violeo-Salz beibehaltene rot-violette Farbton einen Konfigurationserhalt an und ordnet dem Violeo-Salz die cis-Konfiguration zu (s. auch Abschn. 3.9.4).



Die **optische Isomerie** oder **Spiegelbildisomerie** hat allgemein zur **Voraussetzung**, dass ein Molekül **dissymmetrisch** oder **chiral** ist. Ein Molekül ist dissymmetrisch, wenn es keine Drehspiegelachse  $S_n$  besitzt, worin die Spiegelebenen  $\sigma = S_1$  und das Inversionszentrum  $i = S_2$  eingeschlossen sind. Ein asymmetrisches Molekül, also ohne Symmetrieelemente, wird nicht gefordert. Drehachsen  $C_n$  können vorliegen. Ist die Bedingung der Dissymmetrie erfüllt, so können zwei optische Antipoden oder Enantiomere vorliegen, die optisch aktiv sind, d. h. die Ebene des polarisierten Lichts um den gleichen Betrag, aber in die jeweils entgegengesetzte Richtung drehen. Die 1 : 1-Mischung der beiden Enantiomere ist das Racemat.

Metallkomplexe können ohne chirale organische Liganden optische Isomere bilden (metallzentrierte Chiralität). **Beim Tetraeder** ist dafür z. B. (wie in der organischen Chemie) die Koordination von vier unterschiedlichen Liganden notwendig.

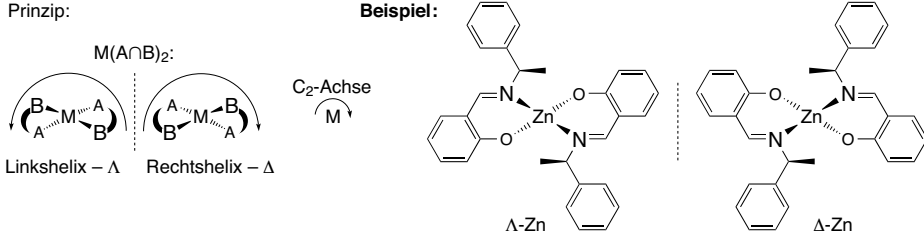
Beispiele:



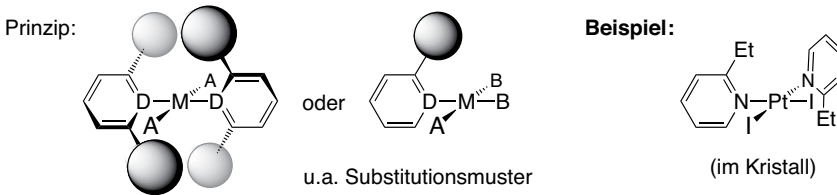
Der Cp-Ring wird hier als Ligand angesehen, der eine Koordinationsstelle besetzt.

**Vierfach-koordinierte nicht-planare Metallkomplexe** werden mit zwei unsymmetrischen  $A\cap B$ -Chelatliganden chiral, wenn der sterische Anspruch der Liganden

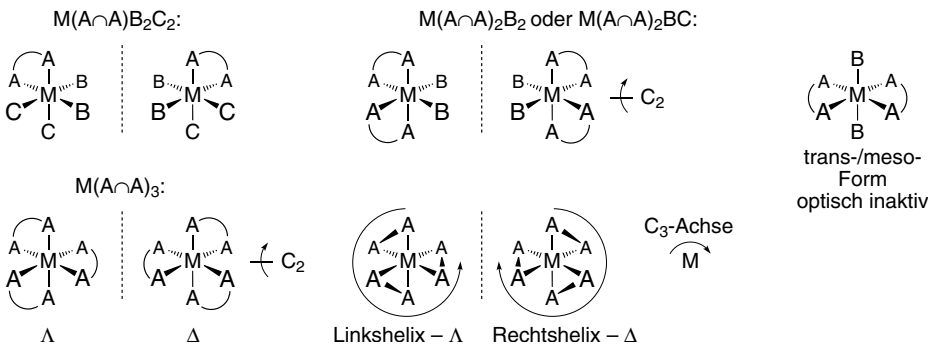
oder eine starre Metallkoordination einen planaren Übergangszustand verhindert. Die beiden Stereoisomere des  $C_2$ -symmetrischen  $M(A\cap B)_2$ -Komplexes werden in Anlehnung an die trigonalen oktaedrischen  $M(A\cap A)_3$ -Komplexe (s. u.) mit  $\Lambda$  und  $\Delta$  gekennzeichnet.



**Quadratisch-planare Komplexe** werden chiral, wenn voluminöse Gruppen in Liganden deren Rotation um die Metall-Donoratom-Bindung verhindern und damit keine  $S_n$ -Symmetrie mehr gegeben ist (– nur wenige gut charakterisierte Beispiele).

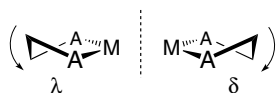


**Bei oktaedrischen Komplexen** findet man beobachtbare **optische Isomerie vor allem bei Anwesenheit von Chelatliganden**. Je nach Unterschiedlichkeit der übrigen Liganden können bereits bei einem Chelatring optische Isomere auftreten. Die nachfolgenden Darstellungen illustrieren die enantiomeren Formen für Komplexe mit einem bis drei Chelatliganden. Für den Komplex  $M(A\cap A)_2B_2$  mit zwei Chelatliganden ist die  $C_2$ -Achse angedeutet, für den trigonalen Tris-Chelatkomplex  $M(A\cap A)_3$  eine der drei  $C_2$ -Achsen. Zusätzlich liegt bei  $M(A\cap A)_3$  noch eine  $C_3$ -Achse vor. Der Bis-Chelatkomplex ist nur in der cis-Form optisch aktiv, die trans- oder meso-Form ist optisch inaktiv.



Die metallzentrierte Chiralität in den enantiomeren Konfigurationen wird durch die griechischen Buchstaben  $\Lambda$  und  $\Delta$  gekennzeichnet. Der Buchstabe  $\Lambda$  bezeichnet eine Linkshelix, der Buchstabe  $\Delta$  eine Rechtshelix, die die Chelatliganden in den Tris-Chelatkomplexen  $M(A\cap A)_3$  um die dreizählige Achse bilden. Aus den Orientierungen der Tris-Chelatkomplexe gehen entsprechend die chiralen Beziehungen für die Bis-Chelatkomplexe hervor, für die die gleiche  $\Lambda$ -,  $\Delta$ -Konvention gilt.

Weiterhin sind Konformationen, die ein fünfgliedriger Chelatring einnehmen kann, dissymmetrisch, und es können prinzipiell jeweils zwei Isomere ( $\lambda$  und  $\delta$ ) erhalten werden.

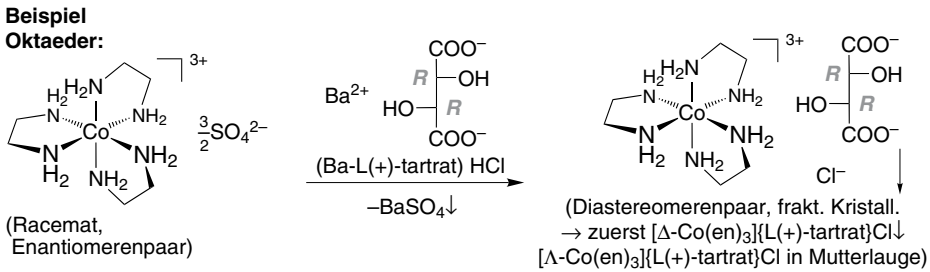
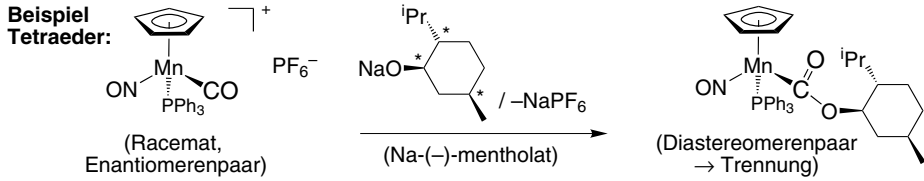


Mit dem Buchstaben  $\lambda$  wird wieder eine Links-, mit  $\delta$  wieder eine Rechtshelix bezeichnet. Als Bezugsachse dient die Gerade, die die beiden Donoratome des Chelatrings miteinander verbindet. Da es sich bei dieser Dissymmetrie in den Chelatringen um Konformationen handelt, werden zur Kennzeichnung Kleinbuchstaben verwendet.

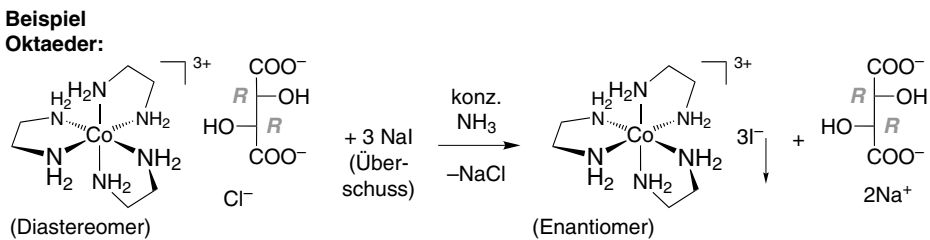
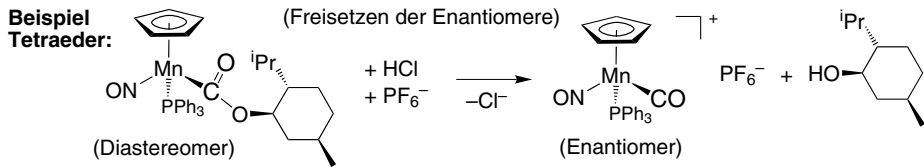
Bei unsubstituierten Chelatliganden wie Ethylendiamin ist die Energiebarriere zwischen den  $\lambda$ - und  $\delta$ -Konformeren sehr klein. Die beiden enantiomeren Konformationen können sich über einen planaren Übergangszustand ineinander umwandeln, vergleichbar den Umwandlungen in organischen Ringsystemen. Wenn zwei oder drei Chelatringe in einem Komplex vorhanden sind, werden bestimmte Konformationen als Ergebnis verminderter Abstoßungen stabilisiert. Auch bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Chelatliganden lassen sich Enantiomere nachweisen.

Bereits beim Liganden Propylen-1,2-diamin,  $H_2N-C(CH_3)H-CH_2-NH_2$  bewirkt die Methylgruppe, dass der Chelatring eine Konformation einnimmt, bei der sich der Methylsubstituent in einer äquatorialen Position befindet. In oktaedrischen Tris-Chelatkomplexen kann man aus der Dissymmetrie in den Chelatringen zusätzlich zur  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Konfiguration prinzipiell jeweils die Konformere  $\delta\delta\delta$ ,  $\delta\delta\lambda$ ,  $\delta\lambda\lambda$  und  $\lambda\lambda\lambda$  erwarten, also insgesamt acht verschiedene Isomere. Gewöhnlich werden aber weniger gefunden. Ist der Ligand wie etwa Propylen-1,2-diamin optisch aktiv, dann kann jedes Isomer noch in die *R*- und *S*-Form des Liganden differenziert werden. Die Dissymmetrie in Chelatringen tritt auch in planar-quadratischen und tetraedrischen Komplexen auf.

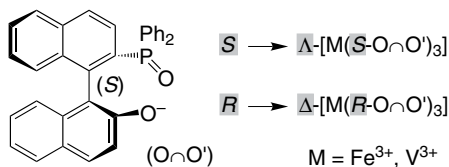
Für die Trennung des Racemats ist das Vorliegen kinetisch inerte Komplexe wichtig (s. Abschn. 3.10). Eine Racematspaltung gelingt mit intermediärer Einführung enantiomerenreiner Liganden oder Gegenionen und Trennung der dadurch erhaltenen Diastereomeren aufgrund ihrer Löslichkeitsunterschiede (fraktionierte Kristallisation oder chirale HPLC).



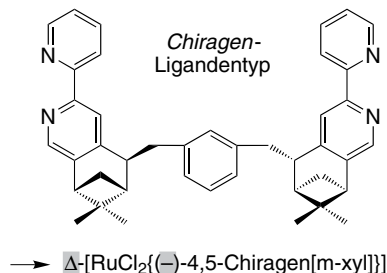
Die Abtrennung der optisch aktiven Hilfsgruppe vervollständigt die Racemattrennung.



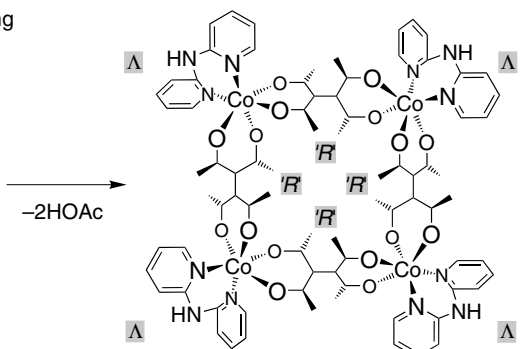
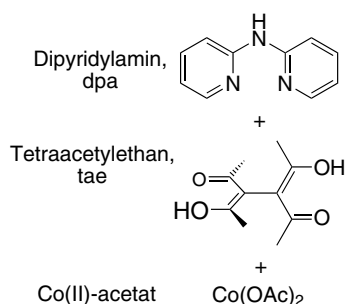
Für die gezielte, prädestinierte (d. h. ohne Racemattrennung) Darstellung der  $\Lambda$ - oder  $\Delta$ -Konfiguration in oktaedrischen Komplexen müssen in der Regel enantiomerenreine chirale Chelatliganden verwendet werden, mit hinreichenden determinierenden Wechselwirkungen zwischen den stereochemisch aktiven Gruppen (asymmetrische Verstärkung).

**Beispiele:**

2-Diphenylphosphinoyl-  
1,1'-binaphthalen-2'-olato



Eine spontane Racematspaltung kann manchmal bei der Kristallisation beobachtet werden. Die enantiomeren Konfigurationen finden sich dann nach Kristallen getrennt. Die Kristalle, die von der äußeren Form her enantiomorph zueinander sein können, bilden ein racemisches Konglomerat (vgl. die Entdeckung der Chiralität durch Pasteur bei der Kristallisation von Weinsäure und Tartratsalzen). Ursache sind supramolekulare (H-Brücken-, Aren...Aren-)Wechselwirkungen, die eine homochirale Anordnung der gleichen Enantiomere in der Kristallpackung bedingen.

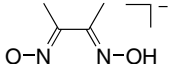
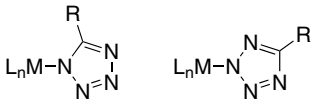
**Beispiele:** Spontane Racematspaltung

homochirale Quadrate  $[(\Lambda\text{-Co})_4(\text{R}'\text{-}\mu\text{-tae})_4(\text{dpa})_4]$   
oder  $[(\Delta\text{-Co})_4(\text{S}'\text{-}\mu\text{-tae})_4(\text{dpa})_4]$  in jeweiligen Kristallen

Die metallzentrierte Chiralität in Komplexen kann durch die Drehung der Ebene des polarisierten Lichts und insbesondere durch chiroptische spektroskopische Methoden wie der anomalen optischen Rotationsdispersion (ORD) und mit dem elektronischen oder Schwingungs-(Vibrations-)Circulardichroismus (ECD, VCD) untersucht werden (Abschn. 3.19).

**Bindungsisomerie** bezeichnet bei ansonsten identischer Komplexzusammensetzung eine unterschiedliche Metall-Koordination von Liganden, die über mehrere Donoratome verfügen. Vielfältige Beispiele kennt man für ambidente Liganden wie Nitrito,  $\text{NO}_2^-$  und Thiocyanato,  $\text{NCS}^-$ .

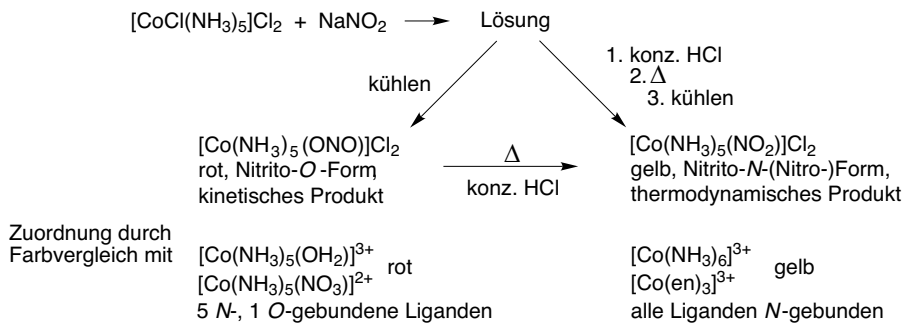
Tab. 3.3: Beispiele für Bindungsisomere.

<b>M—NO<sub>2</sub> und M—ONO<sup>a)</sup></b>	<b>M—CN und M—NC<sup>a)</sup></b>
<p>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> und [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(ONO)]<sup>2+</sup> (Gegenion z. B. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)(ONO)]<sup>+</sup> und [Co(en)<sub>2</sub>(ONO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)(ONO)]<sup>+</sup> und [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(ONO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> trans-[Co(en)<sub>2</sub>(NCS)(NO<sub>2</sub>)]X und -[Co(en)<sub>2</sub>(NCS)(ONO)]X, X = I, ClO<sub>4</sub> cis/trans-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)X]<sup>n+</sup> und -[Co(en)<sub>2</sub>(ONO)X]<sup>n+</sup>, X = NH<sub>3</sub>, NCS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup></p>	<p>trans-[Co(CN)(dimethylglyoximato)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] und -[Co(NC)(dimethylglyoximato)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] dimethylglyoximato = diacetyldioximato =    cis-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pd [(μ-NC)-trans-Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und cis-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pd [(μ-CN)-trans-Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> K<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>[Cr<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>] und Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>[Mn<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> mit M<sup>II</sup>—CN—M<sup>III</sup> und M<sup>II</sup>—NC—M<sup>III</sup></p>
<b>M—NCO und M—OCN<sup>a)</sup></b>	<b>M—tetrazolato-N1 und -N2</b>
<p>[Rh(NCO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [Rh(OCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]</p>	<p>   L<sub>n</sub>M = Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>3+</sup>, R = Me, Ph und substituiertes Phenyl</p>
<b>M—NCS und M—SCN</b>	
<p>[Pd(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] und [Pd(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] [Pd(bipy)(NCS)<sub>2</sub>] und [Pd(bipy)(SCN)<sub>2</sub>] [Pd(Et<sub>4</sub>dien)(NCS)]PF<sub>6</sub> und [Pd(Et<sub>4</sub>dien)(SCN)]PF<sub>6</sub></p>	<p>[Co(CN)<sub>5</sub>(SCN)]<sup>3-</sup> und [Co(CN)<sub>5</sub>(NCS)]<sup>3-</sup> [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(SCN)] und [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(NCS)] [Fe(CN)<sub>5</sub>(SCN)]<sup>3-</sup> und [Fe(CN)<sub>5</sub>(NCS)]<sup>3-</sup></p>
<p>Et<sub>4</sub>dien = Et<sub>2</sub>N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—NEt<sub>2</sub></p>	

<sup>a)</sup> Für M—NO<sub>2</sub>, M—NCO und M—CN ist das zuerst genannte Isomer die stabilere Form.

Ein Beispiel ist die Verbindung [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>. Bei Umsetzung des Komplexes [CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub> mit Natriumnitrit (NaNO<sub>2</sub>) erhält man eine Lösung, aus der beim Stehenlassen in der Kälte die Nitrito-*O*-Form, Co—ONO als roter Komplex kristallisiert. Wird die Lösung dagegen mit konzentrierter Salzsäure versetzt, erhitzt und dann gekühlt, so wird die Nitrito-*N*- (oder Nitro-)Form Co—NO<sub>2</sub> als gelber Komplex erhalten. Außerdem kann der rote Komplex durch Erhitzen in konzentrierter Salzsäure in den gelben Komplex umgewandelt werden.

Es wurde früh erkannt, dass der Farbunterschied der beiden Komplexe in der Anbindung der NO<sub>2</sub>-Gruppe an das Cobaltatom beruhen muss. **Ein Farbvergleich mit Co-Komplexen mit eindeutiger O, N<sub>5</sub>- und N<sub>6</sub>-Koordination führte zu der korrekten Zuordnung.** Für den NO<sub>2</sub>-Liganden ist die Nitrito-*O*-Form gewöhnlich weniger stabil und isomerisiert zur Nitrito-*N*-Form.



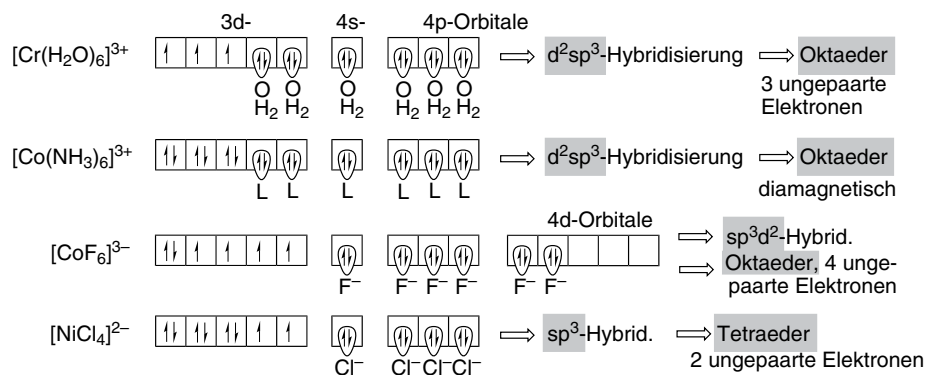
Beispiele für Bindungsisomere sind in Tab. 3.3 zusammengestellt. Die Zahl der jeweiligen Eintragungen zeigt klar die große Bedeutung von Nitrito- und Thiocyanato-Komplexen für das Phänomen der Bindungsisomerie.

Der Bindungsmodus eines ambidenten Liganden hängt von der Natur des Metallatoms, seinem weichen oder harten Pearson-Säurecharakter (s. Abschn. 3.10.3) und dem trans-ständigen Liganden ab (s. trans-Einfluss in Abschn. 3.11.1). Ein weiches Metallion wird bevorzugt das weichere Donoratom eines ambidenten Liganden binden, ein hartes Metallion umgekehrt ein härteres Donoratom bevorzugen. Diese Tendenz kann durch die Gegenwart anderer Liganden, die Synthesebedingungen oder die Matrix (Festkörper, Lösung) beeinflusst werden.

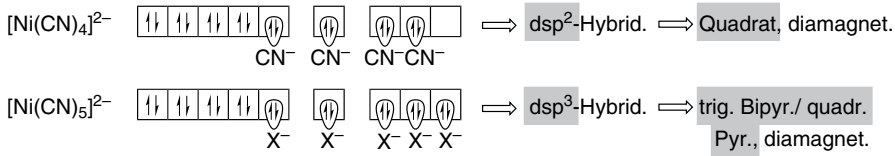
## 3.9 Die Bindung in Komplexen und ihre Effekte

### 3.9.1 Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)

Eine erste Beschreibung der Bindung in Metallkomplexen wurde 1923 von Nevil V. Sidgwick gegeben. Er formulierte eine koordinative Donor—Akzeptor-Bindung. Das Donoratom des Liganden lagert sich als Lewis-Base an das Metallatom als Lewis-Säure an (s. Abschn. 3.1).







Linus C. Pauling baute diese Vorstellung um 1930 zusammen mit Sidgwick zur **Valenzbindungstheorie (Valence-Bond-, VB-Theorie)** aus. Die VB-Theorie setzt lokalisierte Metall–Ligand-Bindungen voraus. Die VB-Theorie ermöglicht über die  $d^xsp^y$ -Hybridisierung am Metallatom eine Korrelation von  $d^n$ -Valenzelektronenkonfiguration, Struktur und magnetischen Eigenschaften.

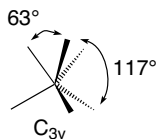
Die VB-Theorie gibt den realen elektronischen Zustand aber nicht annähernd wieder. Elektronisch angeregte Zustände können nicht berücksichtigt werden. Es ist keine Interpretation von Farbspektren der Komplexe möglich. Die Verwendung der 4d-Orbitale bei  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  zu einer  $sp^3d^2$ -Hybridisierung, um oktaedrische Struktur und Paramagnetismus mit vier ungepaarten Elektronen in Einklang zu bringen, ist wenig verständlich.

Mit dem VB-Modell konnten allerdings die nicht-oktaedrischen,  $C_{3v}$ -verzerrten trigonal-prismatischen Strukturen der  $d^0$ - $[\text{M}(\text{CH}_3)_6]^0$ -Verbindungen ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) vorhergesagt und gedeutet werden. Vernachlässigt man den Beitrag der Valenz-p-Orbitale, so haben die  $sd^5$ -Hybridorbitale am Metallatom bevorzugte Winkel von  $63^\circ$  und  $117^\circ$  mit der  $C_{3v}$ -Geometrie als energieniedrigster Koordination für  $\text{WH}_6$  (vgl. Oktaederwinkel von  $90^\circ$  und  $180^\circ$ ). In  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$  sind die gefundenen Winkel durch Ligandenabstoßung etwas aufgeweitet. Der Erfolg des VB-Modells hängt hier mit den sehr kovalenten Metall–Ligand- $\sigma$ -Bindungen zusammen.

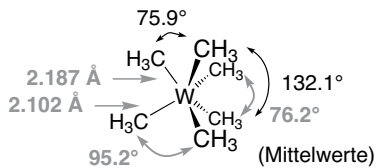
Gestalt eines  $sd^5$ -Hybridorbitals



Bindungswinkel und idealisierte Molekülgestalt



$[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ -Struktur



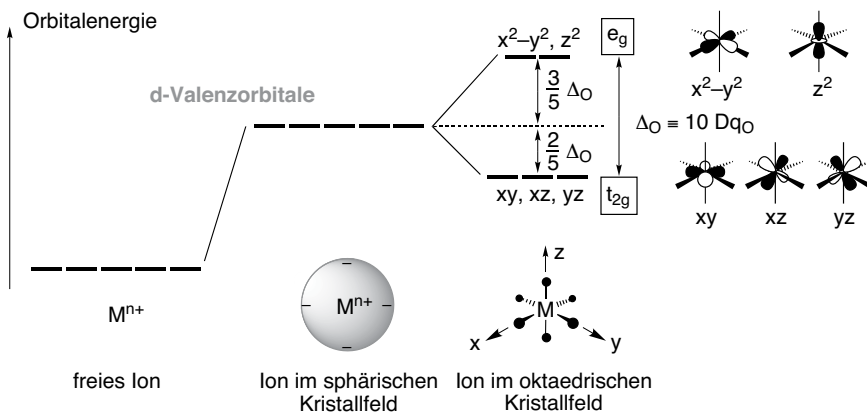
### 3.9.2 Kristallfeldtheorie (CF-Theorie)

Parallel zur Valenzbindungstheorie wurde von den Physikern Hans A. Bethe, John H. van Vleck u. a. die **Kristallfeldtheorie (Crystal-Field-, CF-Theorie)** entwickelt. Die reine Kristallfeldtheorie geht von einer ausschließlich elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Liganden und dem Zentralatom aus. Es werden keine kovalenten Überlappungen zwischen Metall- und Ligandenorbitalen berücksichtigt. Die Liganden werden als negative Punktladungen behandelt, und am Metallion werden nur die d- (oder f-)Orbitale betrachtet. Übergangsmetallatome haben in

ihren Verbindungen eine teilweise besetzte d-Schale. Diese bestimmt zu einem großen Teil die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Übergangsmetalls. Die CF-Theorie erlaubt ein gutes Verständnis der Farbspektren bei Übergangsmetallkomplexen, ihrer magnetischen Eigenschaften und Strukturen.

Die Kristallfeldtheorie kann in zwei Ausprägungen behandelt werden: (i) als Einelektronennäherung, bei der keine Kopplungen der Elektronen untereinander zugelassen werden, die d-Orbitale also unabhängig voneinander sind; (ii) als Mehrelektronennäherung mit gekoppelten Elektronen. Für die Behandlung der Kopplungen gibt es verschiedene Näherungen. Eine Möglichkeit ist das Russell-Saunders- (oder *LS*-)Kopplungsschema, welches gut für 3d-Orbitale geeignet ist (Abschn. 3.9.6).

**Einelektronennäherung:** Die d-Orbitale werden durch die negativen Punktladungen der Liganden beeinflusst. In einem freien Ion in der Gasphase sind alle fünf d-Orbitale energetisch gleich, d. h. entartet. Die Elektronen besetzen gemäß der Hund'schen Regel die Orbitale mit maximaler Spinmultiplizität. Unter dem Einfluss eines sphärischen Kristallfeldes, d. h. kugelsymmetrischer Ladungsverteilung, werden die entarteten Orbitale in ihrer Energie angehoben (Abb. 3.5). Kommen die Liganden auf speziellen Punkten zu liegen, z. B. an den Eckpunkten eines Oktaeders um das Zentralion, erfolgt eine Aufspaltung der Orbitale. Ursache ist die repulsive Wechselwirkung der (negativen) d-Elektronen mit den (negativen) Liganden-Punktladungen. **Orbitale mit Elektronen, die räumlich auf die Liganden gerichtet sind, werden energetisch noch weiter angehoben. Nicht auf die Liganden gerichtete Orbitale mit Elektronen werden energetisch abgesenkt**, jeweils bezogen auf das gleichstarke sphärische Kristallfeld. Der Orbitalschwerpunkt bleibt erhalten, d. h. die Summe der Orbitalenergien bei Aufspaltung ist gleich der Summe der



**Abb. 3.5:** Anhebung der d-Orbitale ausgehend vom freien Ion und Aufhebung der Orbitalentartung im oktaedrischen Kristallfeld. Die Aufspaltung in die zwei  $e_g$ - und in die drei  $t_{2g}$ -Orbitale verläuft unter Erhaltung des Schwerpunktsatzes der Orbitalgruppe. Die Summe der Energieverschiebungen gegenüber dem sphärischen Kristallfeld ist gleich Null.

Orbitalenergien im sphärischen Kristallfeld. Der Energiebetrag, um den die einen Orbitale weiter angehoben werden, ist gleich dem Betrag der abgesenkten Orbitale.

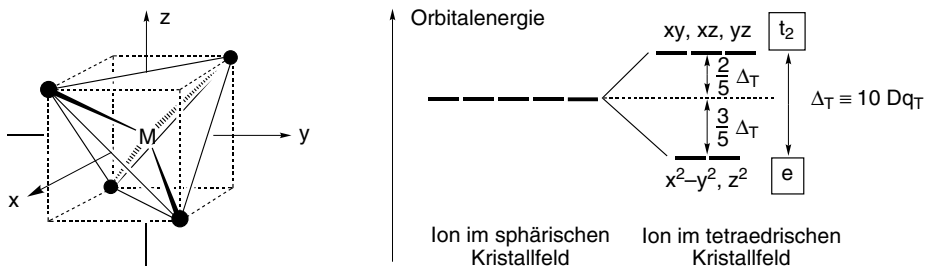
In einem **oktaedrischen Kristallfeld** mit den Liganden auf den Achsen des kartesischen Koordinatensystems zeigen zwei der fünf d-Orbitale des Metallions direkt auf die negativen Punktladungen, nämlich das  $d_{z^2}$ - und das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (Abb. 3.5). Diese Orbitale werden bei Elektronenbesetzung destabilisiert oder energetisch angehoben. Umgekehrt werden die zwischen den Achsen liegenden Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  energetisch begünstigt, d. h. stabilisiert. Ihre Wechselwirkung mit den auf den Achsen orientierten Punktladungen ist geringer als bei einer sphärischen Ladungsverteilung. Energetisch sind  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  und die  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale untereinander jeweils weiter entartet. Bezüglich der Symmetrioperationen im Oktaeder lassen sich die Orbitalsätze einer irreduziblen Darstellung (Abschn. 3.21.1) zuordnen. Wendet man die Symmetrioperationen auf die  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale<sup>1</sup> an, so verhalten sich diese in ihrer Gesamtheit wie die irreduzible Darstellung  $t_{2g}$ , sodass man zur Beschreibung dieser drei energiegelichen Orbitale auch das Symbol  $t_{2g}$  verwendet. Das  $x^2-y^2$ - und das  $z^2$ -Orbital verhalten sich wie die Darstellung  $e_g$ . Aus den Charaktertafeln kann das Symmetrieverhalten von Orbitalen entnommen werden, wie in Abschn. 3.21.1 dargelegt ist. Die Nützlichkeit der Symmetriebezeichnungen für die Orbitale wird im weiteren Verlauf deutlicher werden. Die Buchstaben A, B, E, T der irreduziblen Darstellungen geben die Entartung an (vgl. Tab. 3.23). Ein einzelnes Orbital kann immer nur mit dem Buchstaben a oder b gekennzeichnet sein, zwei energiegeliche Orbitale sind immer e-Orbitale und bei Dreifachentartung liegen immer t-Niveaus vor. Orbitale werden mit Kleinbuchstaben bezeichnet.

Die **Größe der Aufspaltung**  $\Delta_o$  zwischen den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitalen in einem oktaedrischen Kristallfeld liegt typischerweise im Wellenzahlenbereich zwischen 7000 und 40 000  $\text{cm}^{-1}$ . Der Energiebereich erstreckt sich vom nahen Infrarot (IR) (1400 nm = 7143  $\text{cm}^{-1}$ ) über das sichtbare Spektrum (Vis) bis in das nahe Ultraviolett (UV) (250 nm = 40 000  $\text{cm}^{-1}$ ). Die d-d-Aufspaltung kann aus der Analyse der Spektren entnommen werden (s. Abschn. 3.9.4, 6 u. 7) (1  $\text{cm}^{-1}$  = 11.963 J/mol =  $1.2398 \cdot 10^{-4}$  eV).

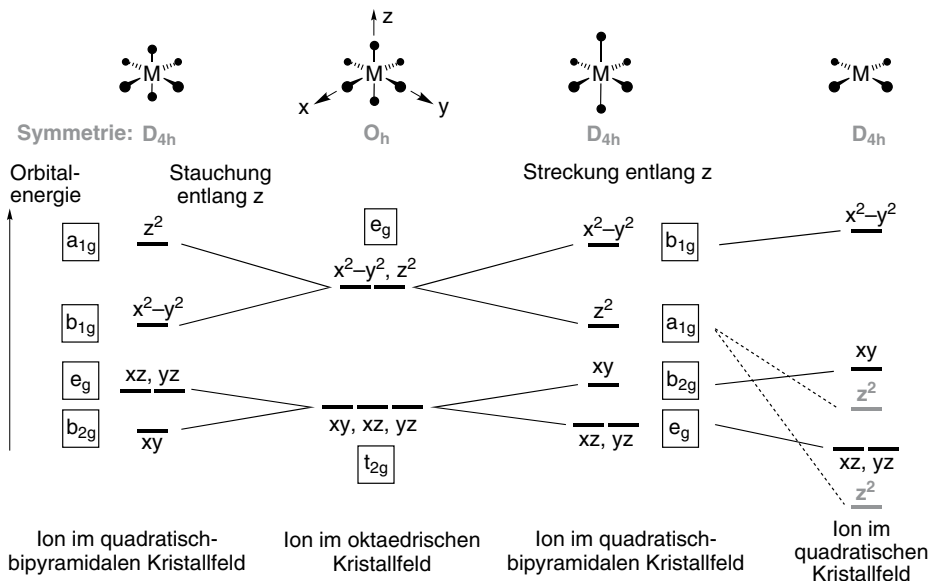
Im **tetraedrischen Kristallfeld** liegen die  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale näher an den vier Punktladungen der Liganden als das  $x^2-y^2$ - und das  $z^2$ -Niveau. Erstere werden energetisch angehoben, letztere energetisch abgesenkt (Abb. 3.6). **Im Vergleich zum Oktaeder ergibt sich eine umgekehrte Reihenfolge der Aufspaltung.** Aus Symmetriegründen heißen die Orbitalsätze beim Tetraeder nur  $t_2$  und e. Das Tetraeder besitzt kein Inversionszentrum, welches den Index „g“ oder „u“ bedingen würde.

Beim Tetraeder zeigen die destabilisierten Orbitale ( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ) nicht direkt auf die Liganden, im Unterschied zum Oktaeder ( $x^2-y^2$ ,  $z^2$ ). Die Wechselwirkung zwi-

<sup>1</sup> Aus Gründen der Einfachheit werden für die d-Orbitale im Folgenden häufig nur die Indizes geschrieben. Statt  $d_{x^2-y^2}$  heißt es also  $x^2-y^2$  oder statt  $d_{xz}$   $xz$ . Gleiches gilt für die p-Orbitale, wo z für  $p_z$  geschrieben wird.



**Abb. 3.6:** Aufhebung der d-Orbitalentartung im tetraedrischen Kristallfeld. Für die Orbitalaufspaltung gilt der Schwerpunktsatz. Die energetisch angehobenen  $t_2$ -Orbitale sind auf die Mitte der Würfelkanten gerichtet und liegen damit näher an den Punktladungen als die  $e$ -Orbitale, die entlang der Koordinatenachsen auf die Mitte der Würfelseiten zeigen.



**Abb. 3.7:** d-Orbitalaufspaltung bei einer tetragonalen Verzerrung des Oktaeders zur quadratischen Bipyramide und zur quadratisch-planaren Anordnung als Grenzfall. Die Lage des  $z^2$ -Niveaus in der quadratisch-planaren Anordnung (oberhalb oder unterhalb von  $xz/yz$ ) hängt vom Metall und den Liganden ab. Die Bezeichnungen  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{2g}$  usw. geben die Entartung der Orbitale und ihre Symmetrie an (s. Tab. 3.23).

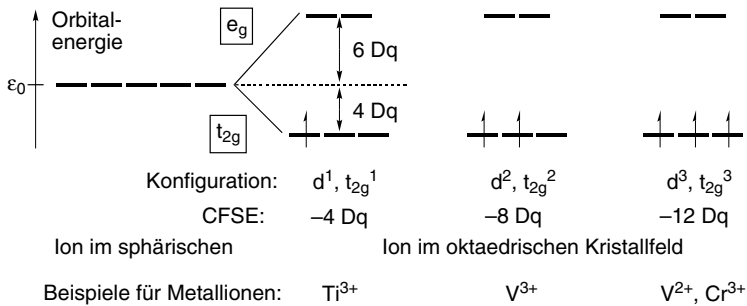
schen den Punktladungen und den Orbitalen und damit die d-Orbitalaufspaltung im Kristallfeld ist beim Tetraeder geringer als beim Oktaeder. Die Aufspaltungsenergie  $10 Dq_T$  ist kleiner als  $10 Dq_O$ . Bei gleicher Ladung des Metallions und gleichen Metall-Ligand-Abständen ist  $\Delta_T \approx 4/9 \Delta_O$  (s. Tab. 3.5).

Bei einer tetragonalen Verzerrung des Oktaeders (s. Abschn. 3.7) wird die Entartung der  $e_g$ - und der  $t_{2g}$ -Orbitale aufgehoben (Abb. 3.7). Nur das  $xz$ - und  $yz$ -

Niveau bleiben energiegleich. Bei Streckung der Liganden entlang der  $z$ -Achse werden die Orbitale mit  $z$ -Komponente stabilisiert. Bei einer Stauchung der  $z$ -Liganden würden  $z^2$ ,  $xz$  und  $yz$  destabilisiert. Relativ dazu werden die Orbitale ohne  $z$ -Anteil destabilisiert oder stabilisiert. Die Aufspaltung der  $e_g$ -Orbitale ist wegen ihrer stärkeren Wechselwirkung mit den Liganden-Punktladungen größer als die der  $t_{2g}$ -Niveaus. Eine tetragonale Verzerrung ist auch durch unterschiedliche Liganden in einem  $trans$ - $MA_4B_2$ -Komplex gegeben.

Der Grenzfall des tetragonal gestreckten Oktaeders ist bei unendlicher Entfernung der  $z$ -Liganden die **quadratisch-planare Anordnung**. Die energetische Absenkung der Orbitale mit  $z$ -Anteil wird entsprechend größer, wobei die genaue Lage des  $z^2$ -Orbitals vom Charakter des Metallatoms und der Liganden abhängt: Bei  $Ni^{2+}$  oder  $Cu^{2+}$  liegt das  $z^2$ -Niveau knapp oberhalb der  $xz/yz$ -Orbitale, bei  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  oder  $Au^{3+}$  wird das  $z^2$ -Niveau so weit abgesenkt, dass es zum energetisch niedrigsten  $d$ -Orbital wird.

**Elektronenbesetzung der Orbitale beim Oktaeder:** Ein bis drei Elektronen werden nach der Hund'schen Regel („maximale Spinmultiplizität“) derart auf die  $t_{2g}$ -Zustände verteilt, dass jedes Orbital im Grundzustand einzeln besetzt ist.



Die Energie des Ions im Ligandenfeld ist bei vorwiegender Besetzung der  $t_{2g}$ -Orbitale kleiner als im freien Ion mit sphärischem Kristallfeld. Dieser Energiegewinn wird als **Kristallfeldstabilisierungsenergie (CFSE)** bezeichnet. Wenn  $\epsilon_0$  die Energie der Orbitale vor der Aufspaltung ist, so ist z. B. für die Konfiguration  $t_{2g}^2$  die Energie  $\epsilon_0 - 2 \cdot 4 Dq_0$ . Der Wert von  $-8 Dq_0$  ist die Kristallfeldstabilisierungsenergie.

Für oktaedrische Komplexe mit vier bis sieben Elektronen am Metallatom gibt es zwei Möglichkeiten der Orbitalbesetzungen (Abb. 3.8). Bei der  $d^4$ -Konfiguration kann das vierte Elektron entweder in eines der leeren  $e_g$ -Orbitale eingebracht werden (Konfiguration  $t_{2g}^3 e_g^1$ ) oder eines der  $t_{2g}$ -Niveaus wird mit zwei Elektronen besetzt ( $t_{2g}^4$ ). Im ersten Fall liegen vier ungepaarte Elektronen vor, alle damit gleichem Spin im Grundzustand. Bei der  $t_{2g}^4$ -Konfiguration sind die Spins der zwei Elektronen im doppelt besetzten Orbital gepaart (Pauli-Prinzip) und nur noch zwei ungepaarte Elektronen vorhanden. Man bezeichnet  $t_{2g}^3 e_g^1$  als **high-spin**-Konfiguration

	high-spin	low-spin	Bsp. für Metallionen:
<b>d<sup>4</sup></b>			Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>
Konfiguration: $t_{2g}^3 e_g^1$ CFSE: $-6 Dq_O$	$t_{2g}^4$ $-16 Dq_O (+ P)$		
<b>d<sup>5</sup></b>			Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Konfiguration: $t_{2g}^3 e_g^2$ CFSE: $0 Dq_O$	$t_{2g}^5$ $-20 Dq_O (+ 2 P)$		
<b>d<sup>6</sup></b>			Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>
Konfiguration: $t_{2g}^4 e_g^2$ CFSE: $-4 Dq_O (+ P)$	$t_{2g}^6$ $-24 Dq_O (+ 3 P)$		
<b>d<sup>7</sup></b>			Co <sup>2+</sup>
Konfiguration: $t_{2g}^5 e_g^2$ CFSE: $-8 Dq_O (+ 2 P)$	$t_{2g}^6 e_g^1$ $-18 Dq_O (+ 3 P)$		

**Abb. 3.8:** Orbitalbesetzungen und Kristallfeldstabilisierungsenergien (CFSE) beim high-spin- und low-spin-Fall im Oktaeder für die Konfigurationen d<sup>4</sup> bis d<sup>7</sup>. Die jeweils verschiedene Größe der Orbitalaufspaltungsenergie für die beiden Fälle ist schematisch durch einen unterschiedlichen Abstand der t<sub>2g</sub>- und e<sub>g</sub>-Orbitale angedeutet.

und von t<sub>2g</sub><sup>4</sup> als **low-spin**-Anordnung für ein d<sup>4</sup>-Ion. Entsprechend wird die Metall-Ligand-Verbindung high-spin- oder low-spin-Komplex genannt. Die Kristallfeldstabilisierungsenergie beträgt im high-spin-Fall  $-6 Dq_O$ , im low-spin-Fall  $-16 Dq_O$ . Dafür muss die Spinpaarungsenergie  $P$  aufgebracht werden. Die beiden prinzipiell unterschiedlichen Möglichkeiten der Orbitalbesetzungen finden sich in analoger Weise auch bei den d<sup>5</sup>-, d<sup>6</sup>- und d<sup>7</sup>-Metallionen. Die Konfiguration mit der maximalen Zahl an ungepaarten Elektronen wird jeweils high-spin-Form genannt, die mit der minimalen Zahl an ungepaarten Elektronen low-spin-Form. **Die verschiedene Zahl von ungepaarten Elektronen in der high- und low-spin-Form führt zu unterschiedlichen magnetischen Suszeptibilitäten (magnetischen Momenten)**, die über magnetische Messungen ermittelt werden können.

**Tab. 3.4:** Berechnete ( $\mu_s$ ) und experimentell beobachtete ( $\mu_{exp}$ ) magnetische Momente für oktaedrische high-spin-Komplexe der 3d-Metallionen.

Ion	Konfiguration	$n$	$S$	$\mu_s/\mu_B$ berechnet	$\mu_{exp}/\mu_B$ gefunden
Ti <sup>3+</sup>	$t_{2g}^1$	1	1/2	1.73	1.7–1.8
V <sup>3+</sup>	$t_{2g}^2$	2	1	2.83	2.7–2.9
V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	$t_{2g}^3$	3	3/2	3.87	3.7–3.9
Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	2	4.90	4.8–4.9
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	5/2	5.92	5.7–6.0
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	2	4.90	5.0–5.6
Co <sup>2+</sup>	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	3/2	3.87	4.3–5.2
Ni <sup>2+</sup>	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	1	2.83	2.9–3.9
Cu <sup>2+</sup>	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	1/2	1.73	1.9–2.1
Zn <sup>2+</sup>	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0	0	0

Die **magnetischen Momente**  $\mu$  lassen sich für einen **spin-only-Paramagnetismus**, der für die meisten einkernigen Komplexe recht gut gilt (keine Beiträge durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen) näherungsweise nach der spin-only-Formel berechnen (vgl. Abschn. 2.6, Tab. 2.8):

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad \text{oder} \quad \mu_s \approx \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

mit  $g \approx 2.002$ ,  $S$  = Gesamtspin,  $S = 1/2 n$ ,  $n$  = Zahl der ungepaarten Elektronen,  $\mu_B$  = Bohr'sches Magneton,  $1\mu_B = e\hbar/2m = 9.274015(3) \cdot 10^{-24}$  J/T.

Bei den Ionen der ersten Hälfte der 3d-Elemente (bis  $d^5$ ) stimmen die experimentell gefundenen magnetischen Momente gut mit den spin-only-Werten überein. Bei den Ionen der zweiten Hälfte sind durch das Kristallfeld die Bahnmomente nur teilweise unterdrückt (Tab. 3.4).

Die Konfiguration – high-spin oder low-spin – in einem 3d-Metallkomplex hängt von der Größe der Oktaederaufspaltungsenergie  $\Delta_O = 10 Dq_O$  ab (relativ zur Spinpaarungsenergie  $P$ ): **high-spin**  $\Leftrightarrow \Delta_O$  **klein(er)  $P$** ; **low-spin**  $\Leftrightarrow \Delta_O$  **groß** (größer  $P$ ). Liganden, die nur eine kleine Aufspaltung bewirken, also ein schwaches Kristallfeld (**weak-field**) ausbilden und damit zu einem high-spin-Komplex führen, werden als schwache Liganden bezeichnet. Umgekehrt nennt man Liganden, die über ein starkes Kristallfeld (**strong-field**) zu einer großen Aufspaltung und damit zu einem low-spin-Komplex führen, starke Liganden. **Die Begriffe high-spin/weak-field und low-spin/strong-field sind synonym.**

Für die Elektronenkonfigurationen  $d^8$ ,  $d^9$  und  $d^{10}$  im Oktaeder, wie sie bei den Ionen Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> mit  $t_{2g}^6 e_g^2$ ,  $t_{2g}^6 e_g^3$  und  $t_{2g}^6 e_g^4$  vorliegen, kann keine Unterscheidung zwischen low- und high-spin-Anordnung mehr getroffen werden. Allerdings wird für  $d^8$ -Nickelkomplexe der Oktaeder mit zwei ungepaarten Elektronen

**Tab. 3.5:** Experimentelle  $\Delta_{O/T}$ - (10 Dq-)Werte ausgewählter oktaedrischer und tetraedrischer homoleptischer Metall—Ligand-Komplexe  $[MA_{6/4}]^{c+}$ .

Zentralion	Liganden ( $\Delta$ zunehmend $\rightarrow$ )						
	$6 I^-$ 4 $I^-$	$6 Br^-$ 4 $Br^-$	$6 Cl^-$ 4 $Cl^-$	$6 F^-$	$6 H_2O$	$6 N^a)$	$6 CN^-$
3d							
$Ti^{3+}$ ( $d^1$ )			13 000 6 000	18 900	20 100		
$V^{2+}$ ( $d^3$ )			7 200		12 300	15 900 b	
$V^{3+}$ ( $d^2$ )			12 000	16 100	19 000		23 900
$V^{4+}$ ( $d^1$ )			15 400 9 000	20 100			
$Cr^{2+}$ ( $d^4$ )			10 200		14 000		
$Cr^{3+}$ ( $d^3$ )		12 700	13 200	14 900	17 400	21 600 a 21 900 e 10 000 e	26 700
$Mn^{2+}$ ( $d^5$ )			6 700		7 300		
$Mn^{3+}$ ( $d^4$ )			17 500	21 700	21 000		31 000
$Mn^{4+}$ ( $d^3$ )			17 900	21 800			
$Fe^{2+}$ ( $d^6$ )		3 100	4 100		10 400	13 100 p	33 000
$Fe^{3+}$ ( $d^5$ )			11 600 5 200		13 700		
$Co^{2+}$ ( $d^7$ )					9 200	10 200 a	
$Co^{3+}$ ( $d^6$ )	2 700	2 900	3 300				
$Ni^{2+}$ ( $d^8$ )		6 800	7 000	7 300	8 500	10 800 a	32 200
	3 700	3 800	4 100			12 700 b	
4d							
$Mo^{3+}$ ( $d^3$ )	16 600	18 300	19 200				
$Ru^{2+}$ ( $d^6$ )					19 800	28 100 e	
$Rh^{3+}$ ( $d^6$ )		19 000	20 400	23 300		34 000 a	45 500
5d							
$Ir^{3+}$ ( $d^6$ )		23 100	25 000			41 200 a	
$Pt^{4+}$ ( $d^6$ )		25 000	29 000	33 000			

<sup>a)</sup> Am(m)inliganden mit 6 Stickstoff-Donoratomen: a = 6  $NH_3$ , b = 3 (2,2'-Bipyridin), e = 3 (Ethylendiamin), p = 3 (1,10-Phenanthrolin).

( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) manchmal als high-spin-Form und eine quadratische Ligandenanordnung ohne ungepaarte Elektronen ( $e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2$ , Abb. 3.7) als low-spin-Form bezeichnet (s. Abschn. 3.9.3).

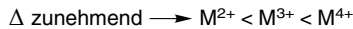
Die Aufspaltung  $\Delta_T \approx 4/9 \Delta_O$  bedingt, dass **beim Tetraeder nur high-spin-Zustände** für die dortigen  $d^3$ - bis  $d^6$ -Konfigurationen von Bedeutung sind. Eine Unterscheidung high- und low-spin braucht beim Tetraeder nicht diskutiert zu werden.

Die Aufspaltungsenergie kann experimentell aus den UV/Vis-(d→d-)Spektren der Metallkomplexe ermittelt werden (Tab. 3.5, s. Abschn. 3.9.6 u. 7).

Anhand der  $\Delta$ -Werte in Tab. 3.5 lassen sich folgende Verallgemeinerungen nachvollziehen:



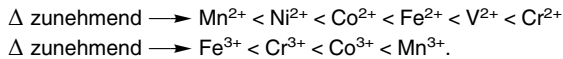
- Die Aufspaltung  $\Delta$  nimmt mit der Oxidationsstufe zu. Grund ist der kleinere Ionenradius von  $M^{3+}$  gegenüber  $M^{2+}$  (s. Abb. 3.9). Im CF-Modell ist  $\Delta \sim \frac{1}{r^5}$  mit  $r$  als Abstand zwischen dem Metallion und der Donoratom-Punktladung. Für  $M^{3+}$  ist  $r$  etwa 7–8% kürzer als für  $M^{2+}$ . Damit lässt sich abschätzen:  $\Delta(M^{3+}) : \Delta(M^{2+}) \approx \frac{1}{(0.93 \text{ bis } 0.92 r)^5} : \frac{1}{r^5} = 1.44 \text{ bis } 1.51$ , d. h. die Kristallfeldaufspaltung für dreiwertige Ionen sollte 1.4–1.5 mal so groß wie die des zweiwertigen Ions mit denselben Liganden sein.



- Die Aufspaltung  $\Delta_0$  ist bei 4d- und 5d-Metallen viel größer als bei 3d-Metallen (s. Abschn. 3.9.6). Die Ausbildung von oktaedrischen high-spin-Komplexen ist nur bei der ersten Übergangsmetallreihe (3d) von Bedeutung. Für die oktaedrischen 4d- und 5d-Metallionen findet man nur low-spin-Komplexe.

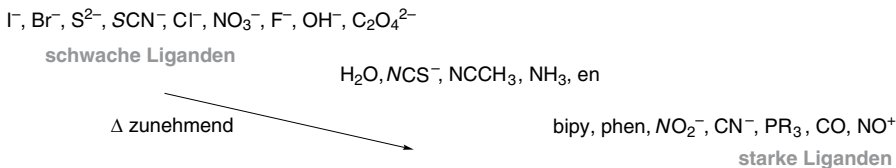


- Bei gegebenem Ligand findet man für die Änderung der Aufspaltung mit dem Metallion *in etwa* folgende Reihung:



Für die gefundene Reihung entlang der 3d-Periode gibt es keine einfache Erklärung.

- Die Liganden lassen sich unabhängig vom Metallion nach steigender Aufspaltung  $\Delta$  in der **spektrochemischen Reihe** anordnen:



In Bezug auf das Donoratom gibt es *ungefähr* folgende Abhängigkeit:



Die spektrochemische Reihe lässt sich mit dem elektrostatischen CF-Modell nicht erklären.

Für homo- und heteroleptische Komplexe lässt sich die Oktaederaufspaltung anhand der  $f$ - und  $g$ -Werte in Tab. 3.6 nach  $\Delta_0 = f \cdot g$  mit evtl. Gewichtung der Li-

Tab. 3.6: *f*- und *g*-Werte von ausgewählten Liganden und Metallionen.

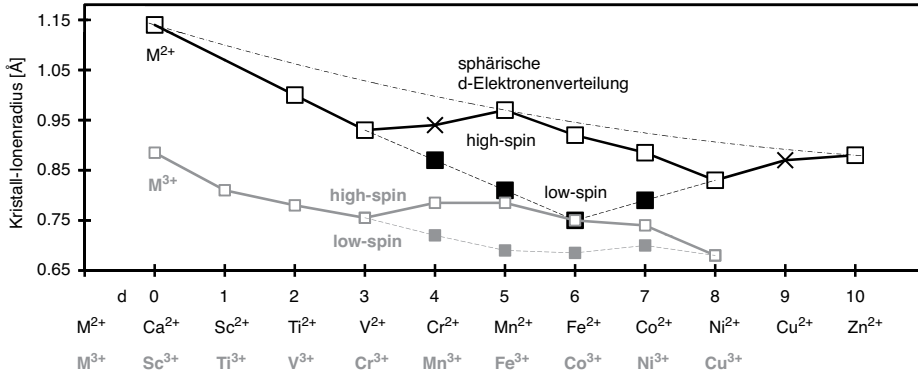
Ligand	<i>f</i>	Ligand	<i>f</i>	Metallion	<i>g</i> [cm <sup>-1</sup> ]	Metallion	<i>g</i> [cm <sup>-1</sup> ]
6 Br <sup>-</sup>	0.72	6 NCS <sup>-</sup>	1.02	V <sup>2+</sup>	12 000	Fe <sup>3+</sup>	14 000
6 SCN <sup>-</sup>	0.73	6 py	1.23	Mn <sup>2+</sup>	8 000	Co <sup>3+</sup>	18 200
6 Cl <sup>-</sup>	0.78	6 NH <sub>3</sub>	1.25	Co <sup>2+</sup>	9 300	Rh <sup>3+</sup>	27 000
6 F <sup>-</sup>	0.9	3 en	1.28	Ni <sup>2+</sup>	8 700	Ir <sup>3+</sup>	32 000
6 H <sub>2</sub> O	1.00	3 bipy	1.33	Ru <sup>2+</sup>	20 000	Mn <sup>4+</sup>	23 000
		6 CN <sup>-</sup>	1.7	Cr <sup>3+</sup>	17 400	Pt <sup>4+</sup>	36 000

gandenanteile abschätzen. Der Wert *f* beschreibt die Stärke eines Liganden relativ zum Aqualiganden, dem ein *f*-Wert von 1.00 zugeordnet wurde.

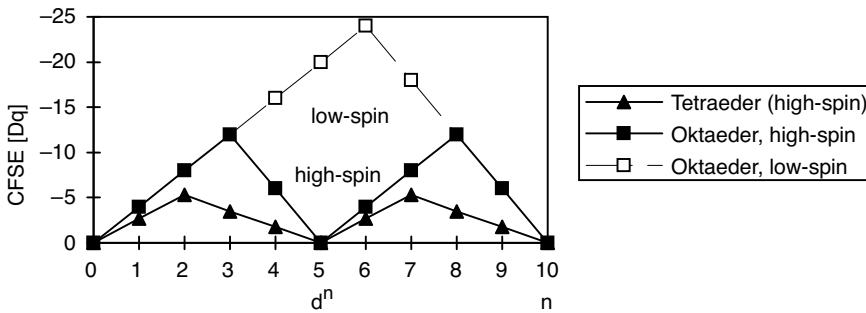
Zum Beispiel berechnet sich aus Tab. 3.6  $\Delta_O$  für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  zu 22 750 cm<sup>-1</sup> und für  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$  zu 14 200 cm<sup>-1</sup>. Gewichtet nach Ligandenanteilen erhält man dann für  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$   $\Delta_O = 19\,900$  cm<sup>-1</sup> (s. Abb. 3.12). Bei dieser Abschätzung für gemischte Komplexe ist allerdings zu beachten, dass die Abweichung der Symmetrie vom Oktaeder nicht zu groß werden darf, da sich die Orbitalaufspaltung sonst nicht mehr durch einen einzelnen spektralen Übergang und damit nur einen Parameter  $\Delta$  charakterisieren lässt. Bei geringer Abweichung von der O<sub>h</sub>-Symmetrie kommt es nur zu einer Verbreiterung, aber noch nicht zu einer Aufspaltung der Bande.

### 3.9.3 Stereochemische und thermodynamische Effekte der Kristallfeldaufspaltung

**Ionenradien.** Innerhalb einer Periode bewirkt die zunehmende Kernladung eine kontinuierliche Kontraktion der Elektronenhülle und man erwartet damit eine stetige Abnahme der Radien. Eine solche Abnahme findet man für die Ionenradien mit kugelsymmetrischer (sphärischer) Ladungsverteilung, d. h. für Konfigurationen bei denen alle fünf d-Orbitale gleichartig besetzt sind, also entweder alle leer (d<sup>0</sup>, t<sub>2g</sub><sup>0</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>), einfach (d<sup>5</sup>-high-spin, t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>) oder doppelt besetzt (d<sup>10</sup>, t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>4</sup>). Die kleineren Ionenradien der übrigen 3d-Ionen und die relativen Minima bei d<sup>3</sup>- und d<sup>8</sup>- oder d<sup>6</sup>-Metallionen können über die Orbitalaufspaltung und die damit nicht-kugelsymmetrische Ladungsverteilung der d-Elektronen erklärt werden (Abb. 3.9). Bei d<sup>1</sup> bis d<sup>3</sup> besetzen die Elektronen zunächst die t<sub>2g</sub>-Niveaus und damit Orbitale, die zwischen den Liganden liegen. Die Abschirmung des Metallions gegenüber den Liganden oder die Abstoßung der negativen Elektronenwolken zwischen Ligand und Metallatom ist dadurch etwas verringert. Die Liganden können sich dem Metallatom weiter nähern, als es bei einer symmetrischen Verteilung der Metallvalenzelektronen der Fall wäre. Bei d<sup>4</sup>-high-spin gelangt dann ein Elektron in die



**Abb. 3.9:** Radien zwei- und dreiwertiger 3d-Ionen mit oktaedrischer Ligandenumgebung. Die Werte für  $d^4$ -high-spin ( $\text{Cr}^{2+}$ ) und  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sind mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da es aufgrund des Jahn-Teller-Effekts (s. u.) von diesen Ionen keine symmetrischen, sondern nur verzerrt-oktaedrische Komplexe gibt.



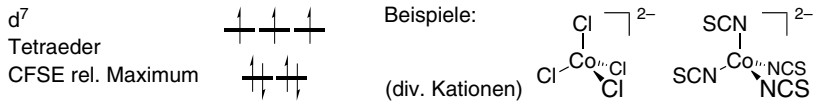
**Abb. 3.10:** Kristallfeldstabilisierungsenergien (CFSE) in Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration (ohne Berücksichtigung der Spinpaarungsenergie  $P$ ). Für die Eintragung von  $\Delta_T$  in ein gemeinsames Diagramm mit  $\Delta_O$  wurde  $10 Dq(T) = 4/9 10 Dq(O)$  angesetzt.

$e_g$ -Orbitale, die entlang der Metall—Ligand-Bindung liegen, woraus gegenüber dem  $d^3$ -Ion eine Radienzunahme resultiert. Der Kurvenverlauf wiederholt sich für high-spin-Ionen von  $d^6$  bis  $d^9$ . Im low-spin-Fall werden bis  $d^6$  die  $t_{2g}$ -Niveaus und erst ab  $d^7$  die  $e_g$ -Orbitale besetzt.

Der **Energiegewinn durch die Kristallfeldstabilisierungsenergie** (Abb. 3.10) liegt in der Größenordnung von 100 kJ/mol. Es treten Maxima bei oktaedrischen Komplexen für  $d^3$ ,  $d^8$  und low-spin- $d^6$  auf, bei tetraedrischen Komplexen (mit kleineren Werten) für  $d^2$  und  $d^7$ . Diese Maxima können zur Erklärung der folgenden Beobachtungen herangezogen werden:

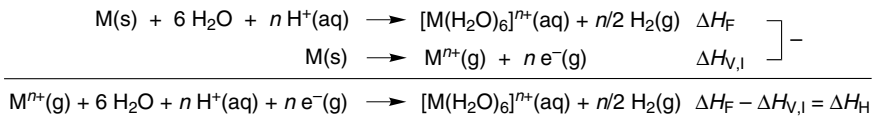
- **Kinetische Stabilität (Inertheit)** von oktaedrischen  $\text{Cr}^{3+}$ -( $d^3$ -)Komplexen und  $d^6$ -low-spin-Komplexen von  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$  und  $\text{Pt}^{4+}$  (s. Abschn. 3.10.3 u. 3.11).

– **Auftreten tetraedrischer Komplexe für d<sup>7</sup> bei Co<sup>2+</sup>.**

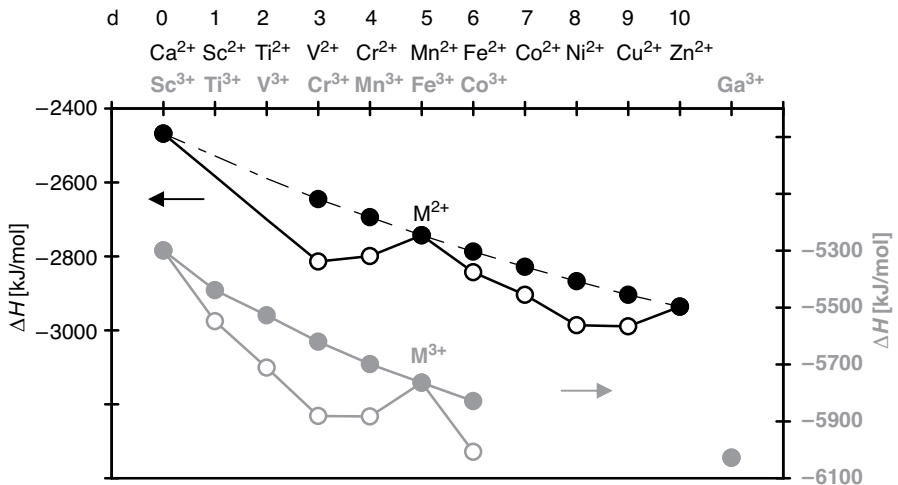


– Tetraedrische Komplexe für d<sup>2</sup> sind selten. Man kennt aber z. B. die d<sup>2</sup>-Spezies Cr<sup>4+</sup>O<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Mn<sup>5+</sup>O<sub>4</sub><sup>3-</sup> und Fe<sup>6+</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit den Metallatomen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen.

– **Verlauf der** (berechneten) **Hydratationsenthalpien** ΔH<sub>H</sub> zur Bildung der M<sup>n+</sup>-Hexaaquakomplexe der ersten Übergangsreihe (Abb. 3.11). Da ΔH<sub>H</sub> für die Reaktion M<sup>n+</sup>(g) + 6 H<sub>2</sub>O → [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> nicht direkt messbar ist, muss eine Berechnung z. B. aus der experimentell zugänglichen Reaktionsenthalpie ΔH<sub>F</sub> eines festen Metalls mit einer Säure und der Verdampfungs- und Ionisationsenthalpie ΔH<sub>V,I</sub> erfolgen:



Bei den Hexaaquakomplexen handelt es sich von d<sup>4</sup> bis d<sup>7</sup> um high-spin-Komplexe. Die Auftragung der Reaktionsenthalpien ΔH<sub>H</sub> ähnelt der Radienauftragung in Abb. 3.9 und korrespondiert mit dem Verlauf der Kristallfeldstabilisierungsenergie in Abb. 3.10 für die oktaedrischen high-spin-Komplexe. Die experimentellen Hydratationsenthalpien sind in Abb. 3.11 dargestellt.



**Abb. 3.11:** Experimentelle Hydratationsenthalpien (O, ○) für die M<sup>2+</sup>- und M<sup>3+</sup>-Hexaaquaionen der ersten Übergangsreihe und durch Subtraktion der Ligandenfeldstabilisierungsenergie erhaltene Werte (●, ●). Zu beachten ist die unterschiedliche Ordinatenachse für M<sup>2+</sup> (links) und M<sup>3+</sup> (rechts).

tationsenthalpien liegen wieder auf Kurven mit relativen Minima. Eine Subtraktion von berechneten Energiebeiträgen aus der Ligandenfeldstabilisierung (Berechnung mit einer über das einfache Kristallfeldmodell hinausgehenden Parametrisierung unter Verwendung von Racah-Werten; s. Abschn. 3.9.7) ergibt dann Enthalpien, die entsprechend weniger negativ sind. Diese Werte liegen auf einer stetig abnehmenden und nur leicht gekrümmten Kurve, die auch  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ , bzw.  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  miteinander verbindet, jene Ionen, die keine Kristallfeldstabilisierung erfahren.

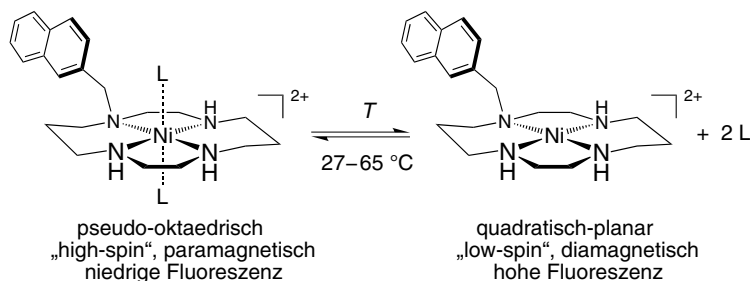
Ähnliche Kurven wie für die Hydratationsenthalpien ergeben sich bei der Auftragung der **Gitterenergien** mit und ohne den Ligandenfeldstabilisierungsbeitrag **für die Metalldihalogenide**, bei denen im Festkörper das Metallion oktaedrisch von den Halogenidionen koordiniert wird (s. Riedel, Anorganische Chemie, 9. Aufl., de Gruyter, Abb. 5.25). Eine dort teilweise beobachtete Verschiebung der erwarteten Energieminima von  $d^3$  und  $d^8$  nach  $d^4$  und  $d^9$  ist auf die Jahn-Teller-Verzerrung bei  $d^4$  (high-spin) und  $d^9$  zurückzuführen (s. u.). Daraus ergibt sich ein Maximum der Stabilität bei diesen Ionen.

Mit einem Gewinn an Kristallfeldstabilisierungsenergie lassen sich auch **Verzerrungen des Oktaeders** erklären:

- Für  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ) findet man ein Maximum der Stabilisierungsenergie beim Oktaeder. Gleichzeitig gibt es zahlreiche vier- und fünffach koordinierte  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe, und oktaedrische  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe sind *nicht* auffallend inert. Die Entfernung der zwei Liganden in  $z$ -Richtung zur quadratisch-planaren Koordination stabilisiert vor allem das  $z^2$ -Orbital. Der Übergang von der Konfiguration  $(xy, xz, yz)^6(z^2, x^2-y^2)^2$  ( $O_h$ ) zu  $(xz, yz)^4(z^2)^2(xy)^2$  ( $D_{4h}$ ) verringert die Energie der Orbitale mit  $z$ -Komponente und erhöht die CFSE (s. Abb. 3.7 u. Abschn. 3.9.8). **Oktaedrische  $\text{Ni}^{2+}(\text{A}\wedge\text{A})_2\text{B}_2$ -Komplexe stehen häufig im Gleichgewicht mit quadratischen  $\text{Ni}^{2+}(\text{A}\wedge\text{A})_2$ -Komplexen**, gemäß

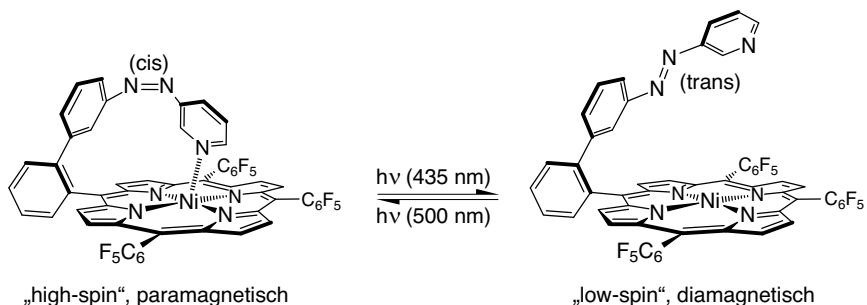


**Beispiel mit Temperatur-Fluoreszenz-Korrelation:**

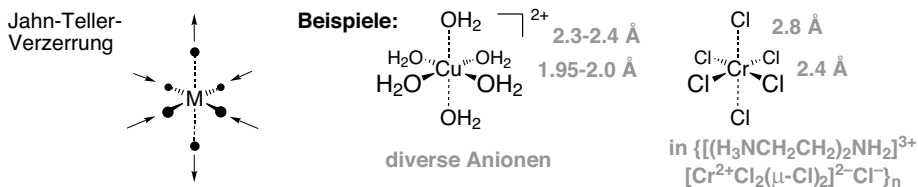


Im vorstehenden Beispiel nimmt die Intensität der Fluoreszenzemission im Bereich 27–65 °C stetig mit der Temperatur zu. Grundlage ist das temperaturabhängige Spingleichgewicht des Nickelatoms. Der bei niedriger Temperatur

überwiegende pseudo-oktaedrische Solvenskomplex (L = Solvens) hat zwei ungepaarte Elektronen und löscht die Fluoreszenz des Naphthyl-Fluorophors. In der Solvens-freien, quadratisch-planaren Form bei höherer Temperatur sind alle Elektronen gepaart, und die Naphthyl-Fluoreszenz wird nicht beeinflusst. Der Spin-Wechsel beim  $\text{Ni}^{2+}$  kann auch durch die Licht-gesteuerte Koordination oder Dissoziation eines Seitenarms am makrocyclischen Liganden geschaltet werden, wie das Beispiel des Phenylazopyridin-Arms am Porphyrinato-Liganden des nachfolgenden Ni-Komplexes zeigt. Blau-grünes Licht (500 nm) induziert in Lösung die Koordination des Pyridin-Arms, mit violett-blauem Licht (435 nm) wird der Arm über die cis-trans-Isomerisierung der Azo-Gruppe wieder dissoziiert.

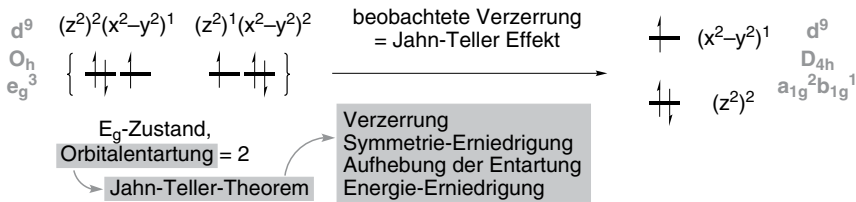


- Für  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) und high-spin- $\text{Cr}^{2+}$  ( $d^4$ ) findet man bei sechs Liganden fast ausschließlich tetragonal-gestreckt-verzerrte Komplexe. Die Verlängerung der beiden M—L-Bindungen in z-Richtung stabilisiert das  $z^2$ -Orbital und etwas weniger die  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale (s. Abb. 3.7). Durch gleichzeitige Verringerung der Interligand-Abstoßung können die äquatorialen Liganden näher an das Metallatom heranrücken. Der Übergang von der  $d^9$ -Konfiguration  $(xy, xz, yz)^6(z^2, x^2-y^2)^3$  ( $O_h$ ) zu  $(xz, yz)^4(xy)^2(z^2)^2(x^2-y^2)^1$  ( $D_{4h}$ ) und entsprechend für  $d^4$  geht mit einer Erniedrigung der Orbitalenergien mit z-Komponente einher und erhöht die CFSE.



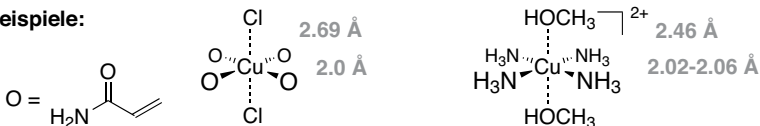
Das Phänomen kann auch auf der Basis der vorliegenden Orbital-entarteten Zustände erklärt werden: Für das  $d^9$ - $\text{Cu}^{2+}$ -Ion mit seiner  $t_{2g}^6 e_g^3$ -Konfiguration gibt es für die Verteilung der drei  $e_g$ -Elektronen die beiden Möglichkeiten  $(z^2)^2(x^2-y^2)^1$  und  $(z^2)^1(x^2-y^2)^2$  (entsprechend bei  $d^4$ ). Es liegt damit ein zweifach Orbital-entarteter

Zustand vor. Nach dem **Jahn-Teller-Theorem** ist ein nichtlineares Molekül, welches sich in einem Orbital-entarteten Zustand befindet, instabil. Durch Kopplung zwischen Schwingungs- und elektronischen Zuständen kommt es zu einer Verzerrung, die zur Aufhebung der Entartung und zur Erniedrigung der Symmetrie und Energie des Systems führt.

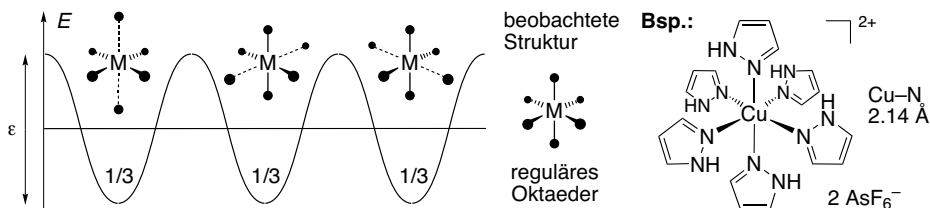


Die experimentell beobachtete Verzerrung ist dann der **Jahn-Teller-(JT)-Effekt** (im Festkörper Peierls-Verzerrung genannt, s. Abschn. 2.6.2). Das Theorem trifft aber keine Vorhersage, was für eine Verzerrung auftreten wird, außer dass das **Symmetriezentrum unverändert** bleibt. Im Fall eines oktaedrischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexes besteht die Möglichkeit einer tetragonalen Verzerrung, die zur Aufhebung der Entartung der  $e_g$ -Niveaus und damit zu einem elektronisch nicht mehr entarteten Zustand führt. Gleichzeitig wird die Symmetrie erniedrigt ( $O_h \rightarrow D_{4h}$ , s. Abb. 3.7). **Aus der doppelten Besetzung der energetisch abgesenkten ursprünglichen  $e_g$ -Komponente ( $z^2$  oder  $x^2-y^2$ ) resultiert ein Energiegewinn. Dieser Energiegewinn ist die treibende Kraft der Verzerrung.** Ob eine solche tetragonale Verzerrung auftreten wird, lässt sich aus dem Jahn-Teller-Theorem nicht herleiten. Experimentell findet man aber in sechsfach-kordinierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexen fast immer vier kurze und zwei längere Metall-Ligand-Abstände, d. h. die Bildung eines tetragonal-gestreckten Oktaeders (s. dazu auch Abschn. 3.9.8). Daneben finden sich auch zahlreiche fünffach koordinierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe mit einer längeren Metall—Ligand-Bindung. Bei heteroleptischen Cu-Komplexen tritt die Jahn-Teller-Verzerrung (längste  $M \cdots L$ -Kontakte) in Richtung der beiden schwächsten Liganden auf.

Beispiele:

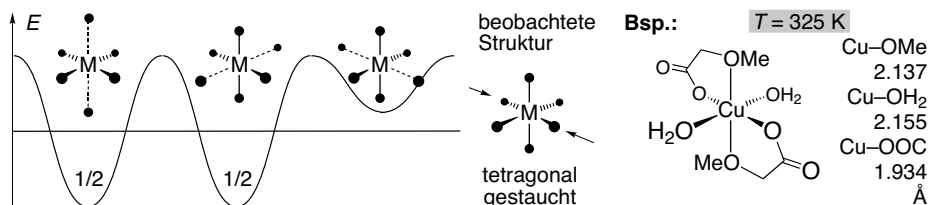


Eine kleine Anzahl von regulären oktaedrischen Cu-Komplexen, typischerweise mit sechs identischen Liganden in einer isotropen Umgebung mit hoher Raumgruppen-Lagesymmetrie für Cu ( $\bar{3}$ ), lässt sich als dynamische Umwandlung von drei entarteten Verzerrungen entlang der drei orthogonalen Achsen mit gleicher potentieller Energie  $E$  und  $1/3$ -Besetzung interpretieren.

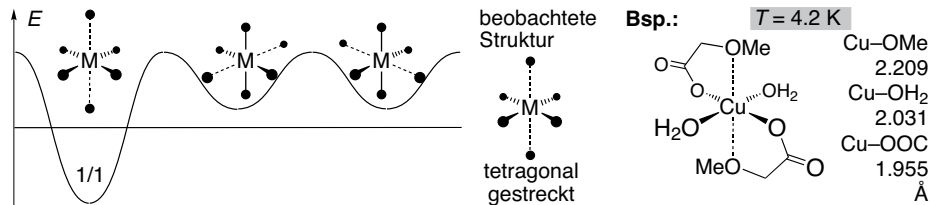


Für  $\epsilon < kT$  liegt eine schnelle Umwandlung vor; Struktur und spektroskopische Eigenschaften werden gemittelt (**dynamischer Jahn-Teller-Effekt**).

Sind nur zwei der Energiemulden gleich besetzt und die dritte höher energetische unbesetzt, dann führt eine Mittelung der beiden tetragonal-gestreckten Oktaeder zur Beobachtung der Struktur in Beugungsuntersuchungen als scheinbar gestauchtes Oktaeder, für das man einige wenige Beispiele kennt.



Ein solches gestauchtes Oktaeder ist ebenfalls Ausdruck einer dynamischen Jahn-Teller-Verzerrung. Temperatur-variable Einkristall-Struktur- oder Elektronen-Spin-Resonanz-(ESR-, EPR-)Untersuchungen können bei genügend niedriger Temperatur einen Wechsel zur Grundzustandsstruktur des tetragonal-gestreckten Oktaeders zeigen.



Schwache Kräfte zwischen dem Cu-Komplex und benachbarten Molekülen oder zwischen den Liganden führen in kondensierten Phasen selbst bei sechs gleichen Liganden in der Regel dazu, dass eine Mulde auf der Energiehyperfläche eine deutlich geringere Energie hat und damit als einzige besetzt ist, sodass ein tetragonal-gestrecktes Oktaeder beobachtet wird. Diese Bevorzugung einer Verzerrung wird auch als kooperativer JT-Effekt oder JT-Kooperativität bezeichnet.

In der Gasphase würde man die grundlegende dynamische Natur des Jahn-Teller-Effekts anhand der Oszillation des JT-aktiven Moleküls zwischen einer Anzahl von energetisch entarteten Strukturen beobachten können.

Für zahlreiche Elektronenkonfigurationen, beginnend mit  $t_{2g}^1$  und  $t_{2g}^2$ , sollte man nach dem Jahn-Teller-Theorem wegen der entarteten Zustände eine Verzer-



nung erwarten. Der Energiegewinn aus der Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Orbitale ist oft zu klein, um eine merkliche Verzerrung hervorzurufen. **Eine deutliche Verzerrung tritt nur dann auf, wenn ( $e_g$ -)Orbitale beteiligt sind, die direkt auf die Liganden gerichtet sind**, also bei  $e_g^1$ - und  $e_g^3$ -Konfigurationen. Dieses ist beim  $d^4$ -high-spin-,  $d^7$ -low-spin-Fall und bei  $d^9$  gegeben. Es sind auch Komplexe mit tetraedrischer oder trigonal-planarer Ligandenanordnung bekannt, die einen Jahn-Teller-Effekt zeigen. So konnte z. B. für  $MnF_3$  in der Gasphase das Vorliegen einer  $C_{2v}$ -symmetrischen trigonal-planaren Struktur mit zwei längeren und einer kürzeren Mn—F-Bindung nachgewiesen werden, als deren Ursache der Orbital-entartete Grundzustand eines  $D_{3h}$ -symmetrischen Moleküls gilt.

### 3.9.4 Kristallfeldaufspaltung – UV/Vis-Spektroskopie

Eine der größten Leistungen der Kristallfeldtheorie war eine erste erfolgreiche Interpretation der UV/Vis-Spektren (Farben) von Übergangsmetallkomplexen. Die Energiedifferenzen zwischen den aufgespaltenen d-Orbitalen, etwa den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Niveaus beim Oktaeder, liegen im Bereich der Energie des sichtbaren Lichts.

Unter den verschiedenen Arten von Elektronenübergängen und damit Ursachen von Lichtabsorption und Farbigkeit

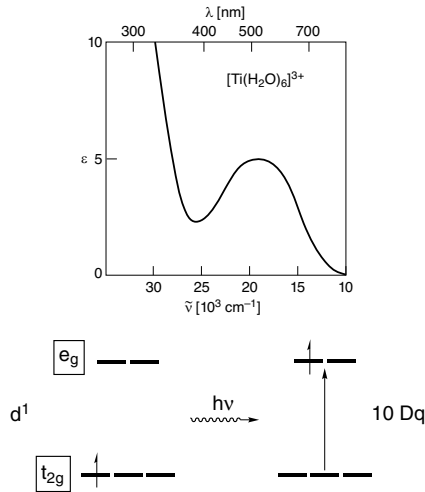
1. Metall-lokalisierter  $d \rightarrow d$ - (oder  $f \rightarrow f$ -)Übergängen,
2. Ligand-lokalisierter  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -,  $\pi \rightarrow \pi^*$ - oder  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen oder
3. Charge-Transfer Metall  $\rightarrow$  Ligand- oder Ligand  $\rightarrow$  Metall-Übergängen,

interessieren für die Anwendung der Kristallfeldtheorie die Metall-lokalisierter  $d \rightarrow d$ -Elektronenübergänge. Beim Vergleich der Farben von Verbindungen ist die absorbierte Farbe komplementär zur sichtbaren Farbe (Tab. 3.7).

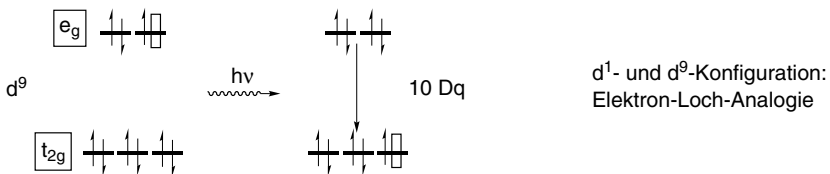
**Tab. 3.7:** Korrelation von absorbierter Wellenlänge und Farbe beim sichtbaren Spektrum.

Wellenlänge $\lambda$ [nm]	absorbiertes Licht		sichtbare Komplexfarbe
	Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ [ $cm^{-1}$ ]	Lichtfarbe	
< 400	> 25 000	ultraviolett	
400–435	25 000–22 988	violett	gelb-grün
435–480	22 988–20 833	blau	gelb
480–490	20 833–20 408	grün-blau	orange
490–500	20 408–20 000	blau-grün	rot
500–560	20 000–17 699	grün	rot-violett
565–590	17 699–16 949	gelb	blau
595–610	16 949–16 393	orange	grün-blau
610–680	16 393–14 705	rot	blau-grün
680–700	14 705–14 285	rot-violett	grün
> 780	< 12 820	infrarot	

Einige Beispiele sollen die Anwendungen des einfachen Kristallfeldmodells zur UV/Vis-Spektreninterpretation im Rahmen der Einelektronennäherung verdeutlichen. Der einfachste Fall ist eine  $d^1$ -Konfiguration, wie sie etwa beim  $Ti^{3+}$ -Ion gegeben ist. Dieses Ion besitzt in wässriger Lösung als Hexaaquakomplex eine rötlich-violette Farbe, die dadurch entsteht, dass der grüne Anteil des eingestrahlichten weißen Lichts absorbiert wird. Das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 500 nm oder ca.  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ . Der Elektronenübergang  $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$  entspricht gerade der Oktaederaufspaltungsenergie, sodass  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  ein  $10 Dq$ -Wert von etwa  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden kann (s. Tab. 3.5).



Ein weiterer einfacher Fall ist, abgesehen vom Jahn-Teller-Effekt, noch die  $d^9$ -Konfiguration, bei der ein Elektron in den  $e_g$ -Niveaus fehlt. Die  $d^1$ - und  $d^9$ -Konfigurationen sind über die „Elektron-Loch“-Analogie verwandt. Bei  $d^9$  kann man in Umkehrung der Anhebung eines Elektrons die Absenkung eines „positiven Lochs“ mit der Aufspaltungsenergie  $10 Dq$  von  $e_g$  nach  $t_{2g}$  formulieren.



Die Fälle mit zwei bis acht Elektronen am Metallatom ( $d^2$  bis  $d^8$ ) sind komplizierter und oft nicht mehr im Rahmen einer Einelektronennäherung zu behandeln. Es müssen hier die Kopplungen der  $d$ -Elektronen berücksichtigt werden. Das nächste Beispiel zeigt, dass für ein qualitatives Verständnis die Einelektronennäherung noch ausreicht, wohingegen das zweite Beispiel ihre Grenzen verdeutlicht. Die

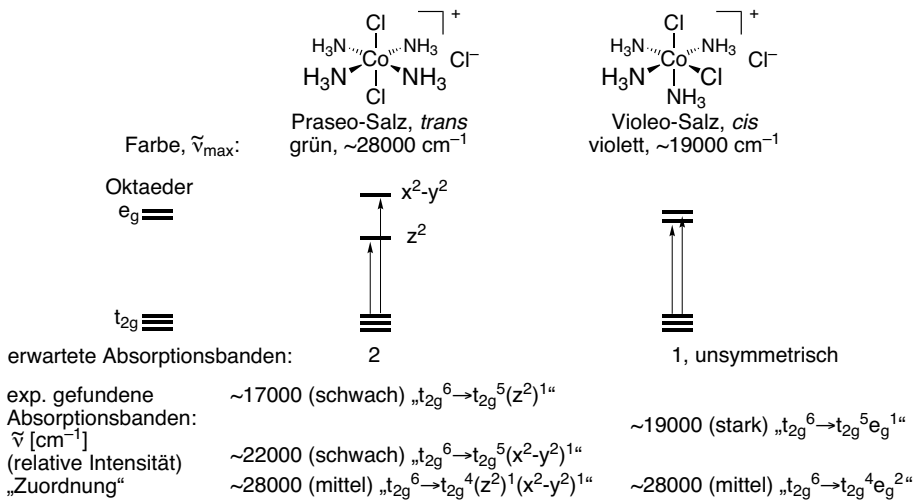
Komplexe in diesen beiden Beispielen haben bis auf  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  keine exakte Oktaedersymmetrie mehr. Aber der Einfachheit halber wird hier, wie auch an anderer Stellen, von der Oktaederaufspaltung gesprochen, und es werden die Orbitalsymbole  $t_{2g}$  und  $e_g$  verwendet. In solchen Fällen wird angenommen, dass die durch Symmetrierniedrigung erfolgende Aufspaltung der Orbitale sehr gering ist, sodass man in guter Näherung noch den ursprünglichen „ $t_{2g}$ “- bzw. „ $e_g$ “-Satz hat.

**Beispiel 1:** Mit der Zunahme der Kristallfeldstärke des L-Liganden in  $[\text{CoL}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$  von  $\text{Cl}^-$  über  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{NH}_3$  nimmt die Oktaederaufspaltungsenergie und damit die Energie des absorbierten Lichtes zu:

	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$
Sichtbare Komplexfarbe:	purpur	rot	gelb-orange
⇒ absorbierte Farbe:	grün	blaugrün	blau (Tab. 3.7)
	Energie der Lichtabsorption zunehmend →		
Kristallstärke Ligand:	$\text{Cl}^-$	$<$ $\text{H}_2\text{O}$	$<$ $\text{NH}_3$
	⇒ (Oktaeder-)Aufspaltung $\Delta$ zunehmend →		

(Voraussetzung bei Interpretation: gleicher Übergang, „ $t_{2g}^6$ “ → „ $t_{2g}^5 e_g^1$ “ des low-spin- $d^6$ - $\text{Co}^{3+}$ -Ions ist farbbestimmend.)

**Beispiel 2:** Farbunterschiede des isomeren trans-Praseo- und cis-Violeo-Salzes  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ .  $\text{NH}_3$  ist ein stärkerer Ligand als  $\text{Cl}^-$ , sodass bei der trans-Form das  $x^2-y^2$ -Orbital (in der Ebene der Amminliganden) stärker destabilisiert wird als das  $z^2$ -Orbital, welches auf die Chloridoliganden zeigt. Bei der cis-Form sollte man hingegen nur eine geringe Aufspaltung des  $e_g$ -Niveaus erwarten (Abb. 3.12). Für die trans-Form würde man danach zwei Banden erwarten, für die cis-Form eine, allerdings unsymmetrische Absorptionsbande, die energetisch zwischen den beiden Banden der trans-Form liegen sollte. Experimentell wird dies auch beobachtet. Für den Farbunterschied ist allerdings eine zusätzliche dritte Bande verantwortlich, die bei beiden Komplexen auftritt, mit einem Absorptionsmaximum bei ca.  $28\,000\text{ cm}^{-1}$  im violetten Bereich. Diese sehr energiereiche Bande kann einem Zweielektronenübergang („ $t_{2g}^6$ “ → „ $t_{2g}^4 e_g^2$ “) zugeordnet werden. Dieser Übergang ist bei der trans-Form zugleich am intensivsten und bestimmt damit deren grüne Farbe. Die Farbe bei der cis-Form wird vom energieärmeren, aber intensiveren Einelektronen-„ $t_{2g}^6$ “ → „ $t_{2g}^5 e_g^1$ “-Übergang hervorgerufen (vgl. Text zu Tab. 3.6). Die generell höheren Intensitäten von Banden bei cis- im Vergleich zu trans-Komplexen sind durch das fehlende Symmetriezentrum bedingt (s. Auswahlregeln für  $d \rightarrow d$ -Übergänge, Abschn. 3.9.6). Der Farbunterschied zwischen Praseo- und Violeo-Salz oder allgemein zwischen einem trans- und einem isomeren cis-Komplex kann also noch ansatzweise im Rahmen einer CF-Einelektronennäherung erklärt werden. Allerdings ergibt sich ein Verständnis für das Auftreten von drei Banden sehr viel zwangloser mit einer Mehrelektronennäherung im Rahmen der CF-Theorie. Diese Mehrelektronennäherung, verbunden mit der Parametrisierung zur Li-



**Abb. 3.12:** Interpretation der Farbunterschiede bei isomeren *trans*- und *cis*-Komplexen am Beispiel des Praseo- und Violeo-Salzes im Rahmen der Einelektronennäherung des Kristallfeldmodells. Da keine exakt oktaedrischen Komplexe mehr vorliegen, wurden die Zuordnungen der Elektronenübergänge unter Verwendung der oktaedrischen Symmetriebezeichnungen in Anführungsstriche gesetzt.

gandenfeldtheorie, ermöglicht eine quantitative Interpretation der Lage der Absorptionsbanden (Abschn. 3.9.7).

### 3.9.5 Kristallfeldtheorie – Defizite des Modells

Ein Verständnis, warum man für die 4d- und 5d-Metalle nur low-spin-Komplexe findet oder eine Begründung für die Anordnung der Liganden innerhalb der **spektrochemischen Reihe** (s. Abschn. 3.9.2), lässt sich mit der rein ionischen Kristallfeldtheorie nicht geben. **Die spektrochemische Reihe steht sogar im Widerspruch zu den Annahmen von Punktladungen für die Liganden.** Denn wenn die Aufspaltung der d-Orbitale von Ladungen in Form von Ionen oder Dipolen herrühren würde, so sollten die anionischen Liganden und die neutralen Moleküle mit dem höchsten Dipolmoment den größten Effekt bewirken. Die Reihung der Halogenide  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$  ( $Dq$  zunehmend) entspricht noch der Erwartung. Aber diese anionischen Liganden, einschließlich des Fluoridions, liegen auf der schwachen Kristallfeldseite. Das anionische Hydroxidion erzeugt außerdem ein schwächeres Feld als das neutrale Wassermolekül. Dieses wiederum ist trotz seines höheren Dipolmoments (1.85 Debye) ein schwächerer Ligand als das Ammoniakmolekül (1.47 Debye). Das neutrale und fast unpolare Kohlenmonoxidmolekül dagegen ist einer der stärksten Liganden. Diese Tatsachen lassen die Annahme einer rein elektrostati-

schen Wechselwirkung zwischen Liganden und Metallion zweifelhaft erscheinen und verlangen nach einer Erweiterung der CF-Theorie.

ESR-, NMR- und magnetische Messungen zeigen, dass die Metall-d-Elektronen auch über die Liganden verteilt sind, d. h. die d-Elektronen befinden sich in Molekülorbitalen, die deutlichen Ligandencharakter haben (MO-Theorie, s. Abschn. 3.9.8). Mit dem nephelauxetischen Effekt berücksichtigt ein erweitertes Kristallfeldmodell diese Delokalisierung der Metall-d-Elektronen (Ligandenfeldtheorie, s. Abschn. 3.9.7).

Das CF-Modell mit seiner konzeptionellen Einfachheit der d-Orbitalaufspaltung und Elektronenbesetzung ist für viele Erklärungen (s. Abschn. 3.9.3) aber gut geeignet. Die nachvollziehbare Deutung der obigen strukturchemischen und thermodynamischen Effekte zeigt, dass das Kristallfeldmodell trotz der erwähnten Defizite seine Berechtigung hat. Mit einer Mehrelektronennäherung der CF-Theorie und ihrer Parametrisierung in der Ligandenfeldtheorie kann die weiterhin alleinige Berücksichtigung der „fünf-d-Orbitale“ eine sehr gute quantitative Interpretation von Farbspektren zu liefern.

### 3.9.6 Kristallfeldtheorie – Mehrelektronennäherung

Bisher wurde im Rahmen der Kristallfeldtheorie eine Einelektronennäherung verwendet, d. h. die Elektronen wurden als voneinander unabhängig, als ungekoppelt betrachtet. Man bezeichnet dies auch als „Methode des starken Feldes“. Sobald aber mehr als ein Elektron oder im Rahmen der Elektron-Loch-Analogie mehr als ein positives Loch in einem System relevant ist, müssen Kopplungen zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Dieser Ansatz wird auch als „Methode des schwachen Feldes“ bezeichnet. Die Adjektive stark und schwach werden in ähnlicher Weise wie für die Liganden bei der Orbitalaufspaltung verwendet. Sie drücken die Größe des Kristallfeldeffekts im Vergleich zu den zwischen-elektronischen Abstoßungsenergien aus. Die Methode des starken und schwachen Feldes sind Grenzfälle (s. Abb. 3.17 u. 18).

Das *einzelne Elektron* im Atom ist durch die Hauptquantenzahl  $n$ , die (Neben- oder) Bahndrehimpulsquantenzahl  $l \leq n - 1$ , die magnetische Quantenzahl  $m_l = -l, \dots, +l$  und die Spin- oder Eigendrehimpulsquantenzahl  $s = 1/2$  mit  $m_s = +1/2, -1/2$  charakterisiert.

Eine Möglichkeit der Behandlung von Mehrelektronensystemen im Rahmen des CF-Modells ist das **Russell-Saunders-** oder **LS-Kopplungsschema**. Es geht davon aus, dass unter den Valenzelektronen jeweils zuerst eine Kopplung der Einelektronen-Quantenzahlen  $l$  und  $s$  zu den Mehrelektronen-Quantenzahlen  $L$  und  $S$  erfolgt. Der Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  und der Gesamtspin  $\vec{S}$  eines Atoms werden durch die Vektorsumme der individuellen Orbitalbahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  und der Spins  $\vec{s}_i$  der  $n$  einzelnen Elektronen gegeben.

**einzelnes Elektron (Loch):**

Beschreibung durch  
Bahndrehimpuls  $\vec{l}_i$

Eigendrehimpuls (Spin)  $\vec{s}_i$

**Mehrelektronensystem:**

Gesamtbahndrehimpuls  
$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$$

Gesamteigendrehimpuls  
$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_n = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$$

Die Größe des Impulses (Betrag des Vektors) wird durch die zugehörigen Quantenzahlen  $l$ ,  $s$  oder  $L$ ,  $S$  bestimmt. Die Mehrelektronen-Quantenzahlen  $L$  und  $S$  beschreiben das Atom mit seiner Gesamtheit an Valenzelektronen.

**einzelnes Elektron (Loch):**

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$
  
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$   
s, p, d, f, ... Orbitale

Orbitale = Kleinbuchstaben

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$
  
 $s = 1/2$

**Mehrelektronensystem:**

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$$
  
 $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$   
S, P, D, F, G, ... Zustände/Terme  
(nach G alphabetische Fortsetzung,  
ohne J)

Terme = Großbuchstaben

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}$$
  
 $S = 0, 1, 2, \dots$  oder  $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

In einem äußeren Feld gibt es eine Richtungsquantelung des Bahndrehimpulsvektors mit  $2l + 1$  bzw.  $2L + 1$  Orientierungsmöglichkeiten zum Feld:

**einzelnes Elektron (Loch):**

$m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$  ( $2l + 1$  Werte); für ein d-Elektron kann  $m_l$  die Werte  $+2, +1, 0, -1, -2$  annehmen, entsprechend der Existenz von fünf d-Orbitalen  
( $m_l = z$ -Komponente der Drehimpulsquantenzahl)

**Mehrelektronensystem:**

$M_L = 0, \pm 1, \dots, \pm L$  ( $2L + 1$  Werte); für einen D-Zustand kann  $M_L$  die Werte  $+2, +1, 0, -1, -2$  annehmen, entsprechend einer fünffachen Entartung des D-Zustands

In einem äußeren Feld gibt es für die Spinquantenzahl  $s$  oder  $S$  je  $2s + 1$  oder  $2S + 1$  Einstellungen (Projektionen) des Vektors des Eigendrehimpulses in Feldrichtung:

**einzelnes Elektron (Loch):**

für ein einzelnes Elektron ist  $m_s = +1/2$  oder  $-1/2$ , entsprechend der Ausrichtung  $\uparrow$  oder  $\downarrow$

**Mehrelektronensystem:**

$M_S = S, S-1, \dots, -S$  ( $2S + 1$  Werte); für zwei Elektronen ist  $S = 1$  und  $M_S = 1, 0$  oder  $-1$ , entsprechend den Ausrichtungen  $\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow$  oder  $\downarrow\downarrow$

**Die z-Komponenten des Gesamtbahndrehimpulses oder des Gesamtpins ergeben sich nach**

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + m_{l3} + \dots + m_{ln} = \sum m_{li}$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + m_{s3} + \dots + m_{sn} = \sum m_{si}$$

$l, m_l, m_s$  beschreiben ein Elektron in einem Valenzorbital

$L, S$  beschreiben eine Mehrelektronenwellenfunktion, einen Zustand oder Term

Weiterhin koppeln Bahn- und Eigendrehimpuls zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}$  bzw.  $\vec{J}$ :

<p><b>einzelnes Elektron (Loch)</b></p> $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ <p>Betrag: <math> \vec{j}  = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}</math></p> <p><math>j =  l + s ,  l + s - 1 , \dots,  l - s </math></p> <p>äußeres Feld: <math>m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm j</math> (<math>2j + 1</math> Werte)</p>	<p><b>Mehrelektronensystem:</b></p> <p><b>Russel-Saunders-Kopplung:</b></p> $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{l}_i + \sum_i \vec{s}_i$ $ \vec{J}  = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$ <p><math>J =  L + S ,  L + S - 1 , \dots,  L - S </math></p> <p><math>M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J</math> (<math>2J + 1</math> Werte)</p> <p><b>jj-Kopplung:</b></p> $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_i (\vec{l}_i + \vec{s}_i)$
--	---

Bei der Russel-Saunders-Kopplung ist die Kopplung von  $\vec{l}_i$  zu  $\vec{L}$  und  $\vec{s}_i$  zu  $\vec{S}$  der Elektronen größer als die Wechselwirkung zwischen  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  eines einzelnen Elektrons. Sie ist insbesondere gut für die Elemente bis Lanthan geeignet. Bei der **jj-Kopplung** für die schwereren Elemente ist die Wechselwirkung zwischen Bahnmoment  $\vec{l}$  und Spinmoment  $\vec{s}$  jedes einzelnen Elektrons größer als die Kopplung der verschiedenen  $\vec{l}_i$  und  $\vec{s}_i$  miteinander. Erst nach der Kopplung von Bahn- und Spinmoment der einzelnen Elektronen wird dort eine Kopplung der resultierenden Momente  $\vec{j}_i$  betrachtet.

Wichtig ist, dass im Rahmen der Mehrelektronennäherung keine anschaulichen Orbitale mehr vorliegen, sondern dass mit abstrakteren Zuständen gearbeitet wird.

Die zu einer Elektronenkonfiguration möglichen Kombinationen von  $M_L$  und  $M_S$  werden als **Mikrozustände** bezeichnet. Aus diesen Mikrozuständen leiten sich  $LS$ -Paare ab, die wiederum einem spektroskopischen Term entsprechen. Die Gesamtspinquantenzahl  $S$  wird als Spinmultiplizität  $2S + 1$  (hochgesetzter Index) zum Term angegeben.

$S =$	0	1/2	1	3/2	2	...
$2S + 1 =$	1	2	3	3	5	...
<b>Termsymbol:</b>	$^{2S+1}L_J$		(L als Buchstabe)			
	(die Spin-Bahn-Kopplung $J$ wird im Folgenden nicht verwendet)					

Aus der Bahnmultiplizität (Bahnentartung)  $2L + 1$  und der Spinmultiplizität  $2S + 1$  ergibt sich die Gesamtentartung eines Terms zu  $(2S + 1) \cdot (2L + 1)$ .

Für die systematische Ermittlung aller Mikrozustände und darüber aller möglichen spektroskopischen Terme eines Atoms wird auf Abschn. 3.21.2 verwiesen.

**Grundterm des freien Ions** (Term mit der niedrigsten Energie). Der Grundterm muss nach der ersten **Hund'schen Regel** die **maximale Spinmultiplizität** ( $2S + 1$ ), d. h. den maximalen  $S$ -Wert haben. **Bei Spingleichheit** ist dann nach der

Tab. 3.8: Grundterme von freien Ionen mit  $d^n$ -Konfigurationen.

$d^n$	Orbitalbesetzung für die Ableitung des Grundterms $m_l +2 +1 0 -1 -2$	Gesamtspin ( $S$ ), Spinmultiplizität ( $2S + 1$ ) $M_L$ (max.) $\rightarrow$ $L$ (max.)	Grundterm, $^{2S+1}L$	
$d^1, d^9$		$S = 1/2, (2S + 1) = 2$ $M_L = +2 \rightarrow L = 2$	$^2D$	Die Beiträge der grauen Elektronen für $d^6$ - $d^9$ heben sich gegeneinander auf. Elektron-Loch-Analogie.
$d^2, d^8$		$S = 1, (2S + 1) = 3$ $M_L = +3 \rightarrow L = 3$	$^3F$	
$d^3, d^7$		$S = 3/2, (2S + 1) = 4$ $M_L = +3 \rightarrow L = 3$	$^4F$	
$d^4, d^6$		$S = 2, (2S + 1) = 5$ $M_L = +2 \rightarrow L = 2$	$^5D$	
$d^5$		$S = 5/2, (2S + 1) = 6$ $M_L = 0 \rightarrow L = 0$	$^6S$	

zweiten Hund'schen Regel jener Zustand unter den maximalen Spintermen der Grundzustand, der den **höchsten L-Wert** aufweist (Grundterme für  $d^1$  bis  $d^9$  in Tab. 3.8).

Grundterm:

1. maximale Spinmultiplizität  $2S + 1$
2. bei Spingleichheit – höchster  $L$ -Wert

**Beispiel:** Freies Ion mit  $d^3$ -Konfiguration

$m_l +2 +1 0 -1 -2$	$m_{s1} = m_{s2} = m_{s3} = 1/2:$	Gesamtspin	Spinmultiplizität	}	Grundterm
		$M_S = \sum m_{s_i} = 3/2 \rightarrow 2S + 1 = 4$			
d-Orbitale	$m_{l1} = +2, m_{l2} = +1, m_{l3} = +0:$	maximaler Bahndrehimpuls $L$			
	$M_L = \sum m_{l_i} = 3 \rightarrow L = 3$	$\Leftrightarrow M_L = \sum m_{l_i} = \text{maximal}$			

Der  $^4F$ -Grundterm für die  $d^3$ -Konfiguration enthält  $(2S + 1) \cdot (2L + 1) = 4 \cdot 7 = 28$  Mikrozustände ( $M_L/M_S$ -Paare), ist also 28-fach entartet. Die Ableitung aller Terme zur  $d^2$ -Konfiguration wird in Abschn. 3.21.2 als Beispiel vorgeführt.

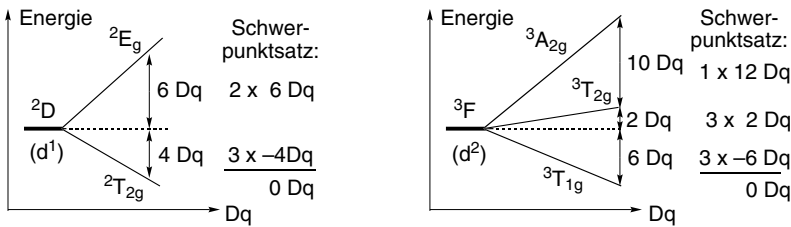
Analog zur Aufhebung der Entartung der Orbitale eines Atoms/Ions im nicht-kugelsymmetrischen Kristallfeld (Abschn. 3.9.2) erfolgt eine **Aufhebung der Entartung der Zustände des freien Ions im Kristallfeld. Die Termaufspaltung entspricht dabei der Orbitalaufspaltung.** Ein sphärisches s-Orbital wird nicht aufgespalten. Es bleibt ein total-symmetrisches  $a_{(1)}$ -Orbital. Ebenso werden alle drei p-Orbitale von einem oktaedrischen oder tetraedrischen Kristallfeld gleich beeinflusst, d. h. nicht aufgespalten. Die p-Orbitale bleiben dreifach entartet mit t-Symmetrie. Die d-Orbitale spalten im Oktaeder- oder Tetraederfeld in einen dreifach entarteten  $t_2$ - und einen zweifach entarteten e-Satz auf (s. Abschn. 3.9.2). Die sieben f-Orbitale spalten in einen  $a_2$ -,  $t_2$ - und  $t_1$ -Satz auf.



Grundterm des freien Ions	Termaufspaltung im kubischen Kristallfeld <sup>a)</sup>	Vergleich der Bahnmultiplizitäten
S	$A_1$	1 $\rightarrow$ 1
P	$T_1$	3 $\rightarrow$ 3
D	$E + T_2$	5 $\rightarrow$ 2 + 3
F	$A_2 + T_2 + T_1$	7 $\rightarrow$ 1 + 3 + 3
G	$E + T_1 + T_2 + A_1$	9 $\rightarrow$ 2 + 3 + 3 + 1
H	$E + T_2 + 2 T_1$	11 $\rightarrow$ 2 + 3 + 2 · 3
I	$A_1 + T_1 + 2 T_2 + E + A_2$	13 $\rightarrow$ 1 + 3 + 2 · 3 + 2 + 1

<sup>a)</sup> Kubisches Kristallfeld = Oktaeder oder Tetraeder. Im oktaedrischen Kristallfeld muss noch der Index g (gerade) beim Termsymbol ergänzt werden.

Das Termsymbol im Kristallfeld kennzeichnet in gleicher Weise wie die Orbitalbezeichnung eine Entartung: Ein A-Zustand ist einfach, E zweifach und T dreifach entartet. Bei der Aufspaltung des Grundterms und auch der angeregten Terme des freien Ions (s. u.) wird jeweils die Bahnmultiplizität  $2L + 1$  beibehalten. Das gleiche gilt für die Spinnmultiplizität, so dass sich am Gesamtentartungsgrad des Grundzustands bei der Aufspaltung in die einzelnen Terme nichts ändert. Für die Spalterme gilt unter Berücksichtigung ihrer Entartung der Schwerpunktsatz (Abb. 3.13).



**Abb. 3.13:** Termaufspaltung im oktaedrischen Kristallfeld unter Beibehaltung des Schwerpunktes für einen  ${}^2D(d^1)$  und einen  ${}^3F(d^2)$  Grundterm. Mit Umkehrung der Aufspaltungsreihenfolge bei  ${}^4F(d^3)$ ,  ${}^5D(d^4)$  usw. wird der energetische Abstand beibehalten (vergleiche Abb. 3.14).

Die **Termaufspaltung** für die  $d^n$ -Elektronenkonfigurationen **im oktaedrischen Kristallfeld** ist in Abb. 3.14 zusammengestellt. **In einem tetraedrischen Kristallfeld ist die Reihenfolge der Termaufspaltung genau umgekehrt zu der beim Oktaeder** (vgl. Umkehrung der Orbitalaufspaltung, Abb. 3.19 u. 20), sodass die gleiche Anzahl möglicher Übergänge resultiert. Die Aufspaltung beim Tetraeder ist kleiner als beim Oktaeder, sodass die Absorptionsbanden bei niedrigerer Energie liegen.

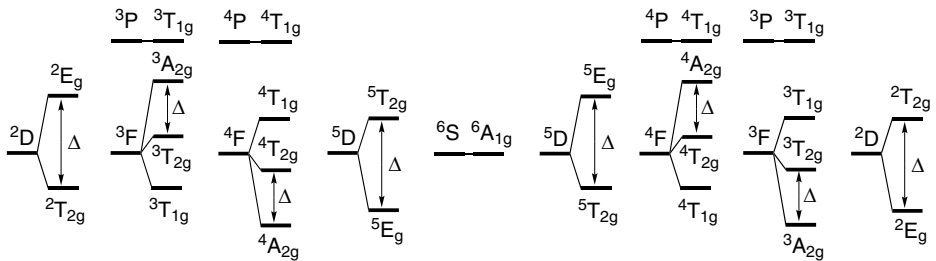
Bei der Termaufspaltung lassen sich Beziehungen beim Vergleich der Elektronenkonfigurationen erkennen:

- Über die **Elektron-Loch-Analogie** verbundene **Konfigurationen  $d^n/d^{10-n}$  haben eine umgekehrte Reihenfolge der Spalterme**. Das Kristallfeld beeinflusst Elektronen und Löcher genau umgekehrt.

Elektronenkonfiguration:

d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>
Beispiel: Ti <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Grundterm des freien Ions: <sup>2</sup> D	<sup>3</sup> F	<sup>4</sup> F	<sup>5</sup> D	<sup>6</sup> S	<sup>5</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>3</sup> F	<sup>2</sup> D

und Aufspaltung in Oktaederfeld:



Zahl der erwarteten Spin-erlaubten Übergänge/Absorptionsbanden:

1	3	3	1	0	1	3	3	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---

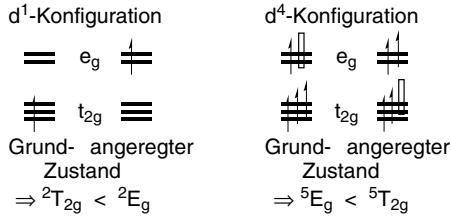
**Abb. 3.14:** Aufspaltungsmuster der Grundterme in einem oktaedrischen Kristallfeld (schwaches Feld, high-spin-Komplex!). Linke (d<sup>1</sup>-d<sup>4</sup>) und rechte Hälfte (d<sup>6</sup>-d<sup>9</sup>) der Grundterme und ihre Aufspaltung sind um d<sup>5</sup> „inversions- oder C<sub>2</sub>-symmetrisch“ zueinander. Ursache der Spaltterm-Umkehr für d<sup>n</sup>/d<sup>10-n</sup> ist die Elektron-Loch-Analogie. Im tetraedrischen Kristallfeld kehrt sich die Reihenfolge der Aufspaltung um. **Der Symmetrieindex g entfällt beim Tetraeder.** Die F-Grundterme werden noch von einem angeregten P-Term mit gleicher Spinmultiplizität begleitet. Δ kennzeichnet den Übergang mit der Kristallfeldaufspaltungsenergie Δ<sub>O</sub> = 10 Dq oder Δ<sub>T</sub> im Tetraederfall.

- Man findet die **gleiche Reihenfolge für die Spaltterme bei d<sup>n</sup> und d<sup>5+n</sup>**, sodass sich das Aufspaltungsmuster von d<sup>1</sup>-d<sup>4</sup> bei d<sup>6</sup>-d<sup>9</sup> genau wiederholt (nur die Spinmultiplizität ändert sich).
- Der **T<sub>2</sub>-Term** aus der Aufspaltung des F-Grundzustandes **befindet sich energetisch immer zwischen dem A<sub>2</sub>- und dem T<sub>1</sub>-Term.**

**Energetische Reihenfolge der Spaltterme im oktaedrischen Kristallfeld – D-Terme.** Eine anschauliche Herleitung zeigt, wann T<sub>2g</sub> und wann E<sub>g</sub> der stabilere Spaltterm ist.

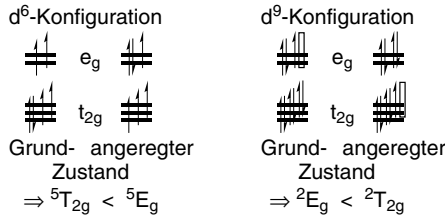
Es gilt: (i) Eine gefüllte (d<sup>10</sup>) oder halbgefüllte (d<sup>5</sup>) Schale mit Elektronen (oder Löchern) hat sphärische Symmetrie und kann in ihrem Beitrag zum Spaltterm vernachlässigt werden. (ii) Eine t<sub>2g</sub><sup>1</sup>-Konfiguration ergibt den Term T<sub>2g</sub>. Eine e<sub>g</sub><sup>1</sup>-Konfiguration gibt den E<sub>g</sub>-Term. (iii) Ein Loch, d. h. ein fehlendes Elektron zu einer halbbesetzten Schale verhält sich wie ein Elektron (Elektron-Loch-Analogie).

Bei der d<sup>1</sup>-Konfiguration (<sup>2</sup>D-Term im freien Ion) besetzt im oktaedrischen Kristallfeld im Grundzustand ein Elektron ein t<sub>2g</sub>-Orbital, d. h. der Grundterm ist <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>. Im angeregten Zustand gelangt das Elektron in ein e<sub>g</sub>-Orbital, d. h. <sup>2</sup>E<sub>g</sub> ist der energetisch höhere Spaltterm. Die Energiedifferenz der Spaltterme ist wie bei den Orbitalen Δ<sub>O</sub> = 10 Dq.



Die d<sup>4</sup>-Konfiguration (<sup>5</sup>D-Term) hat im Grundzustand (high-spin) die Orbitalbesetzung t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>. Es fehlt ein Elektron zur sphärischen d<sup>5</sup>-Schale. Im Grundzustand befindet sich ein Loch (□) in den e<sub>g</sub>-Orbitalen. Der Grundterm ist damit <sup>5</sup>E<sub>g</sub>. Im angeregten Zustand ist das Loch in den t<sub>2g</sub>-Orbitalen, d. h. <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> ist der höhere Spaltterm.

Die d<sup>6</sup>-Konfiguration (<sup>5</sup>D-Term, high-spin), mit der Orbitalbesetzung t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> unterscheidet sich von einer sphärischen Elektronenverteilung (halbbesetzte d<sup>5</sup>-Schale) durch ein zusätzliches Elektron. Dieses zusätzliche Elektron ist am stabilsten in den t<sub>2g</sub>-Orbitalen, d. h. <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> ist der Grundterm, <sup>5</sup>E<sub>g</sub> der angeregte Term.

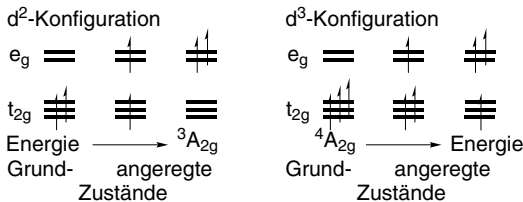


Bei der d<sup>9</sup>-Konfiguration (<sup>2</sup>D-Term) fehlt ein Elektron zur sphärischen d<sup>10</sup>-Schale, es befindet sich im Grundzustand ein Loch in den e<sub>g</sub>-Orbitalen. Der Grundterm ist damit <sup>2</sup>E<sub>g</sub>. Der energetische höhere Term (Loch in t<sub>2g</sub>) ist <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>.

In der Sequenz der D-Terme von d<sup>1</sup> bis d<sup>9</sup> alterniert der T<sub>2g</sub>- und E<sub>g</sub>-Grundterm, d. h. die Reihenfolge der T<sub>2g</sub>-E<sub>g</sub>-Aufspaltung.

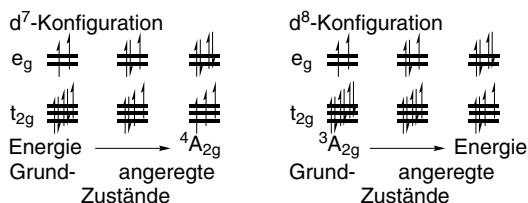
**F-Terme.** F-Terme spalten (wie f-Orbitale) in einen T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>- und A<sub>2</sub>-Zustand im oktaedrischen Kristallfeld auf. Es lässt sich anschaulich zeigen, ob der symmetrische A<sub>2</sub>-Term mit jeweils leeren, halbbesetzten *und* vollen e<sub>g</sub>- und t<sub>2g</sub>-Orbitalen energetisch am tiefsten oder höchsten liegt. Da T<sub>2g</sub> immer der mittlere Term ist, ergibt sich so die vollständige energetische Reihenfolge.

Die d<sup>2</sup>-Konfiguration (<sup>3</sup>F-Term) enthält im Grundzustand zwei Elektronen in den t<sub>2g</sub>-Orbitalen. Angeregte Zustände entsprechen den Besetzungen t<sub>2g</sub>e<sub>g</sub> und e<sub>g</sub><sup>2</sup>. Die am höchsten liegende e<sub>g</sub><sup>2</sup>-Konfiguration mit halbbesetzten e<sub>g</sub>- und leeren t<sub>2g</sub>-Orbitalen hat A<sub>2g</sub>-Symmetrie.



Bei der  $d^3$ -Konfiguration ( $^4F$ -Term) hat der Grundzustand mit  $t_{2g}^3$  halbbesetzte  $t_{2g}$ - und leere  $e_g$ -Orbitale und damit  $A_{2g}$ -Symmetrie.

Für die  $d^7$ -Konfiguration ( $^4F$ -Term) hat der zweite angeregte Zustand halbbesetzte  $t_{2g}$ - und volle  $e_g$ -Orbitale. Mit der Konfiguration  $t_{2g}^3 e_g^4$  liegt  $A_{2g}$  unter den  $^4F$ -Spalttermen energetisch am höchsten.



Die  $d^8$ -Konfiguration ( $^3F$ -Term) hat mit  $t_{2g}^6 e_g^2$  im Grundzustand volle  $t_{2g}$ - und halbbesetzte  $e_g$ -Orbitale und so  $A_{2g}$ -Symmetrie.

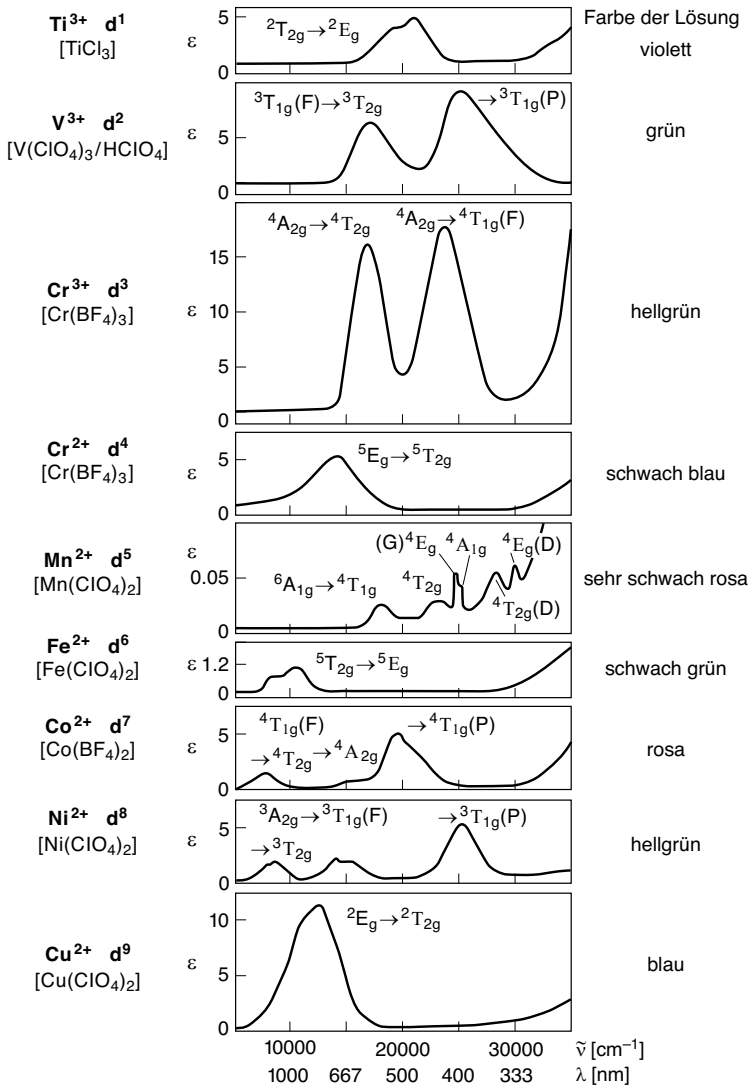
In der Sequenz der F-Terme von  $d^2$  bis  $d^8$  alterniert der  $T_{1g}$ - und  $A_{2g}$ -Grundterm, d. h. die Reihenfolge der  $T_{1g}$ - $T_{2g}$ - $A_{2g}$ -Aufspaltung.

Eine  $d^5$ -Konfiguration mit  $^6S$ -Grundterm im schwachen oktaedrischen Feld besitzt keine Orbital- oder Bahnentartung ( $2L + 1 = 1$ ,  $L = 0$  für S-Term). Es erfolgt keine Kristallfeldaufspaltung. Die halbbesetzte  $d^5$ -Schale besitzt sphärische Symmetrie und ist parallel zum Verhalten des total-symmetrischen s-Orbitals  $A_{1g}$ -symmetrisch.

Abb. 3.15 illustriert in Ergänzung zu Abb. 3.14 die elektronischen UV/Vis-Spektren für die (high-spin-)Hexaaquakomplexe der 3d-Ionen.

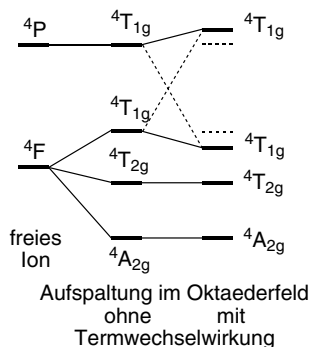
Bei den in Abb. 3.14 gezeigten Termen handelt es sich in allen Fällen, in denen eine solche Unterscheidung getroffen werden kann, um high-spin-Zustände. Die Grundterme der freien Ionen, von denen diese Aufspaltung ausging, entsprechen aufgrund der ersten Hund'schen Regel ja ebenfalls high-spin-Zuständen. Zu jeder Konfiguration existieren aber eine Reihe höherenergetischer oder angeregter Terme. Einige dieser Terme werden später bei der Betrachtung von low-spin-Zuständen auftreten. Für die F-Grundterme ist einer der angeregten Terme bereits im high-spin-Fall von Bedeutung, nämlich ein P-Term mit gleicher Spinmultiplizität.

Aus dem P-Term wird im oktaedrischen Kristallfeld ein  $T_{1g}$ -Term. Je nach energetischem Abstand zum  $T_{1g}$ -Term aus dem F-Grundterm kommt es zu einer mehr oder weniger starken Termwechselwirkung zwischen den symmetriegleichen Zuständen. Diese Wechselwirkung ist besonders stark im Falle des  $^4F(d^3)$ - und des  $^3F(d^8)$ -Zustands. Bei der Aufspaltung kommt der  $T_{1g}(F)$ -Term energetisch am weitesten oben zu liegen und damit dem  $T_{1g}(P)$ -Term relativ nahe. Das Ausmaß der Wechselwirkung ist eine Funktion des energetischen Abstands. **Je näher sich die Terme kommen, desto mehr Mischung tritt auf, mit der Folge, dass die Energie des oberen Terms erhöht, die des unteren erniedrigt wird.** In Abb. 3.14 sind alle Terme



**Abb. 3.15:** Elektronische UV/Vis-Spektren der (high-spin-)Hexaaquametal-Ionen  $[M(H_2O)_6]^{c+}$  der 3d-Reihe in wässriger Lösung mit Zuordnung der Banden zu den Termübergängen in Abb. 3.14. Die Übergänge gehen immer vom Grundterm aus. Bei mehreren gleichnamigen Termen ist der Ursprungsterm des freien Ions in Klammern angegeben. Dublettstrukturen der Banden für  $Ti^{3+}$  und  $Fe^{2+}$  werden auf die (Jahn-Teller-)Aufspaltung des angeregten  $E_g$ -Zustandes ( $e_g^1$  bzw.  $e_g^3$ ) zurückgeführt, die Asymmetrie für  $Cu^{2+}$  auf die Jahn-Teller-Aufspaltung des Grundzustands. Für  $V^{3+}$  liegt der  ${}^3T_{1g}(P)$ -Zustand energetisch unter dem  ${}^3A_{2g}(F)$ -Niveau. Eine schwache dritte Bande für  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$  wird bei  $36\,000\text{ cm}^{-1}$  im Charge-Transfer-Bereich erwartet. Bei  $Cr^{3+}$  ist die erwartete dritte Bande für  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$  bei etwa  $37\,000\text{ cm}^{-1}$  nur eine Schulter des Charge-Transfer-Übergangs. Die schwachen Banden für  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  (vgl. die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ ) werden Spin-verbotenen Übergängen zugeordnet. Die Banden für Spin-verbotene Übergänge der anderen Ionen sind auf der Extinktionsskala zu klein.

enthalten, die für Spin-erlaubte  $d \rightarrow d$ -Übergänge von Bedeutung sind. Aus diesem Grunde wurden die angeregten P-Terme in das Diagramm mit aufgenommen. Die Zahl der erwarteten  $d \rightarrow d$ -Banden nach der Spinauswahlregel ist angegeben.



Die **Intensitäten von Absorptionsbanden** (Farbigkeit), die auf  $d \rightarrow d$ -Übergängen beruhen, sind relativ schwach verglichen mit Liganden-lokalisierten oder Charge-Transfer-Banden. Die Farbintensität typischer Übergangsmetallsalze von Chrom, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer wirkt blass, wenn man sie z. B. mit der von Permanganat,  $\text{MnO}_4^-$  oder Berliner Blau,  $\{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\}_n$  vergleicht. Die Farbigkeit resultiert dort aus Charge-Transfer-Übergängen.

Dies kann mit dem CF-Modell anhand der **Auswahlregeln** für die Wahrscheinlichkeit der elektronischen Übergänge erklärt werden:

**Regel 1: Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität ( $\Delta S \neq 0$ ) sind verboten.** Der Spinzustand oder die Spinmultiplizität muss gleich bleiben ( $\Delta S = 0$ ). **Es sind nur Übergänge zwischen Termen mit gleicher Spinmultiplizität erlaubt.**

Als Ergebnis einer Spin-Bahn-Kopplung (zunehmend bedeutend bei schweren Metallen) wird das Verbot für  $\Delta S \neq 0$  aufgehoben. Derartige Interkombinationsbanden sind aber schwach ( $\epsilon \sim 10^{-2}-1$ ) im Vergleich zu Spin-erlaubten Übergängen ( $\epsilon \sim 10-10^2$ ) (vgl.  $\text{Mn}^{2+}$ -Spektrum in Abb. 3.15).

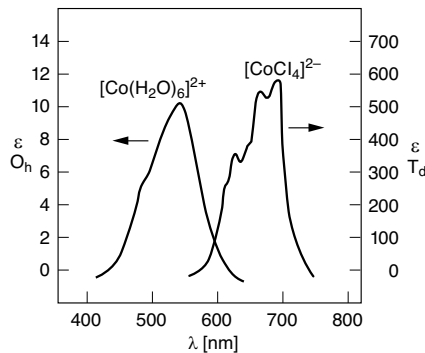
**Regel 2: Übergänge zwischen Termen gleicher Parität ( $g \rightarrow g$  oder  $u \rightarrow u$ ) sind verboten** (LaPorte-Regel). Derartige verbotene Übergänge heißen „LaPorte-verbotten“. Die Parität ( $g = \text{gerade}/u = \text{ungerade}$ ) muss sich bei einem Übergang ändern. **Es sind nur Übergänge von ungeraden nach geraden Zuständen (und umgekehrt) erlaubt.**

Die Zuordnung der Parität setzt das Vorhandensein eines Inversionszentrums (i) voraus, z. B. im Oktaeder oder Quadrat. Als Ergebnis unsymmetrischer Schwingungen wird die Inversionssymmetrie gestört und die  $g/u$ -Klassifizierung der Zustände (Orbitale) aufgehoben. Die Kopplung von Schwingungen mit elektronischen Übergängen ermöglicht so genannte vibrations/elektronische = vibronische Übergänge in zentrosymmetrischen Verbindungen.



Die Intensitäten von Absorptionsbanden in nicht-zentrosymmetrischen Komplexen sind allgemein höher als in Verbindungen mit Inversionsymmetrie:

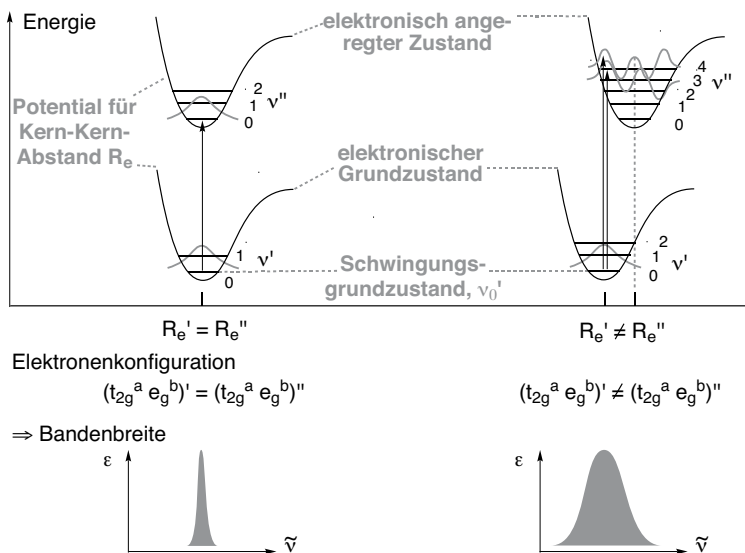
- cis-Komplexe haben etwas höhere Extinktionskoeffizienten als ihre isomeren trans-Komplexe (vgl. cis/trans-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl, in Abb. 3.12),
- tetraedrische Komplexe (kein Inversionszentrum bei T<sub>d</sub>) haben deutlich höhere Extinktionskoeffizienten als vergleichbare oktaedrische Komplexe: Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\max} = 600$  für [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (intensiv blau),  $\epsilon_{\max} = 10$  für [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (schwach rosa)



**Regel 3: Reine d → d-Übergänge sind verboten.** Bei elektronischen Übergängen muss  $\Delta l = \pm 1$  sein. Erlaubt sind Übergänge  $s \rightarrow p$  und  $p \rightarrow d$ . Verboten sind Übergänge zwischen Orbitalen mit gleicher Nebenquantenzahl, also  $s \rightarrow s$ ,  $p \rightarrow p$  und  $d \rightarrow d$ .

Diese Regel wird aufgeweicht, wenn d-Zustände mit anderen Zuständen gleicher Symmetrie aus s- und p-Orbitalen mischen können. Im Rahmen des Kristallfeldmodells ist dieses Mischen allerdings nicht zu berücksichtigen, da per Definition nur d-Zustände/Orbitale betrachtet werden. Mit der MO-Theorie ergibt sich je nach Symmetrie ein Mischen der d- mit s- und p-Metallorbitalen (Abschn. 3.9.8). In einem Oktaeder kann wegen der unterschiedlichen Symmetrie keine Wechselwirkung der d- mit den p-Orbitalen erfolgen. Beim Tetraeder haben aufgrund der fehlenden Inversionsymmetrie die  $d_{xy,xz,yz}$ -Orbitale dieselbe  $t_2$ -Symmetrie wie die  $p_{x,y,z}$ -Orbitale und können mischen. Auch dies trägt zur höheren Intensität der Absorptionsbanden bei tetraedrischen gegenüber oktaedrischen Komplexen bei (s. o.).

**Breite (Halbwertsbreite) von d → d-Banden.** Absorptionsbanden zu Spin-erlaubten Übergängen haben eine Halbwertsbreite (Breite bei der halben Höhe von  $\epsilon_{\max}$ ) von  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Gleichzeitig können Spin-verbotene Interkombinations-



**Abb. 3.16:** Elektronische Übergänge bei gleicher (links) und verschiedener (rechts) Elektronenkonfiguration im Grund- (') und angeregten Zustand (') zur Verdeutlichung der (unterschiedlichen) Bandenbreite von elektronischen Absorptionsbanden. Die Pfeile kennzeichnen den wahrscheinlichsten Übergang zwischen den Schwingungszuständen  $\nu$  (mit maximaler Amplitude der Schwingungswellenfunktion),  $R_e$  ist der Gleichgewichtsabstand der Kerne.

banden mit einer Halbwertsbreite von  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  deutlich schmäler sein (vgl. Abb. 3.15).

Zur Erklärung zeigt Abb. 3.16 die Potentialkurven für den Kernabstand eines (zweiatomigen) Moleküls im Grund- und angeregten Zustand jeweils mit ihren Schwingungsniveaus. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ändert sich die Position der schweren Atomkerne bei der schnellen Elektronenanregung im Molekül nicht. Die Atomkerne verharren während der Veränderung der Elektronenverteilung beim ursprünglichen Abstand (daher die senkrechten elektronischen Übergänge).

Ist die Elektronenkonfiguration im Grund- und angeregten Zustand gleich, ist auch der Kernabstand identisch (Abb. 3.16 links). Der nach dem Franck-Condon-Prinzip erwartete Übergang erfolgt im Wesentlichen zwischen den Schwingungszustandsniveaus des elektronischen Grund- und angeregten Zustands ( $0 \rightarrow 0$ -Übergang). Falls bei gegebener Temperatur das erste Schwingungsniveau ebenfalls besetzt ist, kommt ein  $1 \rightarrow 1$ -Übergang hinzu. Die unveränderte Elektronenkonfiguration belässt die Kerne auch beim selben Gleichgewichtsabstand. Die wenigen erwarteten Übergänge führen zu einer relativ scharfen Bande.

Bei veränderter Elektronenkonfiguration im Grund- und angeregten Zustand ist auch der Kern-Gleichgewichtsabstand verschieden (Abb. 3.16 rechts, hier größerer Kernabstand im angeregten Zustand). Es erfolgen Übergänge in eine größere Zahl von Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands. Die Veränderung



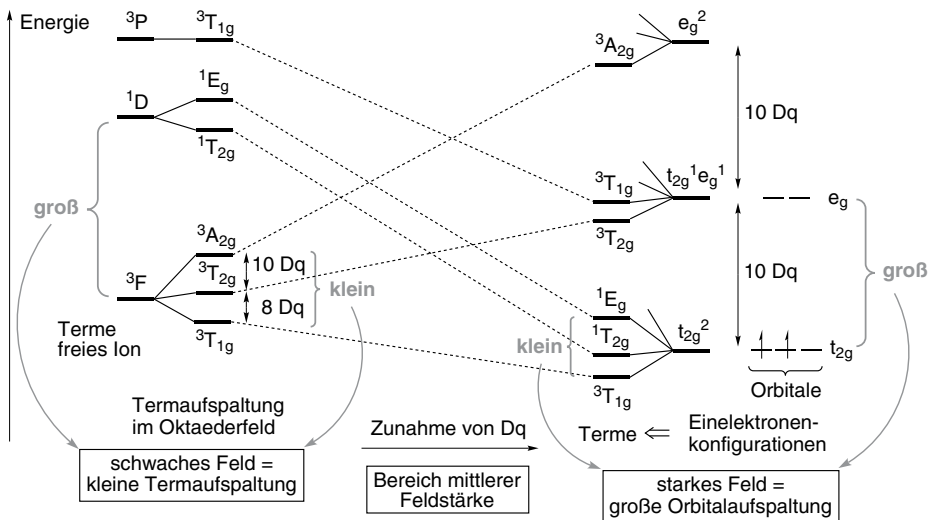
der Elektronendichte übt eine veränderte Kraft auf die Atomkerne aus und versetzt diese in Schwingungen aus ihrer Ruhelage. Es ergeben sich breitere Absorptionsbanden.

Normale Spin-erlaubte  $d \rightarrow d$ -Übergänge in Komplexen führen zu veränderten Elektronenkonfigurationen und damit zu unterschiedlichen Kern-Gleichgewichtsabständen im Grund- und angeregten Zustand. Gewisse Spin-verbotene Übergänge ändern die Elektronenkonfiguration nicht.

Beispiele	Grundzustand	angeregte Zustände	Banden-Halbwertsbreite
$d^3\text{-Cr}^{+3}$	${}^4A_{2g}(t_{2g}^3)$	Spin-erlaubt: vgl. Abb. 3.15 u. 22 $\rightarrow {}^4T_{2g}(t_{2g}^2e_g^1)$ $\rightarrow {}^4T_{1g}(F)(t_{2g}^2e_g^1)$ $\rightarrow {}^4T_{1g}(P)(t_{2g}^1e_g^2)$ Spin-verboten: $\rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}(t_{2g}^3)$ (schwach, 650–680 nm, $\sim 15\,000\text{ cm}^{-1}$ )	$\left. \begin{array}{l} \text{breit,} \\ \sim 3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1} \end{array} \right\}$ schmal, $\sim 200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$
$d^5\text{-Mn}^{+2}$	${}^6A_{1g}(t_{2g}^3e_g^2)$	Spin-verboten: vgl. Abb. 3.15 $\rightarrow {}^4T_{1g}$ und ${}^4T_{2g}(t_{2g}^4e_g^1)$ $\rightarrow {}^4E_g(G)$ und ${}^4A_{1g}(t_{2g}^3e_g^2)$ $\rightarrow {}^4T_{2g}(D)$ und ${}^4E_g(D)(t_{2g}^3e_g^2)$	breit scharf schmal
$d^6\text{-Co}^{+3}$ (low-spin)	${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$	Spin-erlaubt: vgl. Abb. 3.18 u. 23 $\rightarrow {}^1T_{1g}$ und ${}^1T_{2g}(t_{2g}^5e_g^1)$ Spin-verboten: $\rightarrow {}^3T_{1g}(t_{2g}^5e_g^1)$ (schwach, $\sim 770\text{ nm}$ , $\sim 13\,000\text{ cm}^{-1}$ )	breit breit

Im Vergleich zu schmalen Banden in optischen Atomspektren kommen die breiteren Banden in UV/Vis-Molekülspektren durch eine nichtaufgelöste Schwingungsstruktur zustande. Mit den Elektronenübergängen werden gleichzeitig Schwingungen angeregt. Die breiten Banden bei Komplexen kann man allgemein auch dadurch erklären, dass die Metall-Ligand-Schwingungen dazu führen, dass die Term-aufspaltungsenergien oszillieren, sich also ständig etwas ändern. Zusätzlich beobachtet man bei manchen Banden eine Feinstruktur, etwa eine Aufspaltung. Diese beruht auf der oben erwähnten Spin-Bahn-Kopplung, d. h. der Wechselwirkung zwischen dem Bahnmoment  $\vec{L}$  und dem Spinnmoment  $\vec{S}$ , die zur Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  führt ( $J$ -Kopplung).

**Zusammenhang zwischen Einelektronen- und Mehrelektronennäherung oder der Methode des starken und schwachen Feldes.** Der Zusammenhang zwischen Zustand (Term) und  $t_{2g}^3e_g^2$ -Elektronenbesetzung wird am Beispiel des  $d^2$ - und  $d^6$ -Ions erläutert (Abb. 3.17 und 18). Im linken Teil der Abbildungen ist die Term-aufspaltung für die freien Ionen im Oktaederfeld gezeigt. Wenn die Energiediffe-

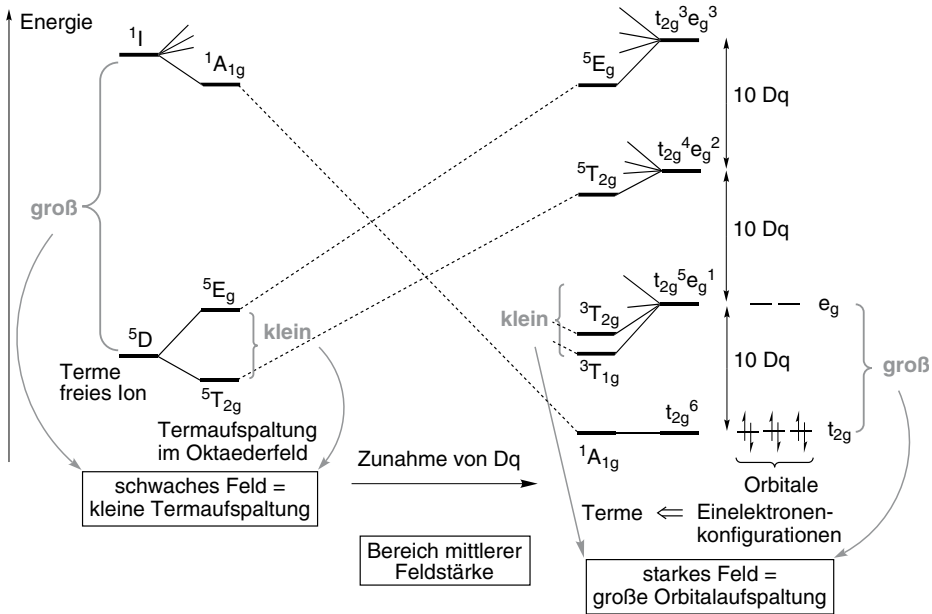


**Abb. 3.17:** Ausschnitt aus einem Korrelationsdiagramm für die Termaufspaltung eines  $d^2$ -Ions im Oktaederfeld ( $d^8$ -Ions im Tetraederfeld) nach der Methode des schwachen und des starken Feldes. Aus Gründen der Übersicht sind hauptsächlich die Triplett-Terme enthalten. Die Singulett-Terme sind nur angedeutet. Als Folge der Wechselwirkung der  ${}^3T_{1g}$ -Terme ändert sich der energetische Abstand zwischen dem  ${}^3T_{1g}$ - und dem  ${}^3T_{2g}$ -Term von  $8 Dq$  (links) auf  $10 Dq$  (rechts) mit steigender Feldstärke.

renz zwischen den Termen des freien Ions groß ist, im Vergleich zu den Termaufspaltungen im Kristallfeld, liegt ein schwaches Feld vor. Im rechten Teil der Abbildungen findet sich die Kristallfeldaufspaltung der Orbitale. Wenn diese Orbitalaufspaltung groß ist gegenüber dem energetischen Abstand der aufgespaltenen Terme, dann hat man es mit einem starken Feld zu tun. Zur Orbitalaufspaltung sind die Energieniveaus für die verschiedenen Grund- und angeregten Einelektronenkonfigurationen ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) gezeigt. Diesen Elektronenkonfigurationen lassen sich Terme zuordnen, die ihre Entsprechung in Termen aus der Aufspaltung des freien Ions finden. Eine Verbindung der Terme gleicher Symmetrie unter Beachtung der Nichtkreuzungsregel zeigt dann qualitativ, wie sich die Termenergie mit steigender Feldstärke ändert und deutet den Zustand bei einer mittleren Feldstärke an, wie er in vielen realen Komplexen vorliegt.

Das Beispiel des  $d^6$ -Ions in Abb. 3.18 stellt den Übergang vom schwachen zum starken Feld und dabei von der high-spin- zur low-spin-Konfiguration heraus.

Bei der Einelektronennäherung des Kristallfeldmodells wurde auf die Änderung der Orbitalaufspaltung als Funktion der Liganden hingewiesen. Für das Termesystem eines Komplexions lassen sich nun quantitative Berechnungen durchführen. Die Ergebnisse werden in Energieniveau-Diagrammen dargestellt, in denen die Termenergien als Funktion der Aufspaltungsenergie angegeben sind. Solche Darstellungen sind z. B. die **Orgel-Diagramme**. Hier werden die relativen Energien der verschiedenen elektronischen Zustände für ein konkretes Metallion in Abhän-

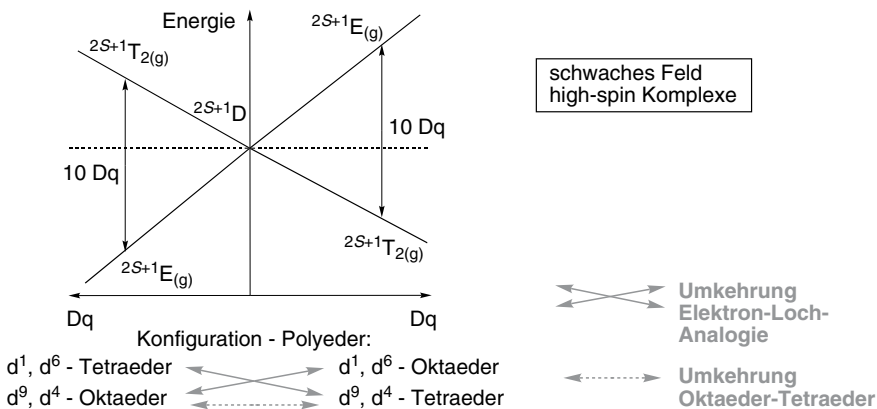


**Abb. 3.18:** Ausschnitt aus einem Korrelationsdiagramm für die Term-aufspaltung eines  $d^6$ -Ions im Oktaederfeld nach der Methode des schwachen und des starken Feldes. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind fast nur die wesentlichen Quintett- und Singulett-Terme enthalten. Das Korrelationsdiagramm kann mit dem Tanabe-Sugano-Diagramm in Abb. 3.23 verglichen werden.

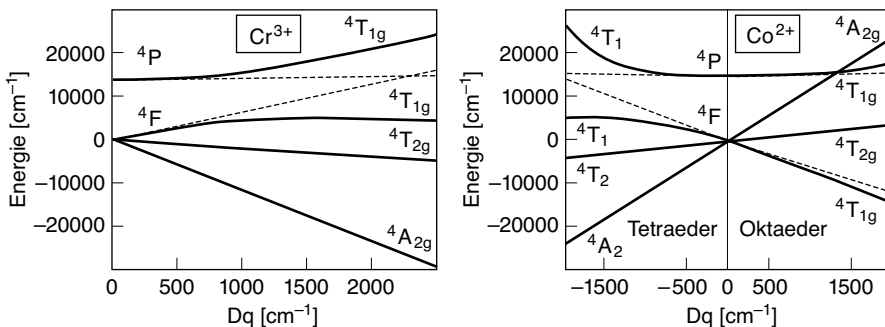
gigkeit von dem Kristallfeldstärkeparameter  $\Delta$  in  $Dq$  oder  $10Dq$  aufgetragen. Die einfachsten Orgel-Diagramme sind jene für Ionen mit einem D-Grundterm, also zu einer  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  oder  $d^9$ -Konfiguration (Abb. 3.19). Der D-Grundterm spaltet in einen  $T_{2(g)}$ - und einen  $E_{(g)}$ -Term auf, deren energetischer Abstand mit zunehmender Feldstärke steigt.

Das Orgel-Diagramm für ein  $Cr^{3+}$ -( $d^3$ -)Ion zeigt die Aufspaltung und den Verlauf der Quartett-Terme mit steigender Feldstärke (Abb. 3.20). Während sich die  $A_{2g}$ - und  $T_{2g}$ -Termenergien weitgehend linear mit der Feldstärke ändern, sind die beiden  $T_{1g}$ -Termenergien gekrümmt. Dieser nichtlineare Verlauf ist eine Folge der Termwechselwirkung zwischen dem  ${}^4T_{1g}(F)$ - und dem  ${}^4T_{1g}(P)$ -Zustand (s. o.). Die gestrichelten Linien im Diagramm stellen die Energien der  $T_{1g}$ -Terme vor ihrem „Mischen“ dar. Man erkennt, dass die Linien sich schneiden würden. **Es gilt, dass Terme gleicher Symmetrie sich nicht kreuzen dürfen (Nichtkreuzungsregel). Je näher sich die Energien symmetriegleicher Zustände kommen, desto mehr Mischung tritt auf, mit der Folge einer Energieerhöhung des oberen Terms und einer Energieerniedrigung des unteren Terms.**

Im Orgel-Diagramm für ein  $Co^{2+}$ -( $d^7$ -)Ion im tetraedrischen und oktaedrischen Feld erkennt man wieder, dass die tetraedrische Aufspaltung die Umkehrung der



**Abb. 3.19:** Qualitatives Energieniveau-(Orgel-)Diagramm für Ionen mit einem D-Grundterm ( $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  und  $d^9$ ) im schwachen oktaedrischen (high-spin-Komplex) und tetraedrischen Feld. Die Werte für die Spinnultiplizität  $2S+1$  können 2 oder 5 betragen. Man beachte die Umkehrung der Aufspaltung zwischen  $d^1$  und  $d^9$  sowie  $d^4$  und  $d^6$  und vom oktaedrischen zum tetraedrischen Feld. Im oktaedrischen Feld gilt der Symmetrieindex g.



**Abb. 3.20:** Orgel-Diagramme für  $Cr^{3+}$  ( $d^3$ ) im schwachen oktaedrischen Feld und  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) im tetraedrischen und schwachen oktaedrischen Feld (high-spin). Die gestrichelten Linien deuten die Energien der  $T_{1g}$ -Terme vor dem Mischen an.

Oktaederaufspaltung ist. Die  $T_1$ -Terme mischen stärker im tetraedrischen als im oktaedrischen Feld. Grund des Unterschiedes ist ihr verschiedener energetischer Abstand. Beim Tetraeder ist der  $T_1(F)$ -Term energetisch der oberste und nähert sich mit ansteigendem Feld dem  $T_1(P)$ -Term weiter an, während  $T_{1g}(F)$  im Oktaederfeld von vorneherein energetisch am tiefsten liegt und sich mit steigender Feldstärke von  $T_{1g}(P)$  noch weiter entfernt.

Orgel-Diagramme enthalten nur den weak-field- oder high-spin-Fall. Energie-reichere low-spin-Zustände sind nicht enthalten, obwohl es natürlich möglich wäre, diese zu berücksichtigen. Aber die Orgel-Diagramme sind zu einer Konfiguration nur für ein bestimmtes Ion quantitativ erstellt und auszuwerten.

### 3.9.7 Ligandenfeldtheorie

Für eine gemeinsame Behandlung von high- und low-spin-Termen in Übergangsmetallkomplexen müssen die zwischenelektronischen Abstoßungen berücksichtigt werden, die zu den Energieunterschieden zwischen den verschiedenen Termen führen. Die **Racah-Parameter  $B$  und  $C$**  drücken diese zwischenelektronische Abstoßung aus. Quantenmechanisch handelt es sich um Linearkombinationen von Coulomb- und Austauschintegralen. Sie können berechnet werden, aber im Allgemeinen behandelt man sie als empirische Parameter, die aus den Spektren der freien Ionen erhalten werden. Bei einer solchen oder ähnlichen Parametrisierung des Kristallfeldmodells spricht man von der Ligandenfeldtheorie. Der Begriff Ligandenfeldtheorie wird oft auch als Anwendung der MO-Theorie für Metallkomplexe verwendet. Tatsächlich ist die semiempirische Ligandenfeldtheorie eine Erweiterung der Kristallfeldtheorie, bei der eine näherungsweise Berücksichtigung der elektronischen Struktur der Liganden erfolgt. Dies geschieht über Parameter, die an experimentelle Daten, z. B. aus elektronischen Absorptionsspektren, angepasst werden. Der Parameter  $B$  ist gewöhnlich ausreichend, um die Energiedifferenz zwischen Zuständen mit gleicher Spinnultiplizität zu berechnen. So beträgt z. B. die Differenz zwischen einem F- und dem begleitenden P-Term im freien Ion  $15B$ . Für den Energieunterschied von Zuständen verschiedener Spinnultiplizität sind beide Racah-Parameter  $B$  und  $C$  notwendig. Die Differenz zwischen dem  ${}^4F$ -Grundterm und dem niedrigsten Dublettzustand  ${}^2G$  ist  $4B + 3C$ . Für die meisten Übergangsmetalle kann  $B$  mit ungefähr  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $C \approx 4B$  angenommen werden (Tab. 3.9).

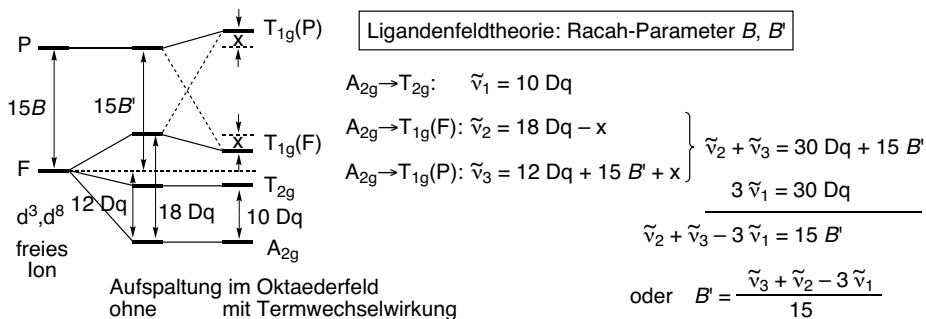
**Tab. 3.9:** Racah-Parameter  $B$  und  $C$  für freie Übergangsmetallionen.

Ion	$B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$C$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$C/B$
Ti <sup>2+</sup>	718	2629	3.66
V <sup>2+</sup>	766	2855	3.73
Cr <sup>3+</sup>	918	3850	4.19
Mn <sup>2+</sup>	960	3325	3.46
Fe <sup>2+</sup>	1058	3901	3.69
Co <sup>2+</sup>	971	4366	4.50
Co <sup>3+</sup>	1100		
Ni <sup>2+</sup>	1041	4831	4.64
Rh <sup>3+</sup>	720		
Ir <sup>3+</sup>	660		
Pt <sup>4+</sup>	720		

Der Racah-Parameter  $B'$  für Metallkomplexe ist kleiner als der des zugehörigen freien Ions und wird zur Unterscheidung mit  $B'$  bezeichnet. Der Wert für  $B'$  kann aus den Spektren der Komplexe (mit F-Grundtermen des freien Ions) erhalten werden, wenn alle drei Übergänge beobachtet werden. Es gilt dann die Beziehung

$$15 B' = \tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_2 - 3 \tilde{\nu}_1 \quad \text{mit} \quad \tilde{\nu}_3 > \tilde{\nu}_2 > \tilde{\nu}_1.$$

Die Ableitung dieser allgemeinen Beziehung ist in Abb. 3.21 anhand der Aufspaltung eines F-Terms für eine  $d^3$ -,  $d^8$ -Konfiguration im Oktaederfeld mit der Termwechselwirkung illustriert.



**Abb. 3.21:** Aufspaltung und Wechselwirkung der Terme F und P zu einer  $d^3$ - oder  $d^8$ -Konfiguration im Oktaederfeld mit Gleichungssystem zur Bestimmung von  $B'$  aus den Absorptionsbanden. Zum energetischen Dq-Abstand der Spalterme vgl. Abb. 3.13.

Wenn statt drei nur zwei Übergänge beobachtet werden, weil die energiereichste Absorption z. B. durch Charge-Transfer-Banden verdeckt wird, ist es möglich,  $B'$  graphisch aus Tanabe-Sugano-Diagrammen zu ermitteln (s. u.) oder anhand von algebraischen Gleichungen zu berechnen (Tab. 3.10).

**Tab. 3.10:** Gleichungen zur Berechnung von Dq und  $B'$  aus der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  von Absorptionsbanden.

beobachtete Banden <sup>a)</sup>	$A_2$ -Grundzustand		$T_1$ -Grundzustand	
	Dq [cm <sup>-1</sup> ]	$B'$ [cm <sup>-1</sup> ]	Dq [cm <sup>-1</sup> ]	$B'$ [cm <sup>-1</sup> ]
$\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_1/10$	$(\tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_2 - 3 \tilde{\nu}_1)/15$	$(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)/10$	$(\tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_2 - 3 \tilde{\nu}_1)/15$
$\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_1/10$	$\frac{(\tilde{\nu}_2 - 2 \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)}{3(5 \tilde{\nu}_2 - 9 \tilde{\nu}_1)}$	$(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)/10$	$\frac{-\tilde{\nu}_1(\tilde{\nu}_2 - 2 \tilde{\nu}_1)}{3(4 \tilde{\nu}_2 - 9 \tilde{\nu}_1)}$
$\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_1/10$	$\frac{(\tilde{\nu}_3 - 2 \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_1)}{3(5 \tilde{\nu}_3 - 9 \tilde{\nu}_1)}$	$\left[ \sqrt{5 \tilde{\nu}_3^2 - (\tilde{\nu}_3 - 2 \tilde{\nu}_1)^2} - 2(\tilde{\nu}_3 - 2 \tilde{\nu}_1) \right] / 40$	$(\tilde{\nu}_3 - 2 \tilde{\nu}_1 + 10 \text{ Dq}) / 15$
$\tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_3$	$\left[ 9(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3) - \sqrt{85(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_3)^2 - 4(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3)^2} \right] / 340$	$(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3 - 30 \text{ Dq}) / 15$	$\left[ \sqrt{85 \tilde{\nu}_3^2 - 4(\tilde{\nu}_3 - 2 \tilde{\nu}_2)^2} - 9(\tilde{\nu}_3 - 2 \tilde{\nu}_2) \right] / 340$	$(\tilde{\nu}_3 - 2 \tilde{\nu}_2 + 30 \text{ Dq}) / 15$

<sup>a)</sup>  $\tilde{\nu}_3 > \tilde{\nu}_2 > \tilde{\nu}_1$ , gleichzeitig aber  $\tilde{\nu}_3 = T_1(F) \rightarrow T_1(P)$  bei  $T_1$ -Grundzustand.

**Beispiele:**

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ :  $\bar{\nu}_1 \approx 8700$ ,  $\bar{\nu}_2 \approx 14\,900$ ,  $\bar{\nu}_3 \approx 25\,300 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 3.15)  $\Rightarrow B' = 940 \text{ cm}^{-1}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ :  $\bar{\nu}_1 \approx 10\,750$ ,  $\bar{\nu}_2 \approx 17\,500$ ,  $\bar{\nu}_3 \approx 28\,200 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow B' = 897 \text{ cm}^{-1}$

vergleiche freies  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion:  $B = 1041 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 3.9 u. 11)

für weiteres Beispiel, siehe Text zu Abb. 3.22

Es wird darauf hingewiesen, dass die Berechnung der  $B'$ -Werte und ihre Ordnung gemäß der nephelauxetischen Reihe aus den Angaben von spektroskopischen Absorptionsbanden für Nickelkomplexe in Lehrbüchern oft variiert.

Es gilt allgemein, dass die zwischenelektronischen Abstoßungsparameter  $B'$  für Metallkomplexe kleiner sind, als die  $B$ -Werte der zugehörigen freien Ionen (Tab. 3.11), d. h.

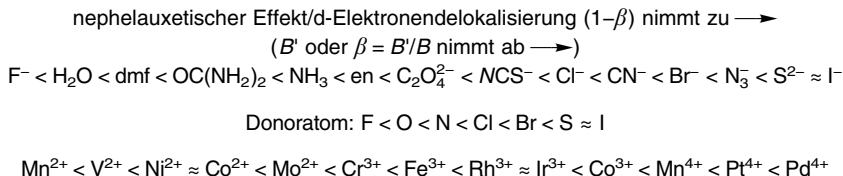
$$B'/B = \beta < 1.$$

Der Quotient  $\beta$  heißt nephelauxetisches Verhältnis. Mit dem **nephelauxetischen** oder wolkenausdehnenden **Effekt** (*nephéle* = griech. Nebel, Wolke, *auxésis* = griech. Ausdehnung) wird die geringere Abstoßung zwischen den d-Elektronen im Komplex im Vergleich zum freien Ion bezeichnet. Die verminderte repulsive Wechselwirkung beruht auf der Delokalisierung der Metall-d-Elektronen in Molekülorbitale, die sich über die Liganden erstrecken, was zu einer effektiven Vergrößerung der Orbitalwolken führt (daher der Name). Daneben gelangt über die Metall–Ligand-Bindung Elektronendichte in die *ns*- und *np*-Orbitale des Metallatoms (vergleiche dazu das MO-Diagramm in Abb. 3.25). Diese Orbitale haben mehrere relative Aufenthaltsmaxima, von denen einige näher am Atomkern liegen. Eine zunehmende Elektronendichte in den Metall-s- und -p-Orbitalen führt zu etwas stärkerer Abschirmung der d-Elektronen von der Kernladung im Komplex gegenüber dem freien Ion. Eine stärkere Abschirmung hat dann ebenfalls eine etwas größere Ausdehnung des Orbitals zur Folge. Der Vergleich der  $B'$ -Werte für die Liganden (Tab. 3.11) zeigt, dass sich diese relativ zueinander unabhängig vom Metallatom

**Tab. 3.11:** Beispiele für Racah-Parameter  $B$  und  $B'$  für die freien Ionen und Komplexe von ausgewählten d-Metallen.

Ligand \ $B'$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Rh}^{3+}$
-- freies Ion, $B$	918	960	1100	1041	720
6 $\text{F}^-$	820	845		960	
6 $\text{H}_2\text{O}$	725	835	720	940	510
6 $\text{NH}_3$	650		660	890	430
3 en	620	785	620	850	420
6 $\text{Cl}^-$	560	785		760	350
6 $\text{Br}^-$					280

anordnen lassen. Für die Liganden und für die Metallionen lässt sich eine **nephelauxetische Reihe** aufstellen, die die Stärke der Delokalisierung angibt:



Die Ordnung der Liganden untereinander ist relativ unabhängig von den Metallatomen und umgekehrt. Es drängt sich ein Vergleich mit der spektrochemischen Reihe auf (Abschn. 3.9.2). Die nephelauxetische Reihe für die Liganden entspricht von links nach rechts aber der Reihenfolge, die man intuitiv für eine zunehmende Kovalenz in der Metall—Ligand-Bindung erwarten würde. Kleinere  $B'$ -Werte im Vergleich der Liganden zeigen eine höhere Kovalenz in der Metall-Ligand-Wechselwirkung an, z. B. ist  $B'$  für  $\text{NH}_3$  kleiner als für  $\text{H}_2\text{O}$ . Ligandenfeld- und MO-Theorie konvergieren hier zum gleichen Ergebnis (vgl. MO-Theorie, Abschn. 3.9.8). Die nephelauxetischen Reihen von Liganden und Metallionen können mit  $h$ - und  $k$ -Werten quantifiziert werden (Tab. 3.12):

$$(B-B')/B = (1-B'/B) = (1-\beta) \approx h(\text{Ligand}) \cdot k(\text{Metall})$$

Je größer die Werte für  $h$  oder  $k$  sind, desto stärker wirken die Liganden oder Metallionen delokalisierend. In einem Komplex  $\text{ML}_n$  ist der nephelauxetische Gesamteffekt dann das Produkt  $h(n \text{ Ligand}) \cdot k(\text{Metall})$ .

**Tab. 3.12:** Quantifizierte nephelauxetische Reihen für Liganden und Metallionen.

Ligand	$h$	Metallion	$k$
6 $\text{F}^-$	0.8	$\text{Mn}^{2+}$	0.07
6 $\text{H}_2\text{O}$	1.0	$\text{V}^{2+}$	0.1
6 $\text{NH}_3$	1.4	$\text{Ni}^{2+}$	0.12
3 en	1.5	$\text{Cr}^{3+}$	0.20
6 $\text{Cl}^-$	2.0	$\text{Fe}^{3+}$	0.24
6 $\text{CN}^-$	2.1	$\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$	0.28
6 $\text{Br}^-$	2.3	$\text{Co}^{3+}$	0.33
6 $\text{N}_3^-$	2.4	$\text{Mn}^{4+}$	0.5
6 $\text{I}^-$	2.7	$\text{Pt}^{4+}$	0.6
		$\text{Ni}^{4+}$	0.8

Darstellungen für eine zusammenfassende Beschreibung der Termenergien verschiedener elektronischer Zustände in Übergangsmetallkomplexen, d. h. eine vollständige Interpretation von optischen Spektren, sind die **Tanabe-Sugano-Diagramme**. Im Unterschied zu den Orgel-Diagrammen enthalten die Termschemata



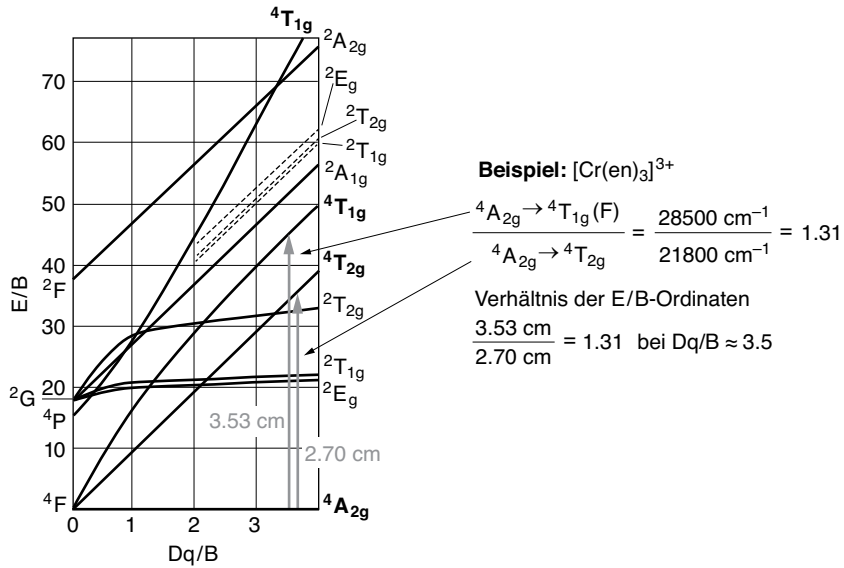
nach Tanabe und Sugano auch die low-spin-Terme. Die Verwendung der Racah-Parameter  $B$  und  $C$  führt zu einer Allgemeingültigkeit des Diagramms einer  $d^n$ -Konfiguration für verschiedene  $M^{z+}$ -Ionen. Bei der Auftragung der Tanabe-Sugano-Diagramme wird der jeweilige Grundzustand als Abszisse genommen, und die Energien der anderen Terme werden relativ dazu dargestellt. Wie bei den Orgel-Diagrammen wird die Energie als Funktion des Kristallfeldstärkeparameters  $\Delta$  ( $Dq$ ) aufgetragen. Für die Allgemeingültigkeit in Bezug auf verschiedene Metallionen mit einer  $d^n$ -Konfiguration werden die Skalen der beiden Achsen auf  $B$  normiert, die Einheiten sind also  $E/B$  und  $Dq/B$ . Gleichzeitig sind zur genauen Energieniveaudarstellung Annahmen über den relativen Wert  $C/B$  enthalten. Diese notwendige Annahme eines zweiten Parameters zur Beschreibung der zwischenelektronischen Abstoßung ist ein Nachteil der Tanabe-Sugano-Diagramme, der ihre Allgemeingültigkeit etwas einschränkt. Die Diagramme wurden für Verhältnisse berechnet, die am wahrscheinlichsten für die Ionen der ersten Übergangsreihe sind (vgl. Tab. 3.9). Die Kurvenverläufe in den Diagrammen sind gegenüber Änderungen des  $C/B$ -Verhältnisses nicht sehr empfindlich. Das  $C/B$ -Verhältnis ist nur für die Abstände von Termen mit verschiedener Multiplizität von Bedeutung. Sofern für  $d \rightarrow d$ -Absorptionsbanden nur Terme mit der Multiplizität des Grundterms betrachtet werden, ist deren Energie nur eine Funktion von  $B$ , und das Diagramm gilt dann für jedes Ion mit der entsprechenden Konfiguration. Der Parameter  $B$  für die Interpretation eines Metallkomplex-Spektrums ist allerdings kleiner als im freien Ion ( $B' < B$ ). Abhängig von den Liganden werden für das gleiche Zentralion verschiedene  $B'$ -Werte erhalten oder angenommen (s. o.).

Im Tanabe-Sugano-Diagramm für das  $d^3$ -Ion (Abb. 3.22) sind die für die Spin-erlaubten Übergänge wesentlichen Quartett-Energieniveaus hervorgehoben. Die scheinbare Andersartigkeit der Energieverläufe im Vergleich zum Orgel-Diagramm für  $d^3$  (vgl. Abb. 3.20) ist auf die Verwendung des  ${}^4A_{2g}$ -Grundterms als Abszisse zurückzuführen.

Die folgenden Regeln gelten für ein Term-Diagramm:

1. Zustände  ${}^{2S+1}I$  mit gleicher Symmetrie ( $I$ ) und Multiplizität ( $2S + 1$ ) können sich nicht kreuzen (Nichtkreuzungsregel).
2. Die Energien von nur einmal auftretenden Zuständen ändern sich linear mit der Ligandenfeldstärke. Mehrmals auftretende Zustände zeigen aufgrund von Termwechselwirkungen einen gekrümmten Kurvenverlauf.
3. Für Zustände aus einem gemeinsamen Ursprungsterm  ${}^{2S+1}L$  des freien Ions gilt im Ligandenfeld der Schwerpunktsatz, wenn keine Termwechselwirkungen auftreten.

Anhand des Tanabe-Sugano-Diagramms für das  $d^3$ -Ion soll eine graphische Abschätzung für  $B'$  aus der Beobachtung von nur zwei Banden demonstriert werden. Der  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex zeigt zwei Absorptionsbanden bei  $21\,800\text{ cm}^{-1}$  und bei  $28\,500\text{ cm}^{-1}$ , die den  $d \rightarrow d$ -Übergängen  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  und  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$  zugeord-



**Abb. 3.22:** Tanabe-Sugano-Diagramm für ein  $d^3$ -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld ( $C/B = 4.50$ ) und Illustration der graphischen Abschätzung von  $B'$  aus der Beobachtung von nur 2 Absorptionsbanden.

net werden können. Ein dritter Übergang [ $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\text{P})$ ] ist durch zusätzliche energiereichere Charge-Transfer-Banden verdeckt. Das Verhältnis der beiden Energien dieser Banden von 1.31 (Abb. 3.22) wird durch Ausmessen der Ordinatenstrecken der beiden Übergänge mit einem Lineal bei  $Dq/B \approx 3.5$  erreicht. An dieser Stelle hat  $E/B$  (im Komplex  $E/B'$ ) für den Übergang  $4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$  den Wert von ungefähr 35, also

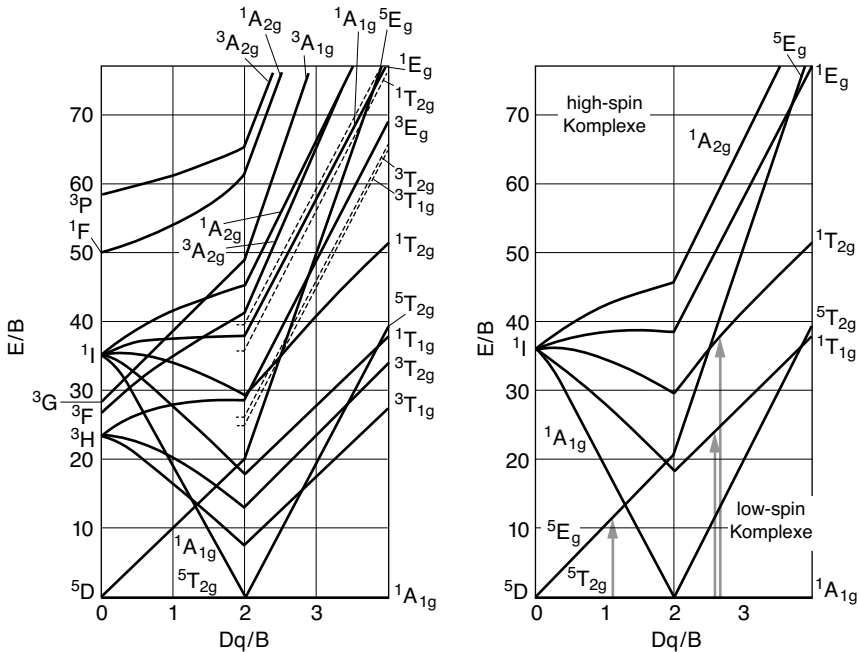
$$\frac{E}{B'} = \frac{4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}}{B'} = \frac{21\,800 \text{ cm}^{-1}}{B'} \approx 35 \Rightarrow B' \approx 623 \text{ cm}^{-1}.$$

Auflösung der Beziehung nach  $B'$  ergibt einen Wert von  $623 \text{ cm}^{-1}$ . Zur Kontrolle kann zusätzlich der Übergang  $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\text{F})$  bei  $Dq/B \approx 3.5$  verwendet werden:

$$\frac{E}{B'} = \frac{4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\text{F})}{B'} = \frac{28\,500 \text{ cm}^{-1}}{B'} \approx 46 \Rightarrow B' \approx 620 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Wert für  $B'$  kann mit der Eintragung in Tab. 3.11 verglichen werden. Natürlich ist die Genauigkeit einer solchen graphischen Auswertung begrenzt. Eine algebraische Berechnung nach Tab. 3.10 ergibt

$$B' = \frac{(\bar{\nu}_2 - 2\bar{\nu}_1)(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}{3(5\bar{\nu}_2 - 9\bar{\nu}_1)} = \frac{-15\,100 \cdot 6700}{3(-53\,700)} \text{ cm}^{-1} = 628 \text{ cm}^{-1}.$$



**Abb. 3.23:** Tanabe-Sugano-Diagramm für ein  $d^6$ -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld ( $C/B = 4.8$ ), links vollständiges Energiediagramm mit Einbeziehung zahlreicher Triplett- und aller Singulett-Terme, rechts nur mit den relevanten Quintett- und Singulettzuständen. Die scheinbare Diskontinuität bei  $Dq/B = 2$  resultiert aus dem Wechsel des Grundzustands von  ${}^5T_{2g}$ -high-spin nach  ${}^1A_{1g}$ -low-spin. In das rechte Diagramm eingezeichnet sind die im sichtbaren und nahen UV-Bereich beobachtbaren Spin-erlaubten Übergänge.

Mit  $B'$  kann dann die Wellenzahl des energiereichsten Übergangs  $\tilde{\nu}_3$  berechnet werden. Für  $B' = 620 \text{ cm}^{-1}$  errechnet sich

$$\tilde{\nu}_3 = 15 B' + 3 \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = (9300 + 3 \cdot 21\,800 - 28\,500) \text{ cm}^{-1} = 46\,200 \text{ cm}^{-1}.$$

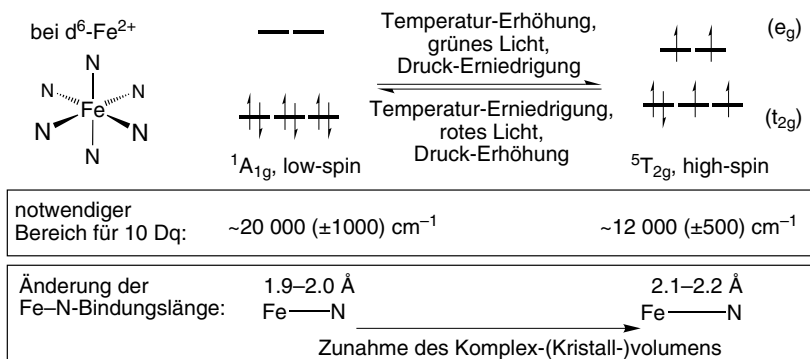
Ein Tanabe-Sugano-Diagramm für eine  $d^6$ -Konfiguration, bei der high- und low-spin-Anordnungen als Grundzustand möglich sind, zeigt Abb. 3.23. Der freie-Ion high-spin-Grundzustand  ${}^5D$  spaltet im oktaedrischen Feld in den  ${}^5T_{2g}$ -Grundzustand und den angeregten  ${}^5E_g$ -Zustand auf. Ihr energetischer Abstand nimmt mit steigender Feldstärke zu. Der low-spin- ${}^1I$ -Term ( $L = 6$ , Bahnmultiplizität 13) liegt im freien Ion bei sehr hoher Energie und spaltet unter dem Einfluss des Ligandenfeldes in  ${}^1A_{1g}$ ,  ${}^1A_{2g}$ ,  ${}^1E_g$ ,  ${}^1T_{1g}$ ,  ${}^1T_{2g}$  ( $2x$ ) auf. Von diesen wird der low-spin- ${}^1A_{1g}$ -Term durch das Ligandenfeld stark stabilisiert. Seine Energie fällt steil ab, bis er bei  $Dq/B = 2$  energetisch unter den  ${}^5T_{2g}$ -Zustand sinkt. An diesem Punkt wird der low-spin- ${}^1A_{1g}$ -Term der Grundzustand, und es erfolgt Spinpaarung. Mit der Änderung

des Grundterms tritt eine scheinbare Diskontinuität im Diagramm auf, denn die Energien der anderen Terme werden jetzt auf den neuen Grundzustand bezogen.

Für high-spin- $d^6$ -Komplexe sind die Quintettzustände mit einem Spin-erlaubten Übergang  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  relevant. Die blaue Farbe des high-spin-Komplexes  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  rührt von *einer* Bande bei  $13\,000\text{ cm}^{-1}$  her, wenn man außer Acht lässt, dass der angeregte  ${}^5E_g$ -Zustand durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespalten ist und daher eigentlich zwei Banden auftreten. Für low-spin- $d^6$ -Komplexe sollte man die Übergänge  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  und  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  im Sichtbaren und nahen UV erwarten. Weitere potentielle Übergänge liegen energetisch zu hoch. Für die beiden beobachteten Übergänge muss wegen der unterschiedlichen Steigungen der zugehörigen Termenergien die Energie des  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ -Übergangs mit stärkerem Feld etwas mehr zunehmen, als die des  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ -Übergangs. Die zwei  $d \rightarrow d$ -Absorptionsbanden von  $d^6$ -low-spin-Komplexen sollten bei größeren Dq-Werten also weiter auseinander liegen.

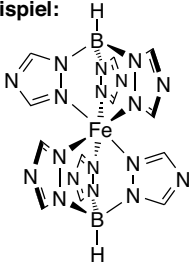
Der energetische Unterschied zwischen high-spin- und low-spin-Form kann im Bereich der thermischen Anregungsenergie liegen. Häufige Beispiele sind Eisen(II)-Komplexe mit sechs Stickstoff-Donorliganden. In vielen Fällen kann man hier einen temperatur- oder druckabhängigen **Spinübergang (Spincrossover)**, d. h. ein **Spingleichgewicht** beobachten. Der Spinübergang zwischen dem energetisch stabileren, hier diamagnetischen low-spin-Zustand und dem paramagnetischen high-spin-Zustand mit vier ungepaarten Elektronen lässt sich durch Variation der Temperatur, des Drucks und mit Licht induzieren.

Spinübergang, Spincrossover, Spingleichgewicht:



Im Festkörper findet man als kollektives Phänomen einen relativ abrupten Spinwechsel (Umklappen von Domänenbereichen, vgl. Magnetismus). In Lösung erfolgt ein allmählicher Spinübergang (Boltzmann-Verteilung). Temperaturvariable magnetische Suszeptibilitätsmessungen, UV/Vis- und  ${}^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie sowie die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) gestatten eine optimale Untersuchung dieses Phasenübergangs. (Für ein weiteres Beispiel zum Spincrossover siehe die substituierten Manganocenverbindungen in Abschn. 4.3.4.4.)

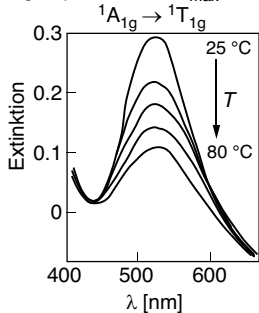
Beispiel:



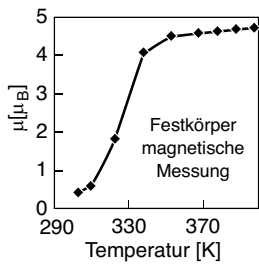
Übergangstemperatur  $T_{1/2} \approx 65^\circ\text{C}$   
(50% low- und high-spin)

UV/VIS in Lösung

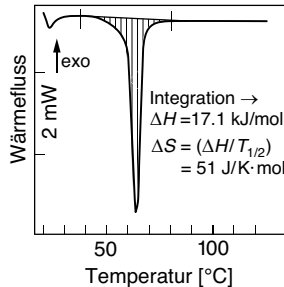
low-spin: rot,  $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$   
high-spin: farblos,  $\lambda_{\text{max}} > 800$



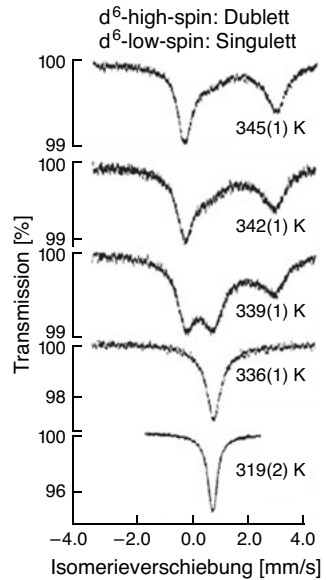
temperaturvariable Messungen:



DSC (differential scanning calorimetry)–Festkörper

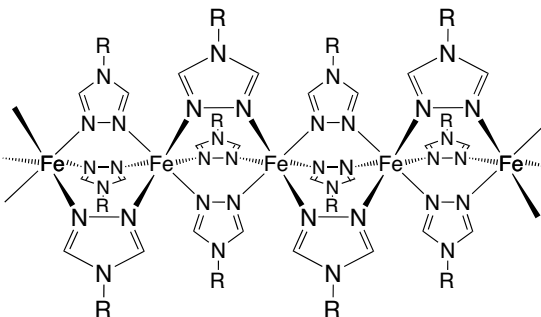


$^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie



Von koordinationspolymeren Eisen(II)- oder Eisen(III)-Verbindungen wie z. B. ein-dimensionalen  $[\text{Fe}(1,2,4\text{-triazol})_3]^{2+/3+}$ -Ketten erhofft man sich eine erhöhte Kooperativität der Metallatome in Bezug auf das Spinübergangsverhalten (vgl. Abschn. 3.9.7).

Koordinationspolymere mit Spincrossover-Eigenschaften



R = fehlt(Triazol-At-Anion), H,  $\text{NH}_2$ ,  
n-Alkyl,  $-(\text{CH}_2)_{2/3}\text{OH}$

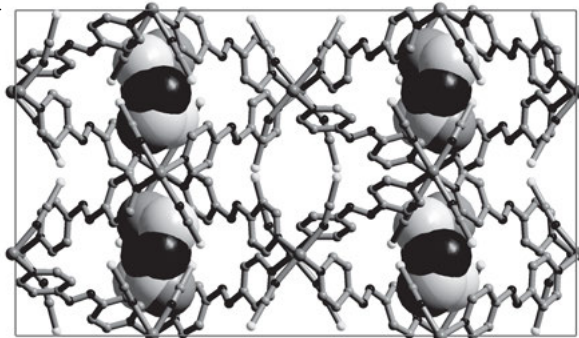
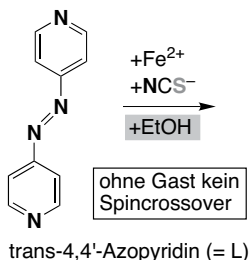
Gegenionen:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , Tosylat,  
 $3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  u.a.

Das Spincrossover-Phänomen bei den Eisen(II)-Koordinationspolymeren hängt häufig stark von der An- oder Abwesenheit von Kristall-Lösungsmittelmolekülen ab. Im (leeren)  $\text{Fe}^{2+}$ -Netzwerk mit dem trans-4,4'-Azopyridinliganden (L) wird kein Spingleichgewicht beobachtet. Die Verbindung  $2\text{D}[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2]$  bleibt im high-

spin-Zustand bis zu tiefen Temperaturen. Mit Gastmolekülen wie z. B. Ethanol findet man einen teilweisen Spinübergang zwischen 50–150 K. Ursache dieses Verhaltens ist eine Aufweitung des Gitters durch die Gastmoleküle und die Ausbildung von H-Brücken zu den S-Atomen der Isothiocyanatoliganden, welches die elektronische Situation am Eisenatom ein klein wenig ändert.

Gast-Einfluss auf Spincrossover-Eigenschaften bei Koordinationspolymeren

Bsp.:  $2D\text{-}\{[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2] \cdot 1/2\text{EtOH}\}$   
(EtOH-Gastmoleküle fehlgeordnet  
– raumerfüllend eingezeichnet)



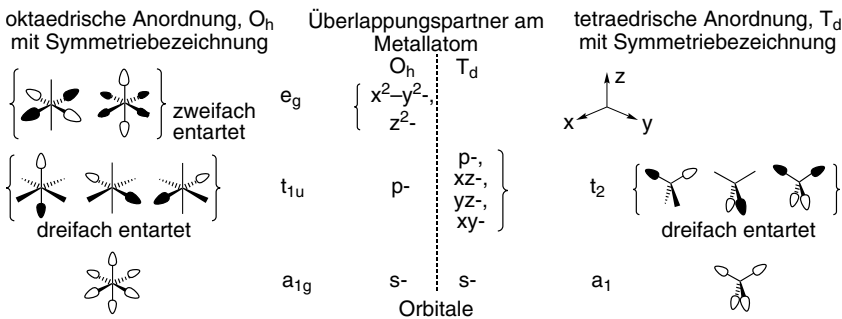
### 3.9.8 Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)

Die Molekülorbitaltheorie kann anders als das Kristallfeldmodell gut kovalente Bindungsanteile berücksichtigen. Die MO-Theorie enthält die soeben behandelte Kristallfeldaufspaltung und erweitert das CF-Modell um den Bereich der kovalenten Bindung. Quantitative Berechnungen gestalten sich bei der MO-Theorie jedoch schwieriger. Die Darstellung der Bindung in Komplexen nach der MO-Theorie erfolgt hier ohne mathematische Abhandlungen in einer anschaulichen Betrachtungsweise.

Molekülorbitale werden durch Linearkombination der Atomorbitale erhalten (LCAO-Beschreibung). Die Orbitalbasis des Metallatoms wird gebildet aus den fünf  $(n-1)d$ -Orbitalen, dem einen  $ns$ - und den drei  $np$ -Orbitalen. Diese Orbitale werden mit den Valenzorbitalen der Liganden kombiniert. Wenn es sich bei den Liganden um mehratomige Ionen oder Moleküle handelt, ist es sinnvoll, zunächst die Molekülorbitale solcher Liganden getrennt aufzubauen und nur die relevanten Fragmentorbitale der Liganden mit den Metallorbitalen zu kombinieren. Der **Fragment-Molekülorbital-Ansatz** ist eine wichtige Methode zum qualitativen Verständnis der elektronischen Situation von Verbindungen, gerade auch in Metallkomplexen. Die Idee des Fragment-MO-Ansatzes ist, die Molekülorbitale aus den Valenzorbitalen von nur zwei aufbauenden Fragmenten zu bilden. So können z. B. die Molekülorbitale eines  $\text{L}_5\text{M}-\text{CO}$ -Komplexes aus der Wechselwirkung der Valenzorbitale von  $\text{ML}_5$  und den  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Valenzorbitalen von CO entwickelt werden (vgl. Abb. 3.29). Für die Kombination von Orbitalen gelten die folgenden Regeln:

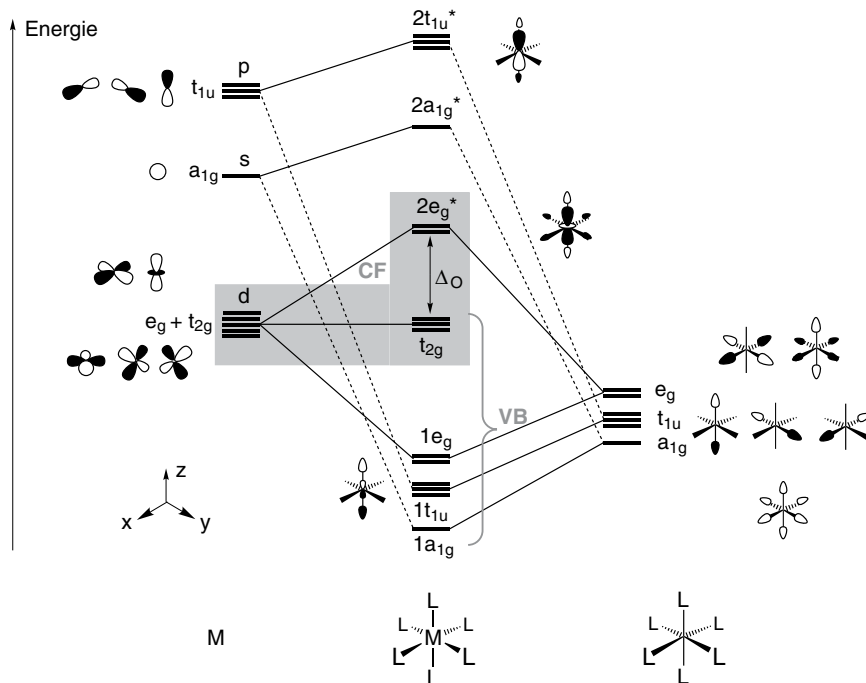
1. Es ist nur eine Wechselwirkung solcher Orbitale möglich, die die gleiche Symmetrie haben.
2. Der Energiegewinn aus einer Fragmentorbital-Wechselwirkung, d. h. die Aufspaltung zwischen bindendem und antibindendem Molekülorbital ist umso größer
  - je ähnlicher die Energien der beteiligten Fragmentorbitale sind und
  - je besser ihre Überlappung aufgrund ähnlicher Größe der bindenden Atome und Kürze der Bindung ist.

**MO-Beschreibung eines oktaedrischen  $\sigma$ -Komplexes.** Ein Komplex, bei dem die Bindung der Liganden an das Metallatom nur über zur Bindungsachse rotationsymmetrische  $\sigma$ -Orbitale erfolgt, wird als  $\sigma$ -Komplex bezeichnet. Diese  $\sigma$ -Orbitale können reine s- oder p-Funktionen oder aus s und p zusammengesetzte („Hybrid-“)Orbitale sein. In einem  $ML_6$ -Komplex soll sich an den Liganden (L) jeweils nur ein  $\sigma$ -Orbital befinden, d. h. L soll ein reiner  $\sigma$ -Donorligand sein. Aus sechs solcher  $\sigma$ -Orbitale an den Ecken eines Oktaeders können sechs Linearkombinationen für das  $L_6$ -Fragment gebildet werden (Abb. 3.24). Die energetische Aufspaltung dieser Linearkombinationen ist aufgrund ihres großen Abstands nur sehr gering. Mit einer Symmetrie-angepassten Darstellung dieser  $L_6$ -Fragmentorbitale erkennt man, welche Metallorbitale für eine Wechselwirkung in Frage kommen.



**Abb. 3.24:** Darstellung der sechs (vier) Linearkombinationen von sechs (vier)  $\sigma$ -Orbitalen in oktaedrischer (tetraedrischer) Anordnung mit Angabe der Symmetrie und der möglichen Metallorbitale für die Bindung (quadratisch-planar, s. Abb. 3.32).

Abb. 3.25 zeigt das Wechselwirkungsdiagramm der Orbitale des  $L_6$ -Fragments mit den neun Metallorbitalen. Die sechs energetisch niedrigsten (untersten) Molekülorbitale ( $1a_{1g}$  bis  $1e_g$ ) sind die bindenden Orbitale für die sechs M—L-Bindungen. Sie haben hauptsächlich Ligandencharakter oder sind, wie man sagt, an den Liganden zentriert. Ihnen entsprechen sechs M—L-antibindende Niveaus, die am Metallatom lokalisiert sind. Es sind dies die sechs obersten oder energetisch am höchsten liegenden Orbitale ( $2e_g^*$  bis  $2t_{1u}^*$ ). Die unterschiedlichen Beiträge der beteiligten Frag-



**Abb. 3.25:** Molekülorbitaldiagramm eines oktaedrischen  $\sigma$ -Komplexes, entwickelt aus der Wechselwirkung der sechs Valenzorbitale des  $L_6$ -Fragments mit den Metall-Valenzorbitalen. Die Verwendung gestrichelter und durchgezogener Linien im Diagramm soll den unterschiedlichen Beitrag der jeweiligen Fragmentorbitale zum Molekülorbital andeuten. Von den Molekülorbitalen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich drei exemplarisch gezeichnet (je eines aus dem  $1t_{1u}$ -,  $2e_g^*$ - und dem  $2t_{1u}^*$ -Satz).

mentorbitale werden für drei in der Abbildung beispielhaft skizzierte Molekülorbitale durch die unterschiedlich großen Orbitalbeiträge zum Ausdruck gebracht. Als prinzipielle energetische Reihenfolge der Orbitale erkennt man Ligandenorbitale < Metall-d < Metall-s < Metall-p. Die drei entarteten d-Niveaus mit  $t_{2g}$ -Symmetrie verbleiben in einem reinen  $\sigma$ -Komplex als nichtbindende Orbitale. Sind neben den sechs M—L-bindenden auch diese  $t_{2g}$ -Orbitale vollständig mit Elektronen gefüllt, dann liegt ein 18-Valenzelektronenkomplex vor. Die neun untersten Orbitale können als das Valenzbindungskonzept interpretiert werden, das sich in der MO-Theorie auf diese Weise wiederfindet. Im MO-Diagramm ist 18 die Elektronenzahl bevor mit der Auffüllung der antibindenden Orbitale begonnen wird. In der MO-Theorie ist ein 19- oder 20-Elektronenkomplex zwanglos möglich, anders als im VB-Konzept, wo dafür die nächste d-Schale herangezogen werden musste (s. Abschn. 3.9.1).

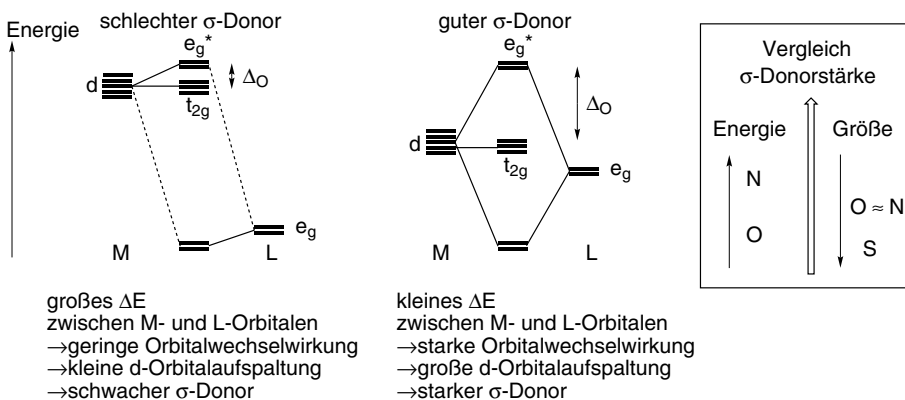
Besonders wichtig ist der Metall-zentrierte d-Orbitalteil des Diagramms, bestehend aus den  $t_{2g}$ - und den  $e_g^*$ -Orbitalen, der den fünf d-Orbitalen des Kristallfeldmodells entspricht. **Der energetische Abstand zwischen  $t_{2g}$  und  $e_g^*$  ist die** von dort



vertraute **Oktaederaufspaltungsenergie  $\Delta_O$  oder  $10 Dq$** . So findet sich auch die Kristallfeldaufspaltung in der MO-theoretischen Beschreibung eines Komplexes wieder. Zu beachten ist, dass in der weitergehenden MO-Theorie eine Aussage zum bindenden Charakter der Orbitale getroffen wird, was in der Kristallfeldtheorie nicht enthalten war. **Im CF-Modell waren die  $e_g$ -Orbitale gegenüber den  $t_{2g}$ -Niveaus „nur“ destabilisiert, im MO-Modell sind es zusätzlich M—L-antibindende  $e_g^*$ -Orbitale**. Die Ursache der d-Orbitalaufspaltung ist auch eine andere, nämlich die Orbitalwechselwirkung. Weiterhin wird jetzt ein Verständnis der Ligandenanordnung in der spektrochemischen Reihe möglich.

Der energetische Abstand zwischen  $t_{2g}$  und  $e_g^*$  ist eine Funktion der  $\sigma$ -Donor- und der  $\pi$ -Donor- oder Akzeptorstärke des Liganden. Was bedingt aber nun eine „gute“ oder im Vergleich „bessere“  $\sigma$ -Donorstärke? Für eine gute Orbitalwechselwirkung und damit einen großen Energiegewinn aus der Aufspaltung der resultierenden Molekülorbitale muss (i) der energetische Abstand zwischen der  $e_g$ -Ligandenkombination und dem Metall-d-Orbitalsatz möglichst gering sein, (ii) die Größe der Orbitale möglichst ähnlich und (iii) die Bindung möglichst kurz sein. **Je besser die M—L-Orbitalwechselwirkung ist, desto stärker werden die M—L-bindenden  $e_g$ -Orbitale energetisch abgesenkt und die  $e_g^*$ -Niveaus angehoben**. Da in einem  $\sigma$ -Komplex die  $t_{2g}$ -Niveaus als nichtbindende Orbitale ihre Energie nicht ändern, resultiert nur aus einer stärkeren Destabilisierung von  $e_g^*$  ein größerer  $t_{2g}$ – $e_g^*$ -Abstand und damit eine größere Oktaederaufspaltung (Abb. 3.26).

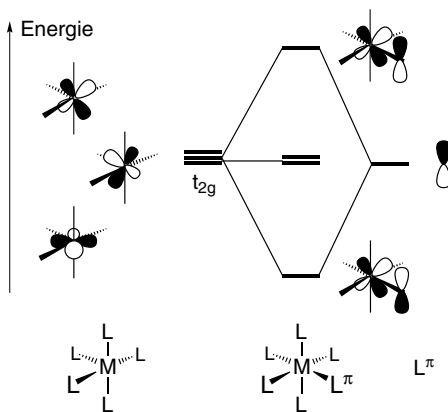
Das freie Elektronenpaar, z. B. eines Aminliganden, liegt energetisch höher und damit näher an den Metall-d-Niveaus als die freien Elektronenpaare eines Sauerstoff-Donoratoms. Die geringere Elektronegativität des Stickstoffatoms im Vergleich zum Sauerstoff führt dazu, dass bei ersterem die Orbitale energetisch höher liegen. Als Folge sind Stickstoffliganden bessere  $\sigma$ -Donoren und bauen ein stärkeres Ligandenfeld auf als Sauerstoff-Donorliganden. Eine bessere  $\sigma$ -Donorstärke



**Abb. 3.26:** Schematische Darstellung der d-Orbitalaufspaltung am Metallatom in einem  $\sigma$ -Komplex in Abhängigkeit von der Stärke der M—L-Orbitalwechselwirkung anhand des Energieunterschieds.

liegt auch bei besserer Überlappung zwischen den Ligand- und Metallorbitalen aufgrund einer kürzeren M—L-Bindung oder einer passenderen Orbitalgröße vor. Aus diesem Grund sind Schwefeldonoren schwächere Liganden als Sauerstoffdonoren. Die kontrahierten d-Orbitale am Metallatom können mit den diffuseren Orbitalen des weichen Schwefelatoms schlechter überlappen als mit den kleinen Orbitalen des harten Sauerstoffatoms, obwohl die Orbitalenergien beim Schwefel noch günstiger liegen als beim Stickstoff. Für ein vollständiges Verständnis müssen die  $\pi$ -Effekte betrachtet werden.

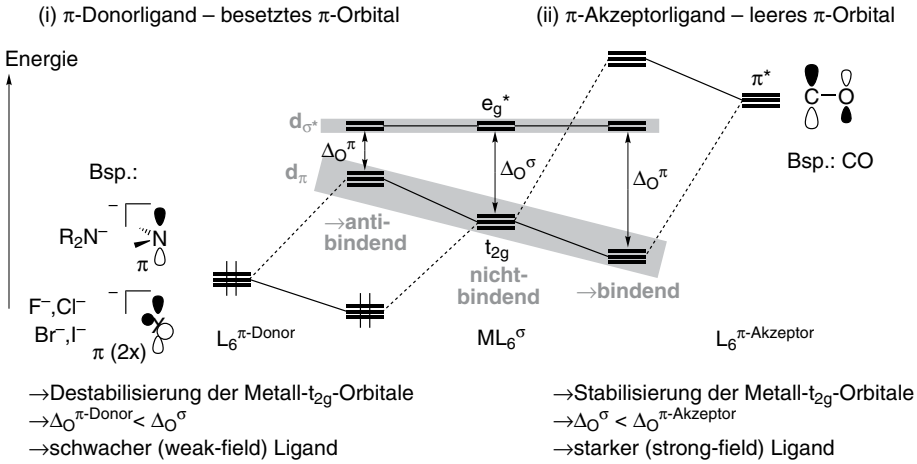
Wenn **zusätzliche  $\pi$ -Funktionen an den Liganden** vorliegen, wird der nicht-bindende Charakter der  $t_{2g}$ -Orbitale aufgehoben. Die  $p_{\pi}$ -Orbitale des Liganden wechselwirken ausschließlich mit den im  $\sigma$ -Komplex noch unbeteiligten  $t_{2g}$ -Orbitalen (Abb. 3.27).



**Abb. 3.27:** Darstellung der  $\pi$ -Wechselwirkung in einem oktaedrischen Komplex mit nur einem  $\sigma$ - $\pi$ -Liganden ( $L^{\pi}$ ) und fünf reinen  $\sigma$ -Liganden (L),  $ML_5(L^{\pi})$ . Grundsätzlich liegen die  $\pi$ -Funktionen näher an den d-Orbitalen als die  $\sigma$ -Funktionen der Liganden.

Für eine weitergehende Betrachtung gilt es, eine Fallunterscheidung nach Art der  $\pi$ -Funktion zu treffen: (i) Es liegt eine  **$\pi$ -Donorfunktion** vor, also ein besetztes  $\pi$ -Orbital, wie es z. B. bei einer Amidogruppe oder in Halogeniden anzutreffen ist (letztere verfügen sogar über zwei  $\pi$ -Donorfunktionen). (ii) Es handelt sich um ein leeres  $\pi$ -Orbital, also eine  **$\pi$ -Akzeptorfunktion**, wie sie z. B. bei dem  $\pi^*$ -Orbital des CO-Liganden vorliegt (Abb. 3.28).

Ursache der unterschiedlichen Wechselwirkung von  $\pi$ -Donor- und -Akzeptorfunktion mit den Metall- $t_{2g}$ -Orbitalen und die sich daraus ergebende Konsequenz für die d-Orbitalaufspaltung ist die verschiedene relative Lage der Orbitale zueinander. Eine  $\pi$ -Donorfunktion liegt normalerweise etwas tiefer als die Metall- $t_{2g}$ -Niveaus, sodass die stärker Metall-lokalisiereten Molekülorbitale aus dieser Wechselwirkung destabilisiert werden. Die  $t_{2g}$ -Orbitale werden dabei leicht antibindend. **Gegenüber dem  $\sigma$ -Komplex führt eine  $\pi$ -Donorfunktion so zu einer kleineren  $t_{2g}$ -**



**Abb. 3.28:** Effekt von  $\pi$ -Donor- (links) und  $\pi$ -Akzeptorfunktionen (rechts) am Liganden auf die Metall- $t_{2g}$ -Orbitale und damit die d-Orbitalaufspaltung im Vergleich zu einem oktaedrischen  $\sigma$ -Komplex (Mitte). Die Folgerungen gelten in gleicher Weise für d-Orbitale in anderen Koordinationsgeometrien. An jedem der sechs Liganden soll eine  $\pi$ -Funktion vorliegen, sodass eine Wechselwirkung mit dem kompletten  $t_{2g}$ -Niveau erfolgt. Die beiden senkrechten Striche beim  $\pi$ -Donorsatz sollen eine vollständige Elektronenbesetzung andeuten. Entsprechend ihrer Orbitalwechselwirkung können die Metall-d-Orbitale allgemein in  $d_{\sigma}$  und  $d_{\pi}$  unterschieden werden.

**$e_g^*$ -d-Orbitalaufspaltung.** Bei einer  $\pi$ -Donorfunktion fließt Elektronendichte vom Liganden zum Metallatom. Eine  $\pi$ -Akzeptorfunktion liegt in der Regel energetisch oberhalb der Metall- $t_{2g}$ -Niveaus, so dass die Orbitalwechselwirkung zu einer energetischen Absenkung, einer Stabilisierung der  $t_{2g}$ -Niveaus gegenüber dem  $\sigma$ -Komplex führt. Die  $t_{2g}$ -Orbitale erhalten so etwas bindenden Charakter. **Gegenüber dem  $\sigma$ -Komplex resultiert aus einer  $\pi$ -Akzeptorfunktion eine größere  $t_{2g}$ - $e_g^*$ -Aufspaltung.** Weiterhin wird bei einer  $\pi$ -Akzeptorfunktion Elektronendichte vom wenigstens teilweise gefüllten Metall- $t_{2g}$ -Niveau in das leere  $\pi^*$ -Ligandenorbital übertragen.

Angesichts dieser  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekte lässt sich die **Ligandenanordnung der spektrochemischen Reihe** wie folgt deuten:

$I^-, Br^-, S^{2-}, -SCN, Cl^-, NO_3^-, F^-, OH^-, C_2O_4^{2-}$

**schwache Liganden**, high-spin-Komplexe

$H_2O, ^-NCS, NCCH_3, NH_3, en$

bipy, phen,  $NO_2^-, ^-CN, PR_3, CO, NO^+$

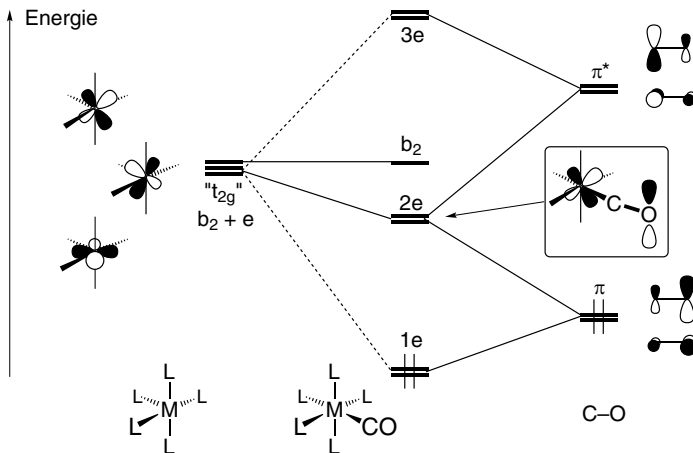
**starke Liganden**, low-spin-Komplexe

$\Delta$  zunehmend  $\longrightarrow$

**Halogenide**  $\approx$  **S-Liganden** < O-Liganden < N-Liganden < **P-  $\approx$  C-Liganden**

$\sigma$ -Donoren und **starke  $\pi$ -** < **schwache  $\pi$ -Donoren** < reine  $\sigma$ -Donoren < **schwache  $\pi$ -** < **starke  $\pi$ -Akzeptoren**

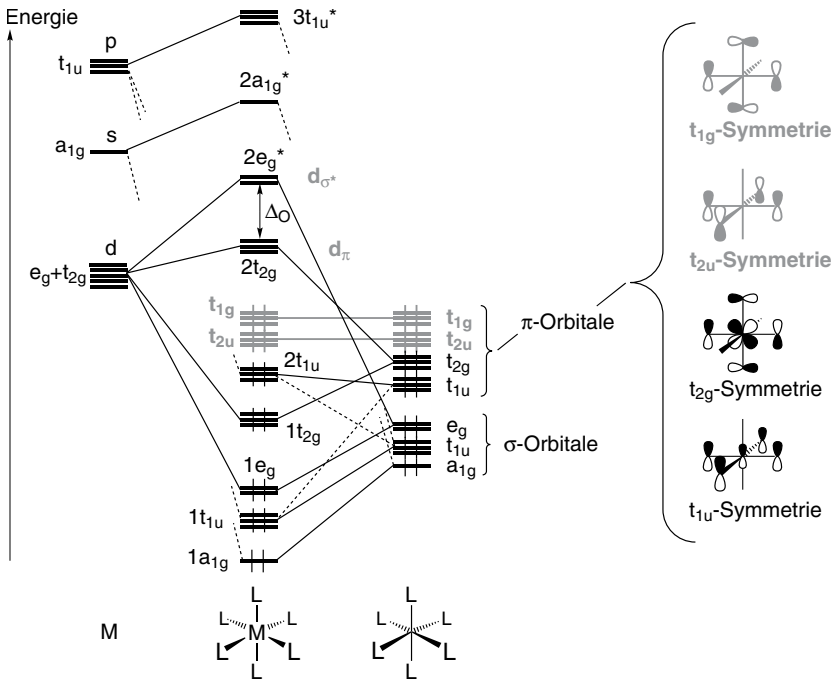
**schwache Liganden =  $\pi$ -Donoren** **starke Liganden =  $\pi$ -Akzeptoren**



**Abb. 3.29:** Orbitaldiagramm für die  $\pi$ -Komponenten in einem  $ML_5(CO)$ -Komplex, in dem L ein reiner  $\sigma$ -Donorligand ist. Vom Metall- $\pi$ - $t_{2g}$ -Niveau wechselwirken zwei Komponenten mit den jeweils zwei  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen am CO. In der verringerten Symmetrie des Komplexes werden daraus Orbitalsätze mit e-Symmetrie. In das 2e-Niveau mischen  $\pi$  und  $\pi^*$  ein, sodass sich ein Orbital mit fast ausgelöschter Elektronendichte am Kohlenstoffatom und erhöhter Elektronendichte am Sauerstoffatom ergibt. Die beiden senkrechten Striche beim  $\pi$ -Satz sollen eine vollständige Elektronenbesetzung andeuten.

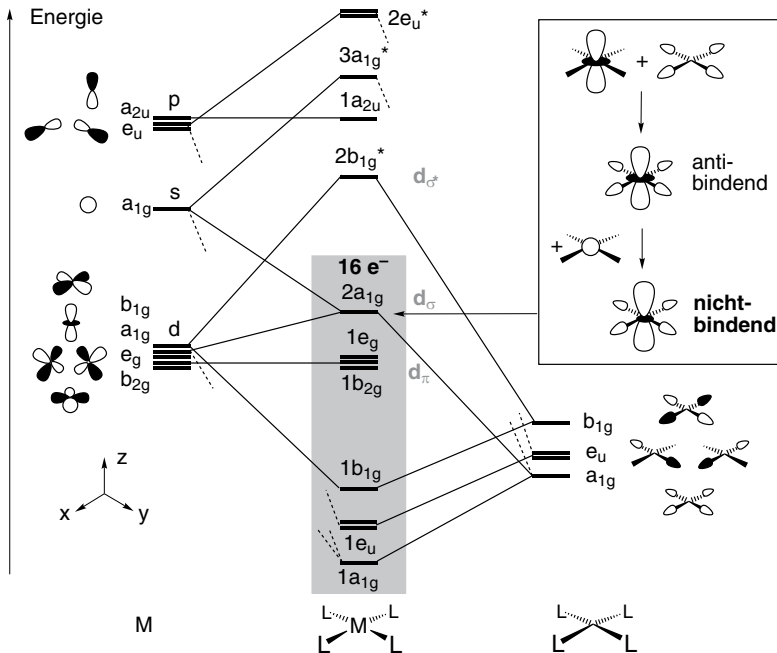
Als weiteren Fall kann man noch Liganden betrachten, bei denen eine  **$\pi$ -Akzeptor- und eine  $\pi$ -Donorfunktion**, also ein leeres und ein besetztes  $\pi$ -Orbital im Molekül vorliegen. Beispiele dafür sind die Liganden CO,  $NO^+$  und CNR (Isocyanid). Hier kommt es darauf an, welche  $\pi$ -Funktion stärker ausgeprägt ist, d. h. eine bessere Wechselwirkung mit den  $t_{2g}$ -Metallorbitalen eingeht. Im Fall des CO-Liganden (Abb. 3.29) ist die  $\pi$ -Donorfunktion relativ schwach, da dieses  $\pi$ -Orbital hauptsächlich am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Aufgrund des größeren Atomorbitalkoeffizienten am Kohlenstoffatom im  $\pi^*$ -Niveau hat das  $\pi^*$ -Orbital eine bessere Überlappung mit den Metall-d-Orbitalen als das  $\pi$ -Niveau. Die sich daraus ergebende bessere Metall-d–CO- $\pi^*$ -Wechselwirkung führt dazu, dass der CO-Ligand insgesamt ein  $\pi$ -Akzeptor ist, mit einem Elektronenfluss vom Metall- $t_{2g}$ -Niveau zur Carbonylgruppe.

Bei **sechs  $\pi$ -Liganden** mit zusammen sechs  $\pi$ -Fragmentorbitalen um das Metallatom in einem  $ML_6$ -Komplex gibt es nur drei  $\pi$ -Kombinationen mit  $t_{2g}$ -Symmetrie. Die übrigen drei  $\pi$ -Kombinationen besitzen  $t_{1u}$ -Symmetrie und wären nur für Wechselwirkungen mit den Metall-p-Orbitalen geeignet (vgl. Abb. 3.30). Liegen an jedem Liganden zwei  $\pi$ -Funktionen vor, z. B. bei Halogenidliganden, gelangt man zu insgesamt zwölf  $\pi$ -Fragmentorbitalen für ein  $L_6^T$ -Fragment. Von diesen zwölf  $\pi$ -Kombinationen verbleiben sechs als nichtbindend, da sie aus Symmetriegründen ( $t_{1g}$  und  $t_{2u}$ ) auf der Metallseite keine Partnerorbitale finden (Abb. 3.30).



**Abb. 3.30:** Wechselwirkungsdiagramm für einen oktaedrischen  $ML_6$ -Komplex mit einem  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Orbitalen an jedem Liganden. Bei den beiden  $\pi$ -Orbitalen handelt es sich um  $\pi$ -Donorfunktionen. Die beiden senkrechten Striche an den Orbitalen sollen eine vollständige Elektronenbesetzung andeuten.

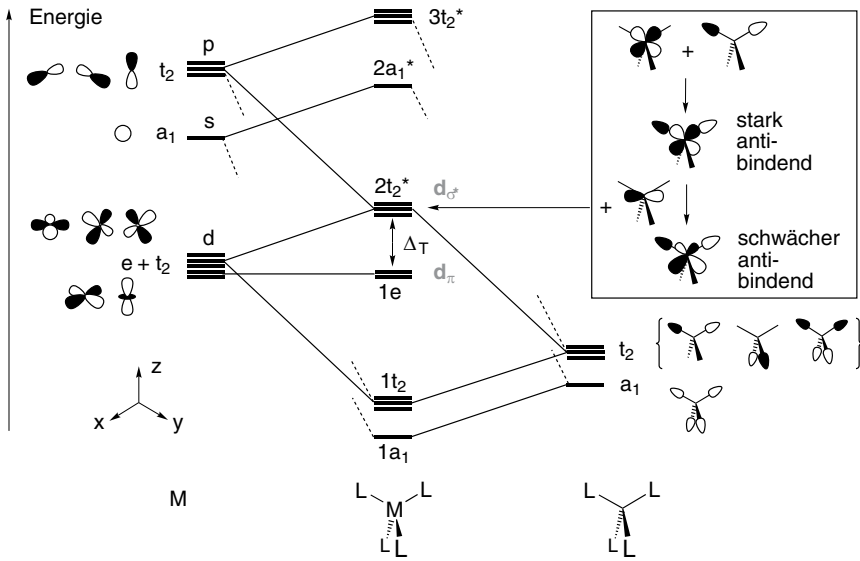
Die Herleitung des **MO-Schemas für einen quadratisch-planaren  $ML_4$ - $\sigma$ -Komplex** mit  $D_{4h}$ -Symmetrie erfolgt wieder ausgehend von den neun Metall- und den vier  $\sigma$ -Fragmentorbitalen der Liganden über eine Wechselwirkung der symmetrie-äquivalenten Orbitale (Abb. 3.31). Im Unterschied zur Kristallfeldtheorie findet man bei der MO-Theorie in einem  $\sigma$ -Komplex keine deutliche Aufspaltung der  $xz$ -,  $yz$ - und  $xy$ -Niveaus (vgl. Abb. 3.7). Symmetriebedingt erfolgt keine Wechselwirkung der Liganden- mit diesen Metallorbitalen. Deutlich ist aber die erwartete Aufspaltung des  $z^2$ - und des  $x^2-y^2$ -Niveaus. Das wichtige  $z^2$ -Orbital ist Bestandteil eines 3-Orbital-Musters aus der Wechselwirkung der drei  $a_{1g}$ -symmetrischen Fragmentorbitale. Das  $1a_{1g}$ -Molekülorbital entspricht hauptsächlich dem Ligand- $a_{1g}$ -Niveau mit einer bindenden Wechselwirkung zum  $z^2$ - und  $s$ -Orbital des Metallatoms. Das  $3a_{1g}$ -Molekülorbital ist das dazu antibindende Pendant, mit im Wesentlichen Metall- $s$ -Charakter. Das mittlere Niveau  $2a_{1g}$  könnte man zunächst als  $z^2$ -antibindend zum Liganden- $a_{1g}$ -Orbital auffassen. Es mischt aber das Metall- $s$ -Niveau bindend gegenüber den Liganden ein und wirkt der antibindenden  $z^2$ - $L_4$ -Wechselwirkung entgegen. Aufgrund der  **$s$ - $z^2$ -Mischung** wird das  $2a_{1g}$ -Molekülorbital nichtbindend und seine Energie erniedrigt (s. Teilbild in Abb. 3.31).



**Abb. 3.31:** Molekülorbitalschema für einen quadratisch-planaren  $ML_4\text{-}\sigma$ -Komplex (Punktgruppe  $D_{4h}$ ). Das Teilbild verdeutlicht die  $s\text{-}z^2$ -Mischung zur Energieerniedrigung von  $z^2$ . Durchgezogene und gestrichelte Linien deuten wieder einen unterschiedlichen Beitrag der beteiligten Fragmentorbitale an.

Aus dem MO-Schema für einen quadratisch-planaren Komplexe wird eine günstige Zahl von 16 anstelle von 18 Valenzelektronen verständlich. Zu den acht Elektronen von den vier Liganden können am Metallatom noch weitere acht Elektronen vorliegen, die das  $b_{2g}$ - und das  $e_g$ -Niveau sowie das weitgehend nichtbindende  $2a_{1g}$ -Orbital besetzen. Die Auffüllung des  $M\text{-}L$ -antibindenden  $2b_{1g}^*(x^2-y^2)$ -Niveaus ist dagegen ungünstig.

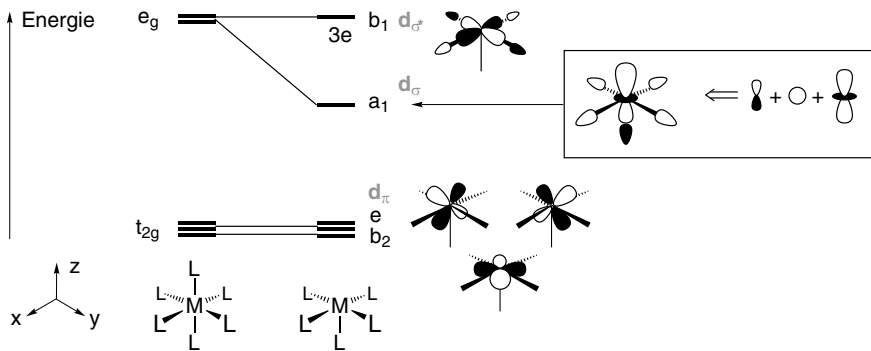
Eine **tetragonale Verzerrung des Oktaeders** führt zu einer tetragonalen Bipyramide, mit  $D_{4h}$ -Symmetrie. In der Punktgruppe  $D_{4h}$  kann nur das  $z^2$ - aber nicht das  $x^2-y^2$ - mit dem s-Orbital mischen. Ist das  $z^2$ -Orbital doppelt besetzt, wie z. B. bei  $d^9\text{-Cu}^{2+}$  oder  $d^8\text{-Ni}^{2+}$ , resultiert aus der  **$s\text{-}z^2$ -Mischung** ein Energiegewinn. Mit dieser  $s\text{-}z^2$ -Mischung wird die ausschließlich beobachtete tetragonale Streckung (anstatt einer Stauchung) beim **Jahn-Teller-Effekt im MO-Modell verständlich**. Die  $s\text{-}z^2$ -Mischung hilft auch beim Übergang Oktaeder  $\rightarrow$  Quadrat in  $Ni^{2+}$ -Komplexen (s. Abschn. 3.9.3). Eine Symmetrierniedrigung durch Mischen eines besetzten Orbitals (hier  $z^2$ ) mit einem leeren Orbital (hier s) in elektronisch nichtentarteten Systemen unter Energiegewinn wird manchmal als **Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung** bezeichnet.



**Abb. 3.32:** Molekülorbitalschema für einen tetraedrischen  $ML_4$ - $\sigma$ -Komplex (Punktgruppe  $T_d$ ). Das Teilbild verdeutlicht eine  $p_x, y$ - $d_{xz}, yz$ -Mischung zur Energieerniedrigung der Metall- $2t_2$ -Orbitale.

Eine analoge **p-d-Orbitalmischung** findet man im **MO-Diagramm von tetraedrischen  $ML_4$ - $\sigma$ -Komplexen**. In der Tetraedersymmetrie  $T_d$  stellen die  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -(p-) und die  $xy$ -,  $xz$ -,  $yz$ -(d-)Orbitale jeweils einen dreifach entarteten Satz mit  $t_2$ -Symmetrie (vgl. Abb. 3.24). Die leeren p-Orbitale mischen mit den Metall- $t_2$ -Orbitalen, sodass der antibindende Charakter und die Energie des  $2t_2^*$ -Satzes erniedrigt wird (Abb. 3.32). **Bei Vorliegen einer  $d^{10}$ -Konfiguration ( $2t_2^*$  gefüllt) kann mit diesem p-d-Mischen die Bevorzugung von tetraedrischen gegenüber oktaedrischen Koordinationen z. B. bei  $Zn^{2+}$  erklärt werden.** In der oktaedrischen Koordination kann aus Symmetriegründen keine entsprechende Stabilisierung des gefüllten  $2e_g^*$ -Satzes erfolgen.

Ein Schlüsselschritt im **Fragment-Molekülorbital-Ansatz** ist die Entwicklung eines Katalogs von Valenzorbitalen für  $ML_n$ -Fragmente, in denen L allgemein ein 2-Elektronen-Donorligand sei. Man könnte dazu einen Satz von  $L_n$ -Funktionen mit M verknüpfen, wie am Beispiel des Oktaeders oder des Quadrats gerade gezeigt wurde. Eine alternative Methode geht von den Valenzorbitalen, z. B. des Oktaeders, aus und betrachtet die Änderungen bei Entfernung eines oder mehrerer Liganden, ähnlich der Ableitung eines tetragonal verzerrten Oktaeders in der Kristallfeldtheorie. Durch Entfernen eines Liganden aus dem  $ML_6$ -Oktaeder erhält man die Valenzorbitale eines  $C_{4v}$ -symmetrischen, quadratisch-pyramidalen  $ML_5$ -Fragments (Abb. 3.33). Valenzorbitale sind hier die Orbitale mit hauptsächlich d-Charakter. Bei Entfernen eines  $\sigma$ -Liganden aus dem  $ML_6$ -Oktaeder bleibt der  $t_{2g}$ -Satz in guter Näherung unverändert. Er wird aufgrund der Symmetrierniedrigung/-änderung



**Abb. 3.33:** Korrelation der Valenzorbitale (hier Metall-d-Orbitale) für die Ableitung eines quadratisch-pyramidalen  $C_{4v}$ -symmetrischen  $ML_5$ -Fragments aus einem  $ML_6$ -Oktaeder. Durch Mischung mit den  $a_1$ -symmetrischen Metall-s- und  $-p_z$ -Orbitalen ändert sich der Charakter von  $z^2$  zu einem eher nichtbindenden Orbital mit größerem Orbitallappen zur freien Koordinationsstelle. Wenn dieses  $a_1$ -Orbital besetzt ist, würde man von einem freien Elektronenpaar sprechen.

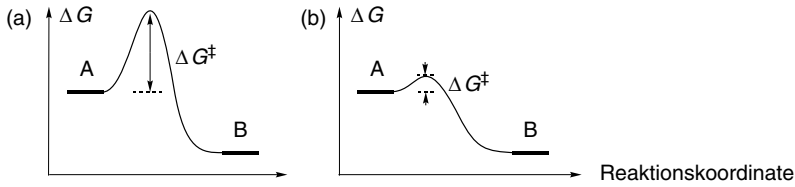
zu  $C_{4v}$  nur in  $e+b_2$  umbenannt. Im Gegensatz zum Kristallfeldmodell (vgl. Abb. 3.7) erfolgt im MO-Diagramm keine Energieänderung beim  $t_{2g}$ -Satz, da das  $\sigma$ -Elektronenpaar des fehlenden Liganden von vorneherein keine Wechselwirkung mit den  $t_{2g}$ -Orbitalen hatte. In einem reinen  $\sigma$ -Komplex haben die  $t_{2g}$ -Orbitale nichtbindenden Charakter (s. o.). Nur im Falle der Entfernung eines  $\pi$ -Liganden würde  $t_{2g}$  eine Veränderung erfahren. Die Energie der  $x^2-y^2$ -Komponente des ursprünglichen  $e_g$ -Niveaus bleibt aus denselben Gründen ebenfalls konstant. Die Hauptveränderung erfährt die  $z^2$ -Komponente des  $e_g$ -Niveaus. Dieses Orbital wird als  $a_1$ -Niveau in  $C_{4v}$  stark stabilisiert, da eine antibindende Wechselwirkung zu einem Liganden wegfällt. Außerdem wird dieses  $a_1$ -Orbital durch Einmischen der s- und z-Metallniveaus in seinem Charakter verändert, sodass die noch vorhandenen antibindenden Metall-Ligand-Wechselwirkungen weiter verringert werden. Der Grund für eine  $s-z^2-p_z$ -Mischung liegt in der Symmetrierniedrigung von  $O_h$  ( $ML_6$ ) zu  $C_{4v}$  ( $ML_5$ ), womit das  $z^2$ -, s- und  $p_z$ -Orbital alle  $a_1$ -symmetrisch werden und daher mischen können (vgl.  $s-z^2$ -Mischung in Abb. 3.31).

## 3.10 Stabilität von Metallkomplexen

### 3.10.1 Thermodynamische und kinetische Stabilität

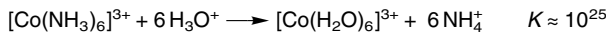
Beim Begriff Stabilität muss zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität/Instabilität unterschieden werden (Abb. 3.34). Im eigentlichen Sinne sind *stabil/instabil* thermodynamische Begriffe, während kinetisch stabil/instabil besser als *inert/labil* bezeichnet wird (s. auch Abschn. 3.11).





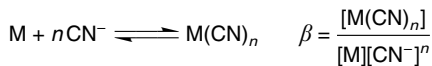
**Abb. 3.34:** Energie-Reaktionsdiagramme zur Illustration des Unterschieds von thermodynamischer und kinetischer Stabilität/Instabilität. A ist thermodynamisch instabil gegenüber B, d. h. B ist unter den gegebenen Bedingungen das stabilere System mit einer negativen freien Reaktionsenergie  $\Delta G$ . In (a) ist A inert in Bezug auf die Reaktion zum stabileren Produkt B, da die Reaktionsbarriere/freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  hoch und daher die Geschwindigkeit für den Übergang in den thermodynamisch stabileren, energieärmeren Zustand zu gering ist. A wird dann auch als metastabil bezeichnet. In (b) ist A labil bezüglich der Reaktion zu B, da die freie Aktivierungsenergie nur klein ist.

**Beispiel – kinetisch inert und thermodynamisch instabil:** Das  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion sollte in saurer Lösung zersetzt werden, da die thermodynamische Triebkraft der Säure-Base-Reaktion von sechs Ammoniakmolekülen mit den Hydroniumionen sehr hoch ist und der Reaktion eine Gleichgewichtskonstante von ca.  $10^{25}$  verleiht.



Tatsächlich ist beim Ansäuern einer Hexaammincobaltlösung keine merkliche Änderung zu beobachten. Für den Abbau des Amminkomplexes werden bei Raumtemperatur mehrere Tage benötigt. Der inerte Charakter der Verbindung erklärt sich aus dem Fehlen eines energetisch günstigen Reaktionsweges für die Acidolyse. Diese Reaktion muss entweder eine siebenfach koordinierte Spezies enthalten oder sie läuft über einen fünffach koordinierten Übergangszustand mit Verlust eines Liganden, was beides ein energetisch ungünstiger Prozess ist (s. Abschn. 3.11.1).

**Beispiel – kinetisch labil und thermodynamisch stabil:** Die drei Cyanidokomplexe  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  besitzen sehr große thermodynamische Stabilitäten, ausgedrückt durch die Bruttokomplexbildungskonstanten  $\beta$  (s. Abschn. 3.10.2).

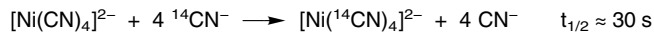


$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ :  $\beta \approx 7.1 \cdot 10^{21} \text{ l}^4/\text{mol}^4$  bei  $T = 25^\circ \text{C}$   $\Delta G = -RT \ln \beta \Rightarrow \Delta G = -124.7 \text{ kJ/mol}$   
für  $[\text{Ni}]_0 = 0.01 \text{ mol/l}$  und  $[\text{CN}^-] = 1 \text{ mol/l} \Rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_4]_{\text{Gleichgewicht}} \approx 0.01 \text{ mol/l}$ ,  
 $[\text{CN}^-]_{\text{Ggw}} = 0.96 \text{ mol/l}$

$$\Rightarrow [\text{Ni}]_{\text{Gleichgewicht}} \approx \frac{0.01 \text{ mol/l}}{7.1 \cdot 10^{21} \cdot 0.85} = 0.166 \cdot 10^{-23} \text{ mol/l} \approx 1 \text{ freies Ni-Ion pro Liter}$$

Die Hexacyanidomanganat(III)- und -chromat(III)-Komplexe sind thermodynamisch noch stabiler als der Tetracyanidonickelat(II)-Komplex. Bezüglich der kineti-

schen Stabilität verhalten sich diese drei Cyanidokomplexe jedoch unterschiedlich. Misst man die Geschwindigkeit der Selbstaustauschreaktion mit radioaktiv markierten Cyanidionen,  $^{14}\text{CN}^-$ , so findet man, dass der Nickelkomplex extrem labil ist, der Mangankomplex etwas labil, und nur der Chromkomplex kann als inert betrachtet werden. Labil oder kinetisch instabil bedeutet, dass ein Austausch der Cyanidliganden sehr schnell erfolgt. Die Halbwertszeit für die Cyanid-Austauschreaktion am Nickelkomplex beträgt ca. 30 Sekunden.

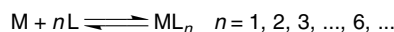


Für den Mangankomplex findet man eine Halbwertszeit von etwa einer Stunde und für den Hexacyanidochromat(III)-Komplex von ca. 24 Tagen. Die Begriffe labil und inert sind relativ. Von Henry Taube wurde vorgeschlagen, Komplexe, die innerhalb einer Minute bei 25 °C vollständig reagieren, als labil anzusehen, die übrigen als inert. Die Labilität des planar-quadratischen  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplexes kann man mit der relativ leichten Bildung von fünf- oder sechsfach koordinierten Zwischenstufen durch Anlagerung an die freien Koordinationsstellen des  $d^8$ -Ions erklären (s. Abschn. 3.11.2).

### 3.10.2 Stabilitätskonstanten und Komplexbildungsgleichgewichte

In diesem Abschnitt geht es um die Stabilität von Metallkomplexen in wässriger Lösung. Die Stabilitäten von metallorganischen Komplexen werden hier nicht behandelt.

Für die nachfolgenden Betrachtungen wird die Bildung eines Metall-Ligand-Komplexes vereinfachend unter Weglassung von Ladungen und Aqualiganden formuliert:



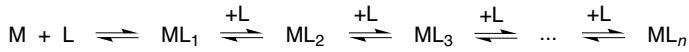
Die Aktivitäten  $a$  der Spezies M, L und  $\text{ML}_n$  für obige Reaktion stehen bei gegebener Temperatur nach dem Massenwirkungsgesetz zueinander in einem konstanten Verhältnis

$${}^t\beta_n = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n}$$

mit  ${}^t\beta_n =$  *thermodynamische* Bruttostabilitäts- oder Bruttokomplexbildungskonstante.

Die Konzentration von freigesetztem Wasser aus Aqualiganden taucht im Quotienten der Komplexbildungskonstanten nicht auf, da Wasser als Lösungsmittel dient, dessen Konzentration als konstant angesehen und in die Gleichgewichtskonstante miteinbezogen werden kann.

Erfolgt die Komplexbildung schrittweise über isolierbare Zwischenstufen  $ML_i$

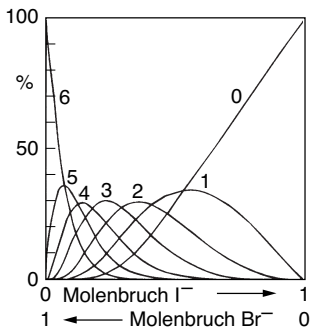


dann lässt sich jeder Stufe eine thermodynamische Stufenstabilitäts- oder Stufenkomplexbildungskonstante  ${}^tK_i$  zuordnen.

$${}^tK_i = \frac{a_{ML_i}}{a_{ML_{i-1}} a_L}$$

Voraussetzung für die Isolierung von Zwischenstufen  $ML_i$  ist eine gewisse kinetische Stabilität, d. h. die Geschwindigkeiten für Ligandenaustauschprozesse müssen langsam sein. Komplexe  $Ma_iB_{6-i}$  mit gemischten Liganden A und B sind gerade bei einzähnigen Liganden häufig nicht durch die Umsetzung bestimmter stöchiometrischer Verhältnisse zugänglich, da in Lösung mehrere Stufen  $MA_iB_{6-i}$ ,  $i = 0-6$ , im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen (s. Abb. 3.35). **Das Produkt der Stufenstabilitätskonstanten  $K_i$  ist die Bruttostabilitätskonstante  $\beta_n$ .**

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

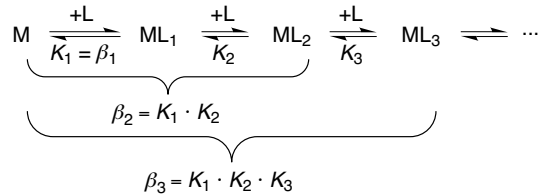


**Abb. 3.35:** Gleichgewichtsdiagramm für die Reihe  $[OsBr_iI_{6-i}]^{2-}$  ( $i = 0-6$ ). Die Überlappung der Kurven zeigt, dass für definierte Ligandenverhältnisse zahlreiche Spezies nebeneinander vorliegen. Durch die Vorgabe eines bestimmten Ligandenverhältnisses lässt sich keine individuelle Komplexspezies erhalten. Der starken Überlappung der Kurven entsprechen sehr ähnliche Stufenstabilitätskonstanten:  $K_1 = 13.22$ ,  $K_2 = 7.03$ ,  $K_3 = 4.48$ ,  $K_4 = 2.37$ ,  $K_5 = 1.43$ ,  $K_6 = 0.87$  mit  $K_1: OsBr_6^{2-} + I^- \rightleftharpoons OsBr_5I^{2-} + Br^-$  usw.; Bruttokomplexbildungskonstante für  $OsI_6^{2-}$   $\beta_6 = 1228$ .

Die *Aktivität*  $a$  von Spezies ist nur in Ausnahmefällen direkt zugänglich, z. B. aus potentiometrischen Messungen mit ionenselektiven Elektroden. Dagegen liefern chemische oder chromatographische Analysen, IR-, UV/Vis- oder NMR-spektroskopische Messungen oder polarographische Bestimmungen die *Konzentration*  $[X]$  der Spezies X und damit die *stöchiometrischen* Stufen- oder Bruttostabilitätskonstanten  $K_i$  oder  $\beta_n$ .

$$K_i = \frac{[\text{ML}_i]}{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]}, \quad \beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

Für eine Reaktionsfolge



gilt in der Regel  $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$  und  $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \dots$ , d. h. die Stufenstabilitätskonstanten werden mit steigender Substitution kleiner, die Bruttostabilitätskonstanten größer (s. Abb. 3.35 bis 38). Ausnahmen können bei Änderung des elektronischen Grundzustandes (high-  $\rightarrow$  low-spin) oder der Koordinationszahl auftreten.

**Beispiel:**  $\lg K_1 = 4.4 > \lg K_2 = 3.5 < (!) \lg K_3 = 9.5$  für  $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_n]^{2+}$ , weil low-spin für  $n = 3$ .

Sind  $[\text{M}]_{\text{gesamt}}$  und  $[\text{L}]_{\text{gesamt}}$  die Ausgangs-, d. h. Gesamtkonzentrationen an Metall und Ligand, dann genügt nach

$$\begin{aligned} [\text{M}]_{\text{gesamt}} &= [\text{M}] + [\text{ML}] \\ [\text{L}]_{\text{gesamt}} &= [\text{L}] + [\text{ML}] \end{aligned}$$

die Kenntnis einer Gleichgewichtskonzentration  $[\text{M}]$ ,  $[\text{L}]$  oder  $[\text{ML}]$  zur Bestimmung von  $K_1$ . Bei einem Gleichgewicht zwischen verschiedenen Stufen  $\text{ML}_i$  ( $i = 1$  bis  $n$ ) gilt:

$$\begin{aligned} [\text{M}]_{\text{gesamt}} &= [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n] \\ [\text{M}]_{\text{gesamt}} &= [\text{M}](1 + K_1[\text{L}] + K_1 \cdot K_2[\text{L}]^2 + \dots + (K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n)[\text{L}]^n) \\ [\text{M}]_{\text{gesamt}} &= [\text{M}](1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots + \beta_n[\text{L}]^n) = [\text{M}] \left( \sum_{i=0}^n \beta_i [\text{L}]^i \right) \quad \text{mit } \beta_0 = 1 \\ [\text{L}]_{\text{gesamt}} &= [\text{L}] + [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + n[\text{ML}_n] \\ [\text{L}]_{\text{gesamt}} &= [\text{L}] + \beta_1[\text{M}][\text{L}] + 2\beta_2[\text{M}][\text{L}]^2 + \dots + n\beta_n[\text{M}][\text{L}]^n = [\text{L}] + [\text{M}] \left( \sum_{i=1}^n i\beta_i [\text{L}]^i \right) \end{aligned}$$

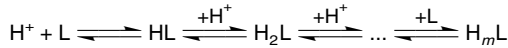
Die durchschnittliche Ligandenanzahl  $\bar{n}$  am Metallatom hängt nur von der freien Ligandenkonzentration  $[\text{L}]$  und nicht von  $[\text{M}]_{\text{gesamt}}$ ,  $[\text{L}]_{\text{gesamt}}$  oder  $[\text{M}]$  ab, gemäß:

$$\bar{n} = ([\text{L}]_{\text{gesamt}} - [\text{L}]) / [\text{M}]_{\text{gesamt}} = \left( \sum_{i=1}^n i\beta_i [\text{L}]^i \right) / \left( \sum_{i=0}^n \beta_i [\text{L}]^i \right)$$

Die Konzentrationen der individuellen Komplexspezies  $\text{ML}_i$  (s. Abb. 3.35) oder die Konzentrationen von  $\text{M}$  und  $\text{L}$  in einer Gleichgewichtsmischung können durch Auf-

trennung über Ionophorese, Ionenaustausch-, Dünnschicht- oder die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) bestimmt werden, solange die Lebensdauer der Spezies  $ML_i$  größer ist, als die zur Trennung notwendige Zeit. Ohne Trennung der Spezies lassen sich deren Anteile evtl. potentiometrisch, polarographisch, UV/Vis- oder NMR-spektroskopisch ermitteln. Bei Rhodiumkomplexen wie  $[RhBr_iCl_{6-i}]^{3-}$  sind z. B. quantitative  $^{103}Rh$ -NMR-Messungen möglich.

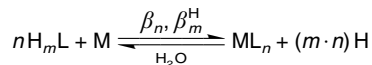
Viele organische Liganden sind protonierbar und damit konjugierte Basen zu schwachen Säuren. Für eine mehrbasige Säure



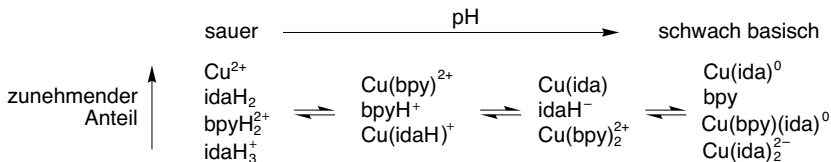
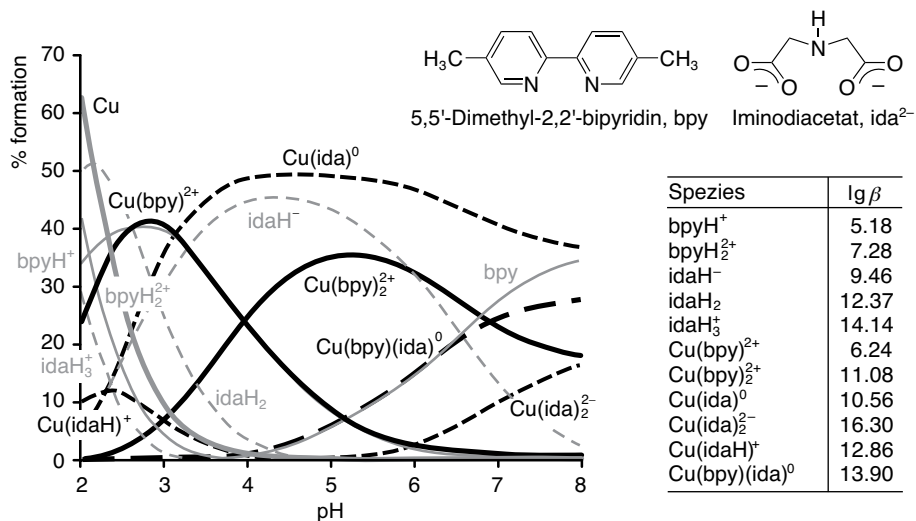
gilt für die Gesamtacidität  $[H]_{\text{gesamt}}$  mit  $\beta_m^H = \frac{[H_mL]}{[H]^m[L]} = \frac{1}{K_{S_m}}$  als Stabilitätskonstante für die  $H_mL$ -Verbindung ( $K_S$  = Säurekonstante):

$$\begin{aligned} [H]_{\text{gesamt}} &= [H^+] - [OH^-] + [HL] + 2[H_2L] + \dots + m[H_mL] \\ [H]_{\text{gesamt}} &= [H^+] - [OH^-] + \beta_1^H[H^+][L] + 2\beta_2^H[H^+]^2[L] + \dots + m\beta_m^H[H^+]^m[L] \\ &= [H^+] - [OH^-] + [L] \left( \sum_{i=1}^m \beta_i^H [H^+]^i \right) \end{aligned}$$

Mit abnehmendem **pH-Wert**, d. h. zunehmender  $H^+$ -Konzentration, wird das Komplexbildungsgleichgewicht auf die Seite des protonierten Liganden und des freien Metallions (als Aquakomplex) verschoben – der Komplex wird zerstört (s. Abb. 3.36). Höhere pH-Werte – unter Beachtung der irgendwann einsetzenden Metall-Hydroxid-(Niederschlags-)Bildung – führen zu einer effektiveren Komplexbildung. Bei komplexometrischen Titrations (Komplexometrie, quantitative Metall-Bestimmungen durch Komplexbildung) ist daher eine sorgfältige pH-Wert-Einstellung und -Einhaltung eine wichtige Grundforderung.



Mit Kenntnis der einzelnen Stabilitätskonstanten  $\beta_i^H (= 1/K_{S_i})$  lassen sich durch eine **potentiometrische Titration**, d. h. pH-Wert-Messungen bei kontinuierlich veränderter Gesamtacidität der Metall-Ligand-Lösung, nach obigen Gleichungen die Bruttostabilitätskonstanten  $\beta_n$  für die Metall-Ligand-Komplexe berechnen. Das Prinzip der Methode liegt in der Bestimmung des Gleichgewichts, welches sich zwischen der protonierten und metallierten Form des Liganden einstellt und über eine Messung der Protonenaktivität erfasst werden kann. Die Ergebnisse solcher quantitativen Bestimmungen lassen sich in Gleichgewichtsdiagrammen darstellen (Abb. 3.35 u. 36).

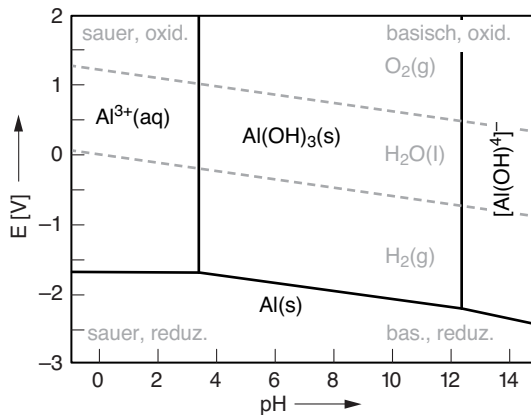


**Abb. 3.36:** Gleichgewichtsdiagramm aus der potentiometrischen Titration eines 1:1:1-Gemisches von Iminodiessigsäure (idaH<sub>2</sub>)/Iminodiacetat (ida<sup>2-</sup>), 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin (bpy) und Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. bpy- und ida-Spezies = graue durchgezogene bzw. gestrichelte Linien, Cu<sup>2+</sup> = graue dicke Linie, Cu(bpy)- und Cu(ida)-Spezies = schwarze durchgezogene bzw. gestrichelte Linien, Cu(bpy)(ida) = dicke schwarze unterbrochene Linie. Eventuelle Aqualgenden sind nicht aufgeführt. Diskussion der Cu-Spezies: Im stark Sauren (pH 2–3) zeigen Cu(bpy)<sup>2+</sup> (bis zu 40 %) und Cu(idaH)<sup>+</sup> ihre Maxima. Oberhalb pH 4 sind Cu(idaH)<sup>+</sup> und Cu<sup>2+</sup> verschwunden. Im stark Sauren bilden sich bereits Cu(ida)<sup>0</sup> und Cu(bpy)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, die ihr relatives Maximum zwischen pH 4–5 bzw. pH 5–6 erreichen. Oberhalb pH ~ 3.2 ist Cu(ida)<sup>0</sup> mit einem Anteil von 40–50 % das hauptsächliche Cu-Ligand-Spezies. Oberhalb pH ~ 3.5 beginnt die zunehmende Bildung von Cu(bpy)(ida)<sup>0</sup>. Cu(ida)<sub>2</sub><sup>2-</sup> bildet sich ab pH 5. Ab pH ~ 8 beginnt die Fällung von Cu-hydroxid, sodass die Titration endet.

**pH-Wert und Redoxpotential:** Bei redoxaktiven Komplexen hängt die Komplexstabilität nicht nur vom pH-Wert, sondern auch vom elektrochemischen Potential ab. Die pH- und elektrochemischen Potential-Bereiche der thermodynamischen Stabilität von chemischen Verbindungen in wässriger Lösung lassen sich in **Pourbaix-Diagrammen** darstellen. Diese Diagramme geben eine graphische Darstellung zwischen elektrochemischem Potential E und pH-Wert (E-pH Diagramm) und damit zwischen Gleichgewichtskonstante β und Änderung der freien Enthalpie ΔG (Gibbs-Energie) als Funktion des pH-Wertes:

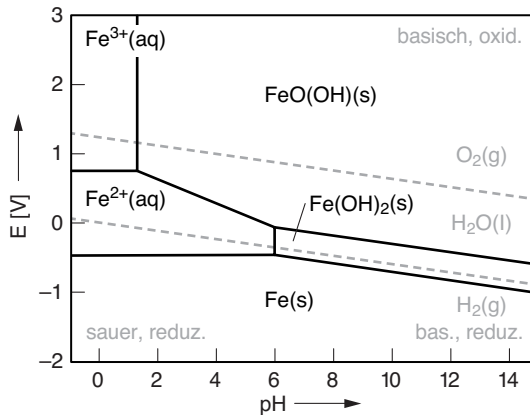
$$\Delta G = zF \Delta E, \Delta G = 2.3 RT \lg \beta \Rightarrow \lg \beta = \frac{zF \Delta E}{2.3 RT} = \frac{z}{0.059 V} \Delta E \text{ für } T = 298 \text{ K}$$

Die nachfolgende Graphik zeigt das Pourbaix-Diagramm für anorganische Aluminiumspezies (mit der Konzentration 1.0 mol/l der löslichen Verbindungen) im wässrigen System.



Die mit durchgezogenen Linien abgegrenzten Gebiete zeigen die Existenzbereiche der angegebenen Verbindungen. Die obere und untere gestrichelte Linie zeigt die pH-abhängigen Potentiale für die Oxidation und Reduktion von Wasser ( $E^\circ = 1.23 \text{ V}$  für  $\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 6 \text{H}_2\text{O}$  bei  $\text{pH} = 0$ ,  $E^\circ = 0.0 \text{ V}$  für  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  bei  $\text{pH} = 0$ ). Diese E-pH-Abhängigkeit für die Wasser-Oxidation oder -Reduktion kann durch eine Überspannung für die Abscheidung von  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2$  zu höheren oxidierenden oder reduzierenden Potentialen verschoben werden. Das amphotere feste Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$  löst sich in saurer Lösung bei  $\text{pH} 3.4$  zu  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  und in basischer Lösung ab  $\text{pH} 12.4$  zu  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  angezeigt durch die beiden vertikalen Linien bei diesen pH-Werten, die die Speziesbereiche abgrenzen. Das Spezies  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  entspricht  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  mit dem Protolyse-Gleichgewicht der Kationensäure. Die Reduktion der drei Al-Spezies  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ , festem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und des Tetrahydroxidoaluminat(III)-Komplexes  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  zu Al-Metall wird durch die untere schwarze Linie gegeben. Diese verläuft zwischen  $\text{pH} = -1$  bis  $\text{pH} = 3.4$  zunächst waagrecht bei  $E = -1.66 \text{ V}$  ( $= E^\circ$  für  $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$ ). Dann fällt das Potential auf  $-2.42 \text{ V}$  bei  $\text{pH} = 15$  für die Reduktion von  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  ab.

Pourbaix-Diagramme für Übergangsmetallverbindungen in wässriger Lösung sind wegen der zusätzlichen Oxidationsstufen komplexer. Die folgende Graphik zeigt ein vereinfachtes E-pH-Diagramm für Eisen mit löslichen Spezies-Konzentrationen von 1.0 mol/l (vgl. mit Abb. 5.4).



Die wässrige Chemie von Eisen wird durch die beiden Oxidationsstufen +2 und +3 dominiert. Die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  zu  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  erfolgt bei +0.77 V ( $E^\circ$ ), angezeigt durch die obere horizontale Linie links im Diagramm. Die untere horizontale Linie bei -0.45 V definiert die Reduktion von  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  zu metallischem Eisen ( $\text{Fe}(\text{s})$ ). Die Spezies  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  und  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  stehen für  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$  mit den Protolyse-Gleichgewichten der Kationensäuren.  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  und  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  sind nur im mehr oder weniger Sauren existent. Durch Zusatz von Base erfolgt bei pH 1.3 die Fällung von  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  als Oxidhydroxid,  $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$ , in anderen Pourbaix-Diagrammen auch als  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  bezeichnet. Bei pH 6.0 fällt  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  als  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ . Die Reduktion von  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  zu Fe-Metall wird durch die fallende Linie von  $E = -0.45$  V (pH 6.0) zu  $E = -0.99$  V (pH = 15.0) gegeben. Das  $\text{Fe}^{3+}$ -Oxidhydroxid  $\text{FeO}(\text{OH})$  wird bei pH-Werten zwischen 1.3 und 6.0 zu  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  reduziert, bei pH-Werten größer als 6.0 zu  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ , was jeweils durch die fallenden Linien von  $E = -0.77$  V (pH 1.3) zu  $E = -0.06$  V (pH 6.0) und von dort zu  $E = -0.59$  V (pH 15.0) definiert ist.

Quantitative Daten zu Stabilitätskonstanten, ihrer Abhängigkeit von pH-Wert und elektrochemischem Potential, sind Grundlagen für Prozesse in Technologie, Geochemie, Umweltchemie, Biochemie, Analytik u. a. Zweigen der Chemie. Komplexbildungskonstanten sind wichtige Größen für die gezielte Auswahl und das Maßschneidern von Liganden, für Extraktionsprozesse bei der Metallgewinnung und -aufbereitung, für analytische Methoden mit Ionenaustauschprozessen, Ionenchromatographie oder komplexometrischen Titrations sowie für die Interpretation von Metall-Ligand-Gleichgewichten in der Natur. Die Toxizität von Metallionen wird häufig erst problematisch, wenn sie durch pH-Wert-Änderungen oder die Gegenwart von Liganden aus Mineralien oder Mülldeponien in Grund- oder Oberflächenwässer solubilisiert werden. Pflanzen verwenden geeignete Liganden mit hohen Stabilitätskonstanten für Metallkomplexe zur Solubilisierung und Aufnahme essentieller Spurenmetalle (Abschn. 3.10.5). Die Verabreichung komplexierter Metallionen führt zu einer besseren Aufnahme von Mineralstoffen in Organismen. Sehr stabile Komplexe eignen sich zum Einsatz als Diagnostika (Gd-Kontrast-



mittel) und zur gezielten Entfernung (Entgiftung, Dekorporierung) von Metallen (Abschn. 3.10.5).

### 3.10.3 Stabilitätstrends

Es bestehen die folgenden Trends zur Bewertung der thermodynamischen oder kinetischen Stabilität bei Komplexen.

#### Metall

**Ladung.** Bei gegebenem Metall und gleichen Liganden ist die thermodynamische Stabilität des Komplexes mit dem dreiwertigen Metallion ( $M^{3+}$ ) in vielen Fällen größer als die mit dem zweiwertigen Ion ( $M^{2+}$ ) des gleichen Metalls. Ursachen sind die kürzere Bindung und die deutlich höhere Bindungsenergie für  $M^{3+}$  (s. Abschn. 3.9.3, Abb. 3.11).

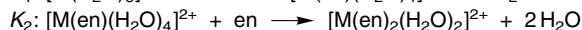
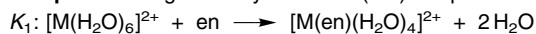
Stabilität  $M^{2+}$ - <  $M^{3+}$ -Komplexe

**Irving-Williams-Reihe.** Für die Stabilitätskonstanten von zweiwertigen Komplexen der ersten Übergangsreihe mit jeweils gleichen Liganden wird folgende Reihe (nach Irving und Williams) gefunden (Abb. 3.37 u. 38):

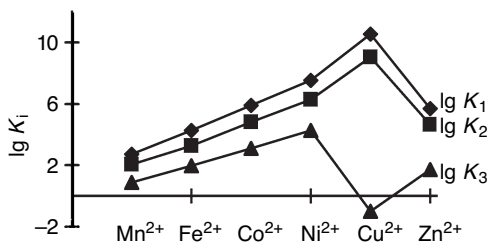
Stabilitätskonstanten  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$

Die Zunahme der Stabilität  $Mn \rightarrow Ni$  und  $Zn \rightarrow Cu$  kann mit dem kleineren Metallionenradius, der größeren Bindungs- und Kristallfeldstabilisierungsenergie erklärt werden (vgl. Abschn. 3.9.3). Die höhere Stabilität von Kupfer- gegenüber vergleichbaren Nickelkomplexen verwundert zunächst, denn das Minimum des Ionenradius und das CFSE-Maximum findet sich beim  $Ni^{2+}$ -Ion. Das Maximum beim Kupfer wird aus den Stabilitätskonstanten ( $K_i$ ) für einen schrittweisen Ligandenaustausch verständlich.

**Beispiel:** Bildung der Ethylendiamin-(en-)Komplexe



Eine graphische Auftragung des Logarithmus der Stabilitätskonstanten als Funktion des Metallions zeigt, dass das Maximum beim Kupferion von den sehr hohen Werten für die ersten beiden Stabilitätskonstanten herrührt (Abb. 3.37). Der Austausch der letzten beiden Aqualiganden ist bei  $Cu^{2+}$  nicht mehr begünstigt,  $\lg K_3$  ist negativ. Die hohen Werte für  $K_1$  und  $K_2$  beim Kupfer sind auf die sehr kurzen Metall—Ligand-Bindungen bedingt durch die Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen.



**Abb. 3.37:** Logarithmus der Stufenstabilitätskonstanten  $K_i$  für die schrittweise Bildung der 1:1-, 1:2- und 1:3- Ethylen-diaminkomplexe.

ren (s. Abschn. 3.9.3). Diese Kupfer-Ligand-Abstände sind kürzer und stärker als man es bei sechs gleichlangen Bindungen für  $\text{Cu}^{2+}$  erwarten würde. Die Umkehrung des Stabilitätstrends für den Austausch der letzten beiden schwächeren Aqualiganden gegen den stärkeren Ethylen-diamin-Liganden hängt mit der Tendenz zusammen, die langen Cu-Ligand-Kontakte auch mit schwächeren Liganden zu besetzen. Da die Stabilitätskonstanten meistens in wässriger Lösung bestimmt werden, gilt streng genommen die oben angegebene Irving-Williams-Reihe nur für den Austausch von vier Aqualiganden. Eine weitere Besonderheit findet sich noch beim Zink. Es fällt auf, dass die Werte für die ersten beiden Stabilitätskonstanten noch relativ hoch sind, sie entsprechen in etwa den Werten für Cobalt, obwohl für das  $d^{10}$ - $\text{Zn}^{2+}$ -Ion kein CFSE-Beitrag vorliegt. Zink ist aber aufgrund seiner  $d^{10}$ -Konfiguration mehr als die anderen Metallionen in dieser Reihe in tetraedrischer Umgebung stabil (s. Abschn. 3.9.8), womit die relativen hohen Stabilitätskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  erklärt werden. Entsprechend ist die Konstante für den oktaedrischen Komplex sehr viel kleiner. Als Amminkomplex ist  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  stabil. Ein Hexaammin-Zinkkomplex  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  konnte bis jetzt nur mit dem Fullerid- $\text{C}_{60}^{2-}$ -Anion als Ammoniak-Solvat (6  $\text{NH}_3$ ) strukturell charakterisiert werden.

**Koordinationspolyeder und Elektronenkonfiguration.** Oktaedrische Komplexe mit  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ,  $t_{2g}^3$ ) und mit  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$  und  $\text{Pt}^{4+}$  (alle low-spin- $d^6$ ,  $t_{2g}^6$ ) sind kinetisch inert (jeweils Maximum der CFSE, s. Abschn. 3.9.3). Ligandensubstitutionsreaktionen an Komplexen mit diesen Metallatomen sind vergleichsweise langsam, was auf eine hohe Aktivierungsbarriere zurückzuführen ist (s. auch Abb. 3.47 und zugehörigen Text). Eine dissoziative Ligandenabspaltung zu einer fünffach-koordinierten Übergangsstufe  $\text{ML}_5$  ist für  $d^3$ - und low-spin- $d^6$ -Spezies mit einem deutlichen Verlust an CFSE verbunden. Es liegt keine M—L-Destabilisierung durch Besetzung der  $e_g^*$ -Niveaus vor, was eine Dissoziation erschwert (s. Abschn. 3.11.1).

Tetraedrische Komplexe sind neben  $d^0$  und  $d^{10}$  (s. Abschn. 3.9.8, p-d-Mischung) insbesondere bei  $\text{Co}^{2+}$ - $d^7$  anzutreffen (relatives Maximum der CFSE, s. Abschn. 3.9.3).

Quadratisch-planare Komplexe sind vor allem für eine  $d^8$ -Konfiguration relativ stabil (aber nicht inert). Ursache ist der Energiegewinn durch Erniedrigung des  $z^2$ -Orbitals (CFSE s. Abschn. 3.9.3, s- $z^2$ -Mischung s. Abschn. 3.9.8).

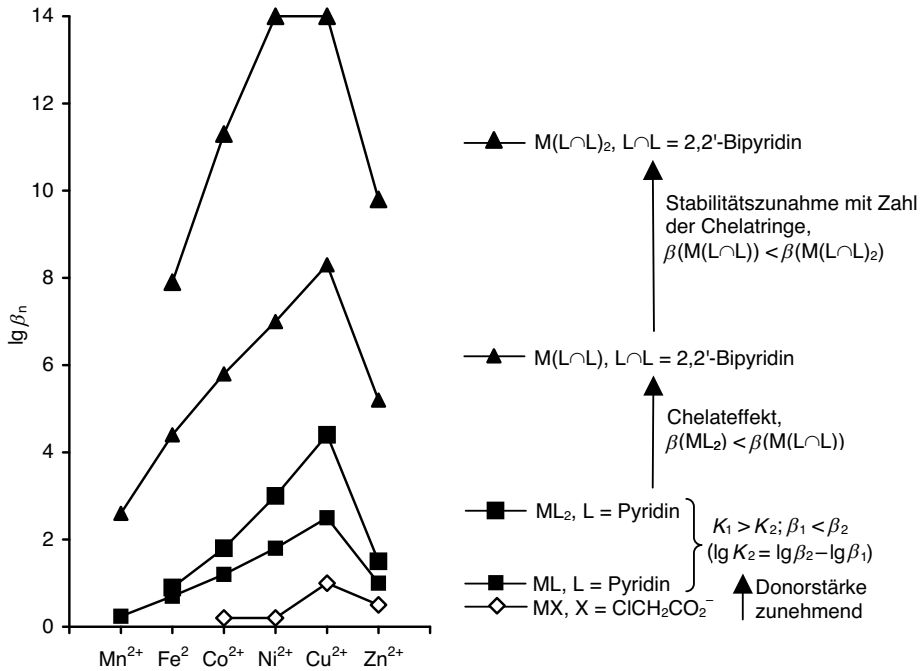


Abb. 3.38: Logarithmus der Bruttostabilitätskonstanten  $\beta_n$  für die Bildung der  $ML_n$ -Komplexe und seine Interpretation.

## Liganden

**(Donor-)Stärke.** Stärkere Liganden bilden in der Regel stabilere Komplexe als schwächere Liganden (höhere CFSE, Ausnahme s. unter HSAB-Prinzip). Bei den meisten Kationen nimmt die Stabilität der Halogenidokomplexe in der Reihe  $I^- < Br^- < Cl^- \ll F^-$  zu. Für die Kationen der Irving-Williams-Reihe nehmen die Stabilitätskonstanten zu, wenn Sauerstoffdonor- mit Stickstoffdonorliganden ersetzt werden (Abb. 3.38). Cyanidoliganden bilden mit die stabilsten Komplexe.

Stabilitätskonstante schwächerer Ligand < stärkerer Ligand

**Chelat- vs. einzählige Liganden.** Komplexe mit Chelatliganden haben höhere Stabilitätskonstanten als Komplexe mit vergleichbaren einzähligen Liganden. Die Stabilitätskonstante nimmt mit der Zahl der Chelatringe zu (Abb. 3.38). Weiteres siehe unter Chelateffekt, Abschn. 3.10.4.

Bruttostabilitätskonstante  $ML_6 < M(L\cap L)L_4 < M(L\cap L)_2L_2 < M(L\cap L)_3$

## Metall-Ligand-Kombinationen

**Gesamt-Valenzelektronenzahl, 18-Elektronenregel ...** Die 18-Elektronenregel besagt, dass Übergangsmetallkomplexe dann thermodynamisch stabil sind, wenn

die Summe aus den Metall-d-Elektronen und den Elektronen, die die Liganden beisteuern, 18 beträgt (s. Abschn. 3.6 und Abb. 3.25). In einem Komplex mit der Gesamt-Valenzelektronenzahl 18 erreicht das Metallatom formal die Elektronenkonfiguration des folgenden Edelgases.

Die 18-Elektronenregel lässt sich noch am besten auf Cyanido-, Carbonyl-, Nitrosyl-, Hydrido- und metallorganische Komplexe anwenden (für Bsp. s. Kap. 4). In diesen Komplexen liegen sehr starke  $\sigma$ -Donor- ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}^-$ ) oder  $\pi$ -Akzeptor-Liganden ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$ , organische  $\pi$ -Liganden) vor (s. spektrochemische Reihe). In einem oktaedrischen Komplex liegen die  $d_{\sigma^*}$ -Orbitale (s. Abschn. 3.9.8) daher relativ zu den anderen Orbitalen energetisch hoch, sind schlechte Akzeptororbitale und wahrscheinlich unbesetzt. Die  $d_{\pi}$ -Orbitale dagegen liegen bei niedriger Energie, sind gute Akzeptororbitale und müssen in einem stabilen Komplex besetzt sein. Ansonsten wäre aufgrund ihrer niedrigen Energie das Metallatom sehr elektrophil und würde versuchen, weitere Elektronen durch Anbindung von Liganden oder die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen aufzunehmen. Mit  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$  und  $\text{H}^-$  liegen außerdem räumlich kleine Liganden vor. Damit kann die erforderliche Anzahl an diesen Liganden sterisch an das Metallatom binden (Bsp.  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ ,  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ , s. Abschn. 3.7).

**... und ihre Grenzen.** Die 18-Elektronenregel lässt sich weniger gut auf Komplexe mit schwachen Liganden anwenden. Die Hexaaqua-Ionen  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{V}-\text{Cu}$ ) und  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Ti}-\text{Cr}$ ) haben unabhängig von der Elektronenzahl die gleiche Formel und oktaedrische Struktur. Diese wird durch die günstige Packung von sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen um ein Metallion bestimmt.

Quadratisch-planare oder  $d^8$ -Ionen folgen einer 16-Elektronenregel, da eines der neun Orbitale ( $d_{\sigma^*}$ ) energetisch deutlich höher liegt (s. Abschn. 3.7 u. Abb. 3.31).

Kleinere Metallcarbonylcluster  $\text{M}_a(\text{CO})_b$  mit  $a \leq 5$  folgen noch gut der 18-Elektronenregel. Für  $a \geq 6$  gibt es aber Abweichungen, und es müssen spezielle Cluster-Zählregeln angewendet werden (s. Abschn. 4.3.1.1).

**Elektroneutralitätsprinzip.** Nach Pauling bevorzugen Atome in isolierbaren Verbindungen eine *reale* Partialladung zwischen +1 und -1. Bezogen auf Metallkomplexe werden die Metallionen als elektropositive Partner also zwischen +1 und 0 liegen, die Liganden mit ihren elektronegativeren Donoratomen zwischen 0 und -1. Der bevorzugte Ladungsbereich hängt von der Elektronegativität des betreffenden Elements ab. Nach dem Elektroneutralitätsprinzip sind stabile Metall-Ligand-Komplexe demnach aus komplementären Partnern aufgebaut, die einen entsprechenden Ladungsausgleich zu elektroneutralen Spezies ermöglichen.

Ein isoliertes  $\text{Co}^{3+}$ -Ion wird versuchen, seine viel zu hohe Ladung durch gute Elektronendonoriganden, wie  $\text{NH}_3$  zu kompensieren ( $\rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ). Ein neutrales  $\text{Cr}^0$ -Atom kann sich unter geringer Elektronenabgabe mit neutralen  $\pi$ -Akzeptorliganden zusammenlagern ( $\rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ ). Ein exzessiv hoch geladenes  $\text{Mn}^{7+}$ -Ion muss für einen stabilen Komplex starke  $\pi$ -Donoriganden wie  $\text{O}^{2-}$  binden. Im deutlich kovalenten  $\text{MnO}_4^-$ -Komplexion hat das Manganion dann eine geringere

reale positive Ladung. Umgekehrt geben  $O^{2-}$ -Ionen ihre negative Überschussladung durch Bindung an hochgeladene, stark elektrophile Metallkationen ab ( $\rightarrow [CrO_4]^{2-}$ ,  $[MoO_4]^{2-}$ ,  $[WO_4]^{2-}$ ,  $[ReO_4]^{-}$ ).

**Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Prinzip, engl. *hard and soft acids and bases*).** Das Zentralmetallatom oder -ion in einem Komplex ist eine Lewis-Säure, der Ligand eine Lewis-Base. Kleine, hochgeladene und schwer polarisierbare Kationen, die also eine hohe lokalisierte Ladungskonzentration und wenige Elektronen in der Valenzschale haben, sind **hart**. Große Kationen, mit leicht verschiebbaren Elektronenwolken, die in niedrigeren Oxidationsstufen vorliegen und eine große Zahl von Elektronen in der Valenzschale aufweisen, sind **weich** (Abb. 3.39). Analog sind kleine, schwer polarisierbare Liganden **hart**, und große, leicht polarisierbare Liganden sind **weich** (Tab. 3.13).

Nach dem von Pearson eingeführten empirischen **HSAB-Konzept entstehen stabile Komplexe aus harten Säuren (Kationen) und harten Basen (Liganden) oder aus weichen Säuren und weichen Basen**. Die Kombinationen hart-weich oder weich-hart führen danach zu weniger stabilen Komplexen.

Stabilität hart-weich < hart-hart oder weich-weich Kombinationen

Entgegen dem üblichen Trend nach der Donorstärke zeigen die Halogenidokomplexe für weiche Metallkationen eine umgekehrte Stabilitätsreihenfolge:

für  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$  Stabilität  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

Das HSAB-Prinzip sollte bezüglich der Komplexstabilität mit Vorsicht verwendet und nicht überinterpretiert werden. Es bestehen zahlreiche Ausnahmen zu den erwarteten Trends. Zum Beispiel bindet  $Pb^{2+}$  (dazwischenliegend) stark an Thiolgruppen (weich) und bildet auch stabile Komplexe mit  $OH^-$  (hart). In einigen Eisen-Schwefel-Proteinen bindet Schwefel (weich) sowohl an  $Fe^{2+}$  (dazwischenliegend) und  $Fe^{3+}$  (hart).

Die hart-weich-Eingruppierung der Metallkationen hängt stark von ihrer Ladung ab (Beispiel  $Fe^{3+}$  – hart /  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  – dazwischen /  $Cu^+$  – weich). Alle Metalle können zu weichen Säuren werden, wenn sie genügend reduziert vorliegen ( $M^{n-0}$ ). Die Besonderheit der als typisch weich bekannten Metallionen  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Hg_2^{2+}$  ist, dass sie normal in niedrigen Oxidationsstufen auftreten. Aufgrund ihrer

Li	Be																	B	
Na	Mg																	Al	hart
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{3+}$	$Co^{2+}$	Ni	$Cu^{2+}$	$Cu^+$	Zn	Ga	Ge			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc		Ru		Rh		Pd	Ag	Cd	In	Sn			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re		Os		Ir		Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
			hart				dazwischenliegend						weich						

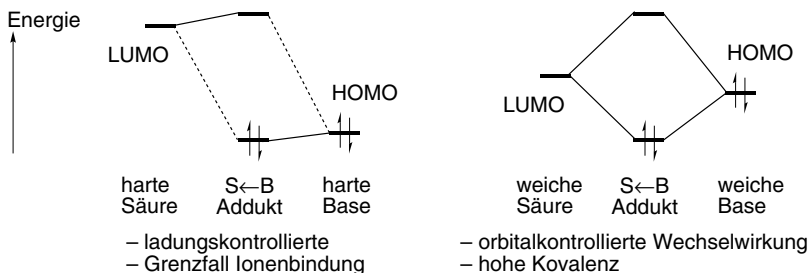
**Abb. 3.39:** Ungefähre Zuordnung der Metallionen zu den harten, dazwischenliegenden oder weichen Säuren nach dem HSAB-Konzept.

Tab. 3.13: Beispiele für harte und weiche Säuren und Basen.

Metallkationen – Säuren	Liganden – Basen
<b>hart</b> $H^+, Li^+, Na^+, K^+$ – Alkalimetalle $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ – Erdalkalimetalle $Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$ } ~ hochgeladene $Sc^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ } Kationen $Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}$ – ~ frühe Über- gangsmetalle $Ce^{4+}, Ln^{3+}$ – Lanthanoide	$F^-, Cl^-$ – leichte Halogenide $H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O$ } O-Liganden $ClO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}$ } $NH_3, RNH_2$ – aliphatische Amine – Donoratome aus der 1. Achterperiode + $Cl^-$ (ausgenommen Kohlenstoff)
<b>dazwischenliegend</b> $Sn^{2+}, Pb^{2+}$ $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ } mittlere Über- $Ru^{3+}, Rh^{3+}$ } gangsmetalle $Os^{2+}, Ir^{3+}$ }	$Br^-$ $NO_2^-, SO_3^{2-}$ $N_2, N_3^-, NH_2Ph$
<b>weich</b> $Pd^{2+}, Pt^{2+}$ } ~ späte und $Cu^+, Ag^+, Au^+$ } ~ schwere Über- $Cd^+, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}$ } gangsmetalle $Tl^+, Tl^{3+}$ }	$I^-$ – schwere Halogenide $R_2S, RS^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}$ – S-Liganden $R_3P, R_3As$ – P- und As-Liganden $CO, CN^-, RNC, C_2H_4, C_6H_6, R^-$ – C-Liganden $H^-$ – Hydridion – Donoratome ab der 2. Achterperiode + C und $H^-$

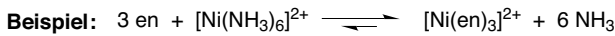
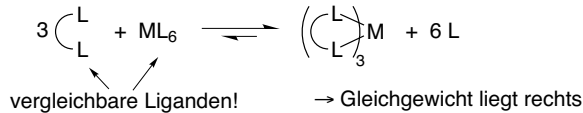
niedrigen Oxidationsstufe haben diese und andere reduzierte Metallatome eine überschüssige Elektronendichte. Sie bevorzugen daher Liganden, mit denen sie kovalente Bindungen ausbilden können und die freie Orbitale zur Delokalisierung und Aufnahme der überschüssigen Elektronen haben.

Harte Säuren und Basen zeichnen sich durch ein energetisch höher liegendes LUMO bzw. ein tieferes HOMO aus, als weiche Säuren und Basen. Dementsprechend sind die **hart–hart-Wechselwirkungen eher elektrostatischer, d. h. ionischer Natur** (ladungskontrolliert), während **weich–weich-Wechselwirkungen eher kovalent** (orbitalkontrolliert) sind.



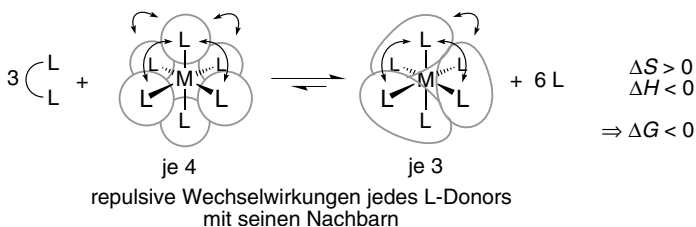
### 3.10.4 Der Chelateffekt – Grundlagen

Experimentelle Befunde zeigen, wenn vergleichbare einzählige und mehrzählige Liganden (gleiche Donoratome in ähnlicher chemischer Umgebung) miteinander um ein Metallatom konkurrieren, dann werden die mehrzähligen Liganden die entsprechende Zahl an einzähligen Liganden ersetzen. Voraussetzung ist dabei, dass das oder die vom mehrzähligen Liganden mit dem Metallion gebildeten Ring-systeme nicht zu sehr gespannt sind.



Dieser Effekt wird als Chelateffekt bezeichnet und kann durch die Komplexbildungskonstanten ( $\beta$ ) der beiden Metallkomplexe oder der Gleichgewichtskonstanten für die Gesamtreaktion ( $K$ ) quantitativ ausgedrückt werden:  $\beta_{\text{L}_n\text{L}} > \beta_{\text{L}}$  oder  $K > 1$  (Tab. 3.14, s. auch Abb. 3.37 u. 38). Stehen Enthalpiewerte ( $\Delta H^\circ$ ) für die Reaktion zur Verfügung, kann man aus den thermodynamischen Beziehungen  $\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$  und  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  Werte für die freie Enthalpie (Gibbs-Energie)  $\Delta G^\circ$  und die Entropie  $\Delta S^\circ$  berechnen. Vergleicht man diese  $\Delta S^\circ$ -Werte miteinander, so ist der Chelateffekt hauptsächlich den günstigeren Entropieveränderungen bei der Reaktion zuzuschreiben. **Bei der Bildung des Chelatkomplexes nimmt durch die freigesetzten einzähligen Liganden die Entropie deutlich zu**,  $\Delta(\Delta S^\circ) > 0$  (Tab. 3.14).

**Chelatkomplexe sind auch enthalpisch etwas günstiger als entsprechende einzählige Komplexe**, da die vorgebildeten Chelatringe eine Verringerung der abstoßenden Ligand ↔ Ligand-Wechselwirkungen nach sich ziehen,  $\Delta(\Delta H^\circ) < 0$  (Tab. 3.14). In konjugierten Systemen wie Acetylacetonat kommt bei der Chelatbildung noch eine Resonanzstabilisierung hinzu.



Mit  $\Delta S > 0$  und  $\Delta H < 0$  ist durch  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$  die thermodynamische Triebkraft für die Chelatkomplexbildung verständlich. **Je mehr Chelatringe in einem Komplex vorliegen, desto größer ist die gesamte Stabilitätszunahme** (Tab. 3.14, s.

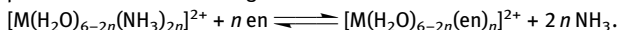
**Tab. 3.14:** Komplexbildungskonstanten und thermodynamische Daten von Nickel(II)- und Kupfer(II)-Ammin- und Ethylendiaminkomplexen zur Quantifizierung des Chelateffekts.<sup>a)</sup>

Komplex	$\lg \beta$ <sup>b)</sup>	$\Delta H^\circ$ <sup>b)</sup> [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ <sup>b)</sup> [J/mol K]	$\Delta \lg \beta = \lg K$ <sup>c)</sup>	$\Delta(\Delta H^\circ)$ <sup>c)</sup> [kJ/mol]	$\Delta(\Delta S^\circ)$ <sup>c)</sup> [J/mol K]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	7.91	-46.4	-4.2			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}$	10.91	-54.8	25.1	3.00	-8.4	29.3
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	13.06	-92.0	-58.6			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$	20.22	-106.7	29.3	7.16	-14.7	87.9
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5.05	-32.6	-12.6			
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}$	7.48	-37.7	16.7	2.43	-5.1	29.3
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	8.16	-65.3	-62.8			
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$	14.07	-76.6	12.6	5.91	-11.3	75.4
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9.06	-100.4	-163.2			
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	18.35	-117.2	-41.8	9.29	-16.7	121.4

<sup>a)</sup> aus: A. E. Martell, R. D. Hancock, Metal Complexes in Aqueous Solutions, Plenum Press, New York, 1996, S. 66. Daten bei 298.15 K (25°C) und einer Ionenstärke von 1.0 mol/l. Die dort angegebenen Werte für  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  wurden von (k)cal in (kJ) mit dem Faktor 4.184 umgerechnet und mit den erhaltenen gerundeten Werten die Differenzen  $\Delta(\Delta H^\circ)$  und  $\Delta(\Delta S^\circ)$  gebildet. Des Weiteren zeigen die dort gegebenen Werte bezüglich der Berechnung von  $\lg \beta$  aus  $(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)/(-2.303 RT)$  und  $\Delta \lg \beta = (\Delta(\Delta H^\circ) - T\Delta(\Delta S^\circ))/(-2.303 RT)$  allerdings keine optimale Übereinstimmung, wahrscheinlich aufgrund von Rundungsfehlern bei Umrechnungen über  $\beta = e^x$  in  $\lg \beta$ . Daher wurden die Werte für  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  für eine Neuberechnung von  $\lg \beta$  und dann damit  $\Delta \lg \beta$  zugrunde gelegt ( $R = 8.314 \text{ J/K mol}$ ).

<sup>b)</sup>  $\lg \beta$ ,  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  sind der Logarithmus der Stabilitätskonstante, die Enthalpie und Entropie für die Reaktionen  $\text{M}(\text{aq})^{2+} + 2n \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{M}(\text{aq})(\text{NH}_3)_{2n}^{2+}$  mit  $\beta = \frac{[\text{M}(\text{aq})(\text{NH}_3)_{2n}^{2+}]}{[\text{M}(\text{aq})^{2+}][\text{NH}_3]^{2n}}$  und  $\text{M}(\text{aq})^{2+} + n \text{en} \rightleftharpoons \text{M}(\text{aq})(\text{en})_n^{2+}$  mit  $\beta = \frac{[\text{M}(\text{aq})(\text{en})_n^{2+}]}{[\text{M}(\text{aq})^{2+}][\text{en}]^n}$ ,  $n = 1, 2, 3$ .

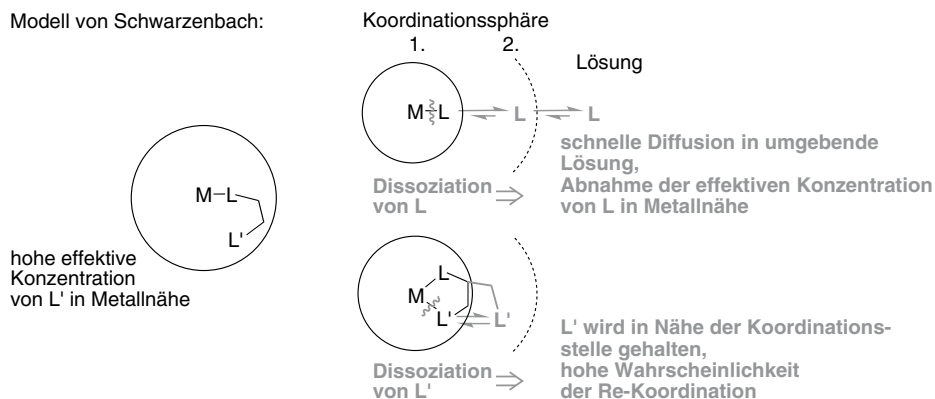
<sup>c)</sup> Die jeweils aus Spalte 2, 3 und 4 berechneten Werte  $\Delta \lg \beta = \lg K$  (Gleichgewichtskonstante),  $\Delta(\Delta H^\circ)$  und  $\Delta(\Delta S^\circ)$  sind der Logarithmus der Komplexbildungskonstante, die Enthalpie und Entropie für die formale Gleichgewichtsreaktion



auch Abb. 3.37 u. 38). **Thermodynamisch sind Chelatkomplexe viel stabiler als vergleichbare Komplexe mit einzähnigen Liganden**, sodass Metallkomplexe zugänglich werden, die mit analogen einzähnigen Liganden in Lösung instabil sind.

Der Chelateffekt kann neben dem thermodynamischen auch über ein statistisches Entropieproblem gedeutet werden. Das **Modell von Schwarzenbach interpretiert den Chelateffekt mit einer Wahrscheinlichkeitsproblematik** (Abb. 3.40). Liegen einzähniger und zweizähniger Ligand L und  $L_nL$  in ähnlichen Konzentrationen vor und konkurrieren um die Koordinationsstellen am Metallion, so ist die



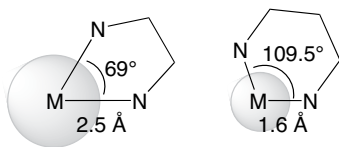


**Abb. 3.40:** Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsproblematik nach dem Modell von Schwarzenbach zur Deutung des Chelateffekts. Die höhere Stabilität von Chelatkomplexen kann man auch über die Dissoziation der M—L-Bindung erklären: In erster Näherung ist die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation *eines* Donoratoms eines einzähligen Liganden oder *eines* Arms eines Chelatliganden ähnlich groß, während die gleichzeitige Trennung aller M—L-Bindungen zu einem Chelatliganden deutlich weniger wahrscheinlich ist. Ein einzähliger Ligand wird durch Diffusion schnell vom Metallatom entfernt, wohingegen der dissoziierte Arm eines Chelatliganden noch in der räumlichen Nähe verbleibt und wieder koordinieren kann.

Wahrscheinlichkeit der Koordination *eines* L-Donoratoms für beide Liganden zunächst gleich groß. Sobald jedoch das eine Donoratom von L<sub>1</sub>L koordiniert, ist es sehr viel wahrscheinlicher, dass die zweite Koordinationsstelle vom anderen L<sub>1</sub>L-Ende besetzt wird, anstatt von einem einzähligen Liganden. Diese höhere Wahrscheinlichkeit resultiert aus der Nähe und damit höheren effektiven Konzentration des zweiten L<sub>1</sub>L-Donoratoms zur Koordinationsstelle im Vergleich zu L. Dies gilt umso mehr, je verdünnter die Lösung ist. **Der Vorteil von Chelatliganden gegenüber einzähligen Liganden ist umso größer, je geringer die Konzentration ist.** In sehr konzentrierten Lösungen von einzähligen Liganden beobachtet man eine Abnahme des Chelateffekts.

**Der Chelateffekt ist allgemein bei Fünf- und Sechsringen am ausgeprägtesten.** Kleinere Ringe haben eine zu hohe Spannung. Bei größeren Ringen nimmt der Vorteil bei der Konkurrenz um die zweite Koordinationsstelle im Allgemeinen rasch ab. **Große Metallionen bevorzugen aus sterischen Gründen fünfgliedrige Ringe, während für kleinere Metallionen sechsgliedrige Ringe günstiger sind** (Abb. 3.41).

In Abschn. 3.10.2 wurde dargelegt, dass sich beim Austausch zwischen einzähligen Liganden durch stöchiometrische Ligandenzugabe keine einzelnen definierten Spezies ergeben (s. Abb. 3.35). Die Stufenstabilitätskonstanten unterscheiden sich für diesen Fall häufig nicht stark genug voneinander. Die Verfolgung eines solchen Reaktionsverlaufs mit spektroskopischen oder potentiometrischen Methoden ergibt keine sprunghaften Änderungen. Bei der Substitution einzähliger Liganden gegen Chelatliganden können die Stufen und definierten Spezies dagegen



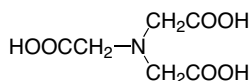
**Abb. 3.41:** Darstellung der idealen geometrischen Bedingungen für einen fünf- und sechsgliedrigen Chelatring bei dem sich das Metallatom im Schnittpunkt der beiden freien Elektronenpaare des Diaminliganden befindet, der gleichzeitig im Zustand geringster Spannungsenergie vorliegt. In den Sechsring passen Metalle mit kurzer M—N-Bindungslänge, während für den Fünfring lange M—N-Bindungen besser sind. Dies kann für die Ligandenoptimierung in Bezug auf unterschiedliche Metallionen genutzt werden. Eine Vergrößerung des Chelattrings von fünf- auf sechsgliedrig wird danach die Komplexstabilität der kleineren gegenüber den größeren Metallionen erhöhen.

fassbar sein, da die Komplexbildungskonstanten sich leicht um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden.

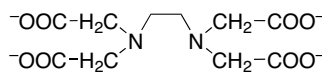
### 3.10.5 Der Chelateffekt – Anwendungen

Stöchiometrische Ligandenaustauschreaktionen mit mehrzähligen Chelatliganden lassen sich zur **quantitativen Bestimmung von Metallionen** einsetzen. Bei dem maßanalytischen (titrimetrischen) Verfahren der **Komplexometrie** (Chelatometrie) wird das zu bestimmende Metallion mit dem Komplexbildner (Komplexon) als Maßlösung in einen definierten, stabilen wasserlöslichen Chelatkomplex überführt. Als kommerziell verfügbare Chelatbildner werden z. B. eingesetzt Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure ( $\text{edtaH}_4$ ) und ihr Dinatriumsalz.

Die Komplexbildner  $\text{nta}^{3-}$  und  $\text{edta}^{4-}$  spielten zeitweise eine große Rolle in der **Wasserenthärtung**. Sie eignen sich gut als **Builder**, also als funktionelle Inhaltsstoffe von Waschmitteln, die im Waschprozess zur Enthärtung des Wassers durch Komplexbilden von Calcium- und Magnesiumionen dienen und zugleich die Waschwirkung durch ihre Alkalität und durch das Dispergieren von Pigmentschmutz unterstützen. Lange Zeit wurde diese Aufgabe vom multifunktionellen Pentanatriumtriphosphat wahrgenommen, bevor es wegen seiner eutrophierenden Wirkung auf stehende oder langsam fließende Oberflächengewässer verboten wurde. Zwischenzeitlich kam es dann zum Einsatz von mehrzähligen Chelatliganden, wie  $\text{nta}^{3-}$  und  $\text{edta}^{4-}$ . Da die eingesetzten Komplexbildner jedoch zur Remobilisation von in Sedimenten abgelagerten Schwermetallen führten, wurden in Deutschland Empfehlungen erlassen, ihre jährliche Einsatzmenge und maximale Konzentration in Gewässern zu begrenzen. Mittlerweile wird der Markt für Builder von einem Dreikomponentensystem aus Zeolith A, Soda und Polycarboxylaten beherrscht. Nitrilotriessigsäure ist in einer Reihe von Ländern (z. B. Kanada, Niederlande) aber noch als Phosphat-Substitut im Gebrauch, da es zu 95 % biologisch abbaubar und mindergiftig ist.



Nitriilotriessigsäure, ntaH<sub>3</sub>,  
Titriplex I®



Ethylendiamintetra-acetat, edta<sup>4-</sup>,  
-essigsäure ('edta', edtaH<sub>4</sub>) Titriplex II®,  
- als Dinatriumsalz (Na<sub>2</sub>edtaH<sub>2</sub>) Titriplex III®

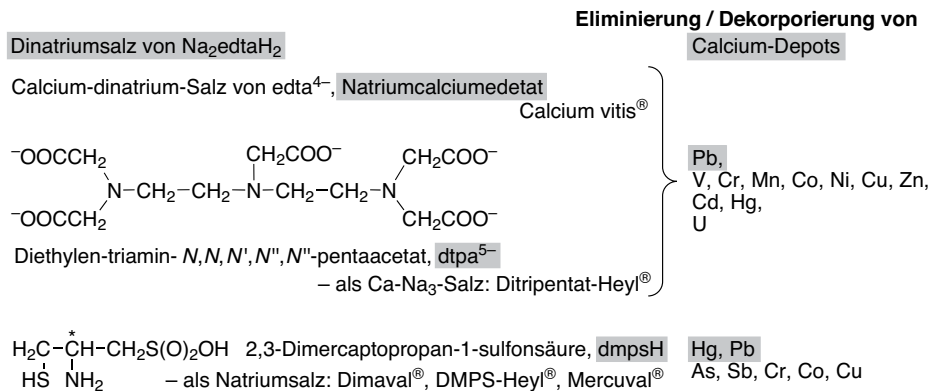
Anwendung: Komplexe in der Chelatometrie,  
Builder in Waschmitteln,  
Stabilisatoren durch Komplexbildung von Metall-Katalysatoren

Metallkomplexe von EDTA: Sequestren®, Sequestren®138Fe, Sequestren®Na<sub>2</sub>Cu,  
Sequestren®Na<sub>2</sub>Mn zur Pflanzenernährung in Düngemitteln

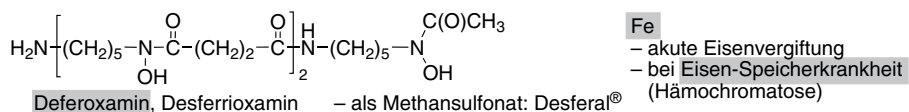
**Stabilisatoren.** Komplexbildner können gezielt zur Bindung und damit Maskierung von katalytisch wirkenden Schwermetallionen durch Chelatisierung eingesetzt werden. Das Dinatriumsalz Na<sub>2</sub>edtaH<sub>2</sub> ist Bestandteil von Waschmitteln und bindet als edta<sup>4-</sup> Schwermetallspuren, die sonst die Zersetzung der als Bleichmittel enthaltenen Peroxoverbindungen katalysieren würden. Auch in der Papier- und Zellstoffindustrie eingesetzte Peroxidbleichmittel und empfindliche Komponenten z. B. in Kosmetika werden so durch Chelatbildner stabilisiert.

Als Schwermetallkomplex findet edta<sup>4-</sup> in der **Pflanzenernährung** Anwendung. Mit Düngemitteln lassen sich Spurenelemente als Metallchelate den Wurzeln von Kulturpflanzen z. B. zur Stimulierung des Wachstums und der Behebung von Eisen-, Kupfer-, Mangan- und Zinkmangel zuführen. Die Metallchelate auf Basis von edta<sup>4-</sup> sind unter der Bezeichnung Sequestren® im Handel, z. B. als Sequestren®138Fe, Sequestren®Na<sub>2</sub>Cu und -Na<sub>2</sub>Mn mit den angegebenen Metallen.

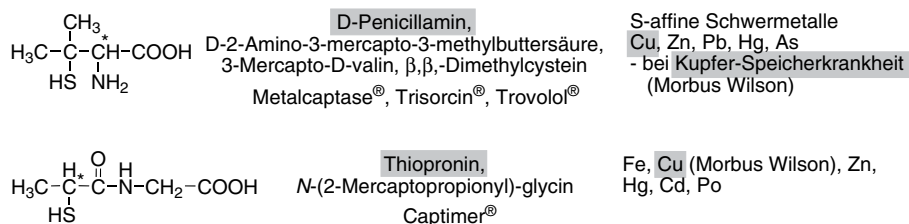
Chelatliganden werden in der **Medizin** zur **Dekorporierung von Metallen**, insbesondere als **Antidota**, d. h. Gegenmittel **bei Schwermetallvergiftungen** des Organismus eingesetzt. Das Dinatriumsalz Na<sub>2</sub>edtaH<sub>2</sub> findet Anwendung bei der Dekorporierung von Calcium-Depots. Über die Veränderung des Serum-Calciumspiegels lassen sich Wechselwirkungen mit Herzglykosiden, Antiarrhythmika und mit Mitteln zur Blutgerinnung steuern. Das Calcium-dinatrium-Salz CaNa<sub>2</sub>edta (Natriumcalciumedetat, Calcium vitis®) dient ebenso wie das verwandte Calcium-trinatrium-diethylentriamin-*N,N,N',N',N''*-pentaacetat (dtpa<sup>5-</sup>, Ditridentat-Heyl®) als Diagnostikum und zur Therapie von akuten, chronischen und latenten Bleivergiftungen. Außerdem ermöglichen sie die Eliminierung der Schwermetallionen von Cadmium, Cobalt, Kupfer, Nickel, Chrom, Mangan, Quecksilber, Vanadium, Zink und von Radioisotopen des Urans. Eine weitere Applikation ist die Diagnose und Therapie der Eisen-Speicherkrankheit (s. u.). Bei Vergiftungen mit Quecksilber, aber auch chronischen Bleivergiftungen und zur möglichen Steigerung der Elimination von Arsen, Kupfer, Antimon, Chrom und Cobalt, wird 2,3-Dimercapto-1-propansulfonsäure in Form des Natriumsalzes (Dimaval®, DMPS-Heyl®, Mercuval®) als effizienter Chelatbildner eingesetzt.



Die Verbindung Deferoxamin (Desferrioxamin, Desferal®) wird in Form des Methansulfonats als ein Eisen-bindendes Antidot therapeutisch bei akuter Eisenvergiftung und bei der Eisen-Speicherkrankheit (Hämochromatose) eingesetzt.



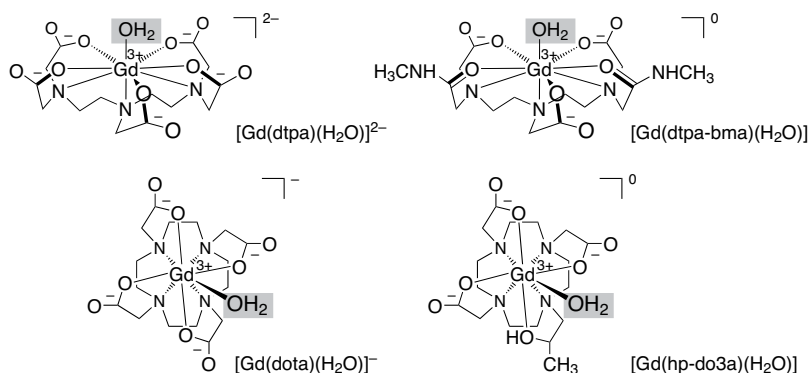
Die Substanz D-Penicillamin, als Kurzbezeichnung für D-2-Amino-3-mercapto-3-methylbuttersäure oder 3-Mercapto-D-valin ( $\beta,\beta$ -Dimethylcystein), zeigt ein breites therapeutisches Wirkungsspektrum und wird u. a. bei chronischer Polyarthrit (Wirkungsmechanismus hier noch unbekannt) und als Komplexbildner bei Vergiftungen mit Schwefel-affinen Schwermetallen, wie Kupfer, Blei, Quecksilber, Arsen und Zink eingesetzt (Metalcaptase®, Trisorcin®, Trovolol®). Insbesondere ist seine Verwendung bei der Kupfer-Speicherkrankheit Morbus Wilson zu erwähnen. Die Aminosäure Penicillamin ist ein Abbauprodukt des Penicillins und durch Hydrolyse aus diesem zu gewinnen, daher der Name. Als therapeutisches Mittel kann nur die D-Form eingesetzt werden, die L-Form ist toxisch. Ebenfalls bei Morbus Wilson und als Antidot gegen Schwermetallvergiftungen, insbesondere mit Quecksilber, Eisen, Polonium, Zink und Cadmium, wird N-(2-Mercaptopropionyl)-glycin (Thiopronin, Captimer®) eingesetzt.



Unter den **Metall-Speicherkrankheiten** versteht man Stoffwechselstörungen, die zu einer erhöhten und damit toxischen Aufnahme von ansonsten essentiellen Metallen wie Eisen und Kupfer führen. Bei der Wilson'schen Krankheit (Morbus Wilson) werden, genetisch bedingt, durch das Fehlen von Caeruloplasmin, einem Kupfer-Transportprotein, Kupferverbindungen vermehrt in Gehirn, Leber, Auge u. a. Geweben abgelagert. Die Krankheit führt unbehandelt zum Tode.

Für medizinische Anwendungen von Metallkomplexen mit nicht-Chelatliganden s. Abschn. 3.16.

Als **Kontrastmittel für die magnetische Resonanz- oder Kernspintomographie** (MRT, MRI, I = imaging)<sup>2</sup> werden **paramagnetische Gadolinium(III)-Komplexe** (Spin 7/2) **mit Chelatliganden diagnostisch** eingesetzt. Beispiele sind der Gadoliniumkomplex mit dtpa<sup>5-</sup> (Gadopentetsäure, Magnevist<sup>®</sup>) oder mit dtpa-Bismethylamid (dtpa-bma<sup>3-</sup>, Gadodiamid, Omniscan<sup>®</sup>) und der Komplex mit dem 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraacetato-(dota<sup>4-</sup>-)Macrocyclus (Dotarem<sup>®</sup>) oder dem verwandten Hydroxypropyl-tetraazacyclododecan-triacetato-(hp-do3a<sup>3-</sup>-) Liganden (Gadoteridol, ProHance<sup>®</sup>) (Abb. 3.42). Alle vier Liganden umgeben das Gadoliniumatom mit den vier oder drei Amin-Stickstoffatomen und den vier oder fünf Sauerstoffatomen der Carboxylat-, Amid-, oder Hydroxylfunktion. **Ergänzt**

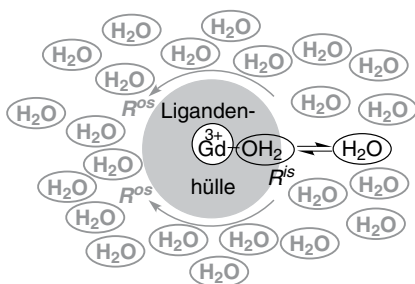


**Abb. 3.42:** Strukturen von klinisch angewandten Gadoliniumkomplexen als Kontrastmittel für die magnetische Resonanz- oder Kernspintomographie. Es kommt zur Ausbildung von sieben oder acht fünfgliedrigen Chelatringen zwischen Ligand und Gadoliniumion. Die hohe Zahl an Donor-Atomen in den Liganden (8-zähnig!) und Chelatringen ist zu einer effektiven Chelatisierung des toxischen Gd<sup>3+</sup>-Ions notwendig. **Der labile, schnell austauschende Aqualigand in der neunten Koordinationsstelle am Metallatom ist für den Kontrastmittel-Effekt relevant.**

<sup>2</sup> Der Medizin-Nobelpreis 2003 wurde an P. C. Lauterbur und P. Mansfield für ihre grundlegenden Arbeiten zu MRI verliehen.

wird die Koordinationssphäre dann noch durch einen labilen Aqualiganden, so dass insgesamt eine Koordinationszahl von neun erreicht wird. Im freien ionischen Zustand ist Gadolinium toxisch. Die anionischen Komplexe  $[\text{Gd}(\text{dtpa})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  und  $[\text{Gd}(\text{dota})(\text{H}_2\text{O})]^{-}$  waren die ersten klinisch angewandten MRI-Kontrastmittel und stellen Referenzsubstanzen für Neuentwicklungen dar. Sie werden für die Ganzkörper-NMR-Tomographie eingesetzt. Die neutralen Komplexe  $[\text{Gd}(\text{dtpa-bma})(\text{H}_2\text{O})]$  und  $[\text{Gd}(\text{hp-do3a})(\text{H}_2\text{O})]$  sind Kontrastmittel für das Zentralnervensystem.

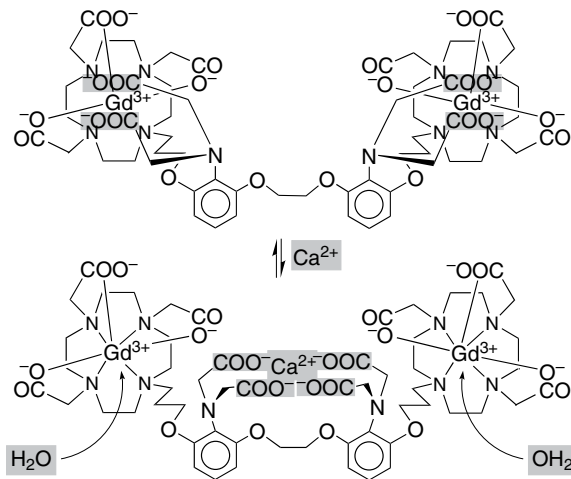
MRI-Kontrastmittel werden im Gegensatz zu Röntgenkontrastmitteln oder Radiopharmaka nicht direkt abgebildet, sondern beeinflussen das Relaxationsverhalten der Wasserprotonen. Paramagnetische Substanzen haben durch die ungepaarten Elektronenspins ein lokales magnetisches Feld, das über dipolare Wechselwirkungen eine Verkürzung der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  der sie umgebenden Kerne (hier Protonen) bewirkt ( $T_1$  = Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit,  $T_2$  = Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit). Dies führt im NMR-Tomogramm zu einer erhöhten Bildintensität und zu verkürzten Aufnahmezeiten. Das magnetische Feld des paramagnetischen Zentrums fällt schnell mit der Entfernung ab ( $\sim 1/r^6$ ), sodass für die Übertragung des paramagnetischen Effekts eine räumliche Nähe (innerhalb 5 Å) der Wassermoleküle zum Metallion wichtig ist. Die Erhöhung der Protonen-Relaxationsgeschwindigkeiten setzt sich aus Beiträgen des Aqualiganden-Austauschs in der inneren, ersten Koordinationssphäre und der Wassermoleküldiffusion entlang des Gadoliniumkomplexes zusammen (Abb. 3.43). Der erste Beitrag wird als „inner-sphere-Relaxation“, der zweite als „outer-sphere-Relaxationsmechanismus“ bezeichnet. Wasserstoffbrücken-gebundene Wassermoleküle in der zweiten Koordinationssphäre werden dabei nicht von einer outer-sphere-Relaxation unterschieden. Die Geschwindigkeitskonstante für den Aqua-Ligandenaustausch in  $[\text{Gd}(\text{dota})(\text{H}_2\text{O})]^{-}$  beträgt  $k(\text{H}_2\text{O}) = 4.8 \cdot 10^{+6} \text{ s}^{-1}$ , was einer mittleren Verweilzeit  $t = 1/k(\text{H}_2\text{O}) \approx 0.2 \mu\text{s}$  eines Wassermoleküls in der Koordinationssphäre von  $\text{Gd}(\text{dota})^{-}$  entspricht (s. auch Abb. 3.47 und zugehörigen Text). Die gesamte para-



**Abb. 3.43:** Schematische Darstellung der Relaxationsmechanismen in der wässrigen Lösung eines paramagnetischen Gd-Chelatkomplexes.  $R^{is}$  = inner-sphere-Relaxation,  $R^{os}$  = outer-sphere-Relaxationsmechanismus.

magnetische Relaxationsbeschleunigung normiert auf die Konzentration des Gd-Chelatkomplexes wird Relaxivität genannt und hängt von der Messfrequenz ab. Für Komplexe der Größe von Gd-dtpa und Gd-dota ist der outer-sphere-Anteil etwa 40–50% der beobachteten Relaxivität. Für eine höhere inner-sphere-Relaxivität wäre eine größere Zahl von freien Koordinationsstellen für schnell austauschende Aqualiganden am paramagnetischen  $\text{Gd}^{3+}$  günstig. Dem steht die Notwendigkeit einer effektiven Chelatisierung des toxischen  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions mit einem mehrzähligen Liganden zu einem inerten, nichttoxischen Komplex entgegen.

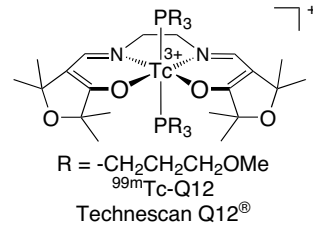
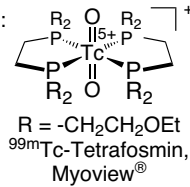
Kontrastmittel der nächsten Generation sollen als *in-vivo*-Sensoren für pH-Werte, Konzentrationen von physiologisch relevanten Metallionen, krankheitsrelevante Enzyme oder den Sauerstoff-Partialdruck dienen. Neuentwicklungen basieren häufig auf funktionalisierten Derivaten der dtpa- oder dota-Liganden. Der nachstehende zweikernige Gadoliniumkomplex wäre ein Kontrastmittel, dessen Effekt auf die Spinrelaxationszeiten der Wasserprotonen durch die Calcium-Ionenkonzentration moduliert wird. Das Calciumion schaltet den inner-sphere-Relaxationsmechanismus an, indem es durch Komplexierung von Acetatgruppen diese aus der Gadoliniumkoordination löst. Die innere Koordinationsosphäre des paramagnetischen  $\text{Gd}^{3+}$  wird erst dann für Aqualiganden zugänglich.



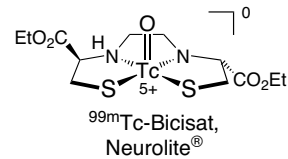
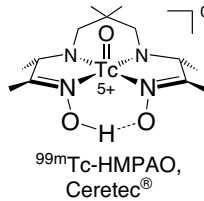
Als **Radiopharmazeutika zur Diagnose** werden Komplexe mit den  $\gamma$ -Strahlern  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (141 keV) und  $^{111}\text{In}$  (245, 172 keV) eingesetzt, bis auf wenige Ausnahmen (z. B.  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Sestamibi, Abschn. 3.16) als **Chelatkomplexe**. In der Regel dienen lipophile kationische  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Komplexe aufgrund ihrer Affinität zur Abbildung der Herzdurchblutung. Neutralkomplexe können die Blut-Hirn-Schranke überwinden und ermöglichen die Untersuchung der Hirndurchblutung. Anionische  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Komplexe werden für Nieren-Abbildungen verwendet.

**Beispiele** für  $^{99m}\text{Tc}$ -Chelatkomplexe zur radiopharmazeutischen Diagnose

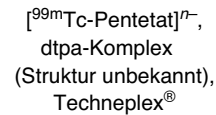
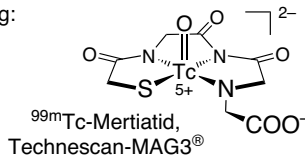
Herzmuskel-Durchblutung:



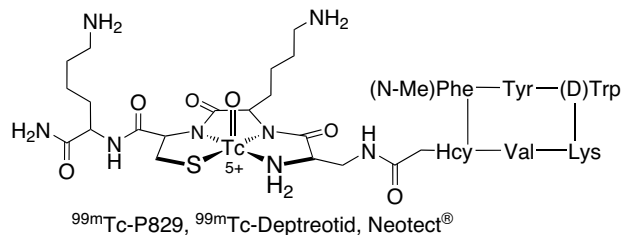
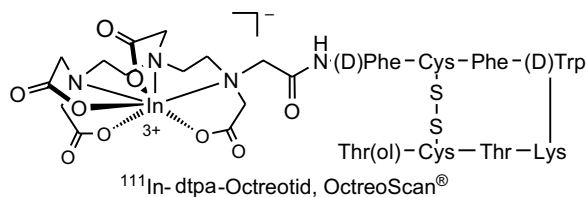
Gehirn-Durchblutung:



Nieren-Abbildung:



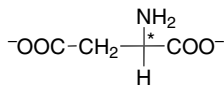
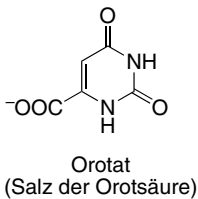
Für zielspezifische Radiopharmazeutika werden **bifunktionale Chelatliganden** (BFCs) eingesetzt, die das Radiometallatom mit einem receptorspezifischen Biomolekül, z. B. einem Peptid verknüpfen. Ein BFC mit dtpa dient zum Anbringen von  $^{111}\text{In}$  an Octreotid, ein 8-Aminosäurepeptid als Somostatin-Analogon. Das 14-Aminosäurepeptid Somostatin ist ein Hormon im menschlichen Organismus. Zahlreiche normale Organe und auch eine große Zahl menschlicher Tumore besitzen Somostatin-Rezeptoren.  $^{111}\text{In}$ -dtpa-Octreotid (OctreoScan®) ist für die Abbildung von bestimmten hormonproduzierenden (neuroendocrinen) Tumoren zugelassen.  $^{99m}\text{Tc}$ -Deptreotid (Neotect®) dient zur Abbildung von Somostatin-rezeptortragenden Lungentumoren.



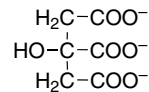


Einige Metalle, die zum Mineralstoffhaushalt menschlicher (und tierischer) Organismen gehören, werden als **Mineralstoffpräparate** zur Steigerung der Metallzufuhr und zur Behebung von nachgewiesenen Mangelzuständen angeboten. Dazu gehören Verbindungen des Eisens, Kupfers und Zinks, also Mikroelemente mit Spurenelement-Charakter, die hauptsächlich eine katalytische Funktion ausüben. Die Makroelemente Calcium, Natrium, Kalium und Magnesium sind als Baustoffe unentbehrlich. Viele dieser Präparate enthalten einfache anorganische Salze, wie etwa Eisen(II)-Sulfat, Zinksulfat, Natriumchlorid oder -fluorid, Kaliumchlorid oder -hydrogencarbonat, Magnesiumoxid, -hydrogenphosphat, -carbonat, -chlorid oder -sulfat und Calciumcarbonat oder -phosphat. Zahlreiche Präparate enthalten die Metalle aber als Salze oder Komplexe organischer Säuren, die chelatisierend koordinieren. Häufig anzutreffen sind DL-Aspartate (Zn, Mg, Ca), Citrate (Na, Mg, Ca), Orotate (Cu, Zn, Mg, Ca), Gluconate (Fe, Zn, Ca) und Adipate (K, Mg). Im Falle von Calciumcarbonat erfolgt häufig auch eine Formulierung mit einem Überschuss an Citronensäure.

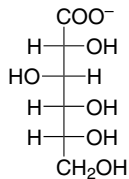
Anionen organischer Säuren  
in  
**Mineralstoffpräparaten**



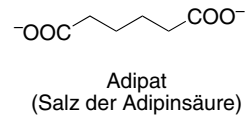
Aspartat/Hydrogenaspartat  
(Salz der Asparaginsäure)



Citrat  
(Salz der Citronensäure)

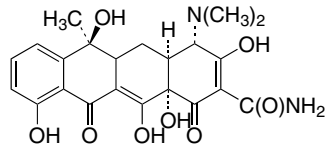


Gluconat  
(Salz der D-Gluconsäure)



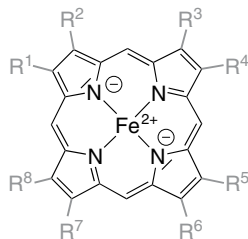
Adipat  
(Salz der Adipinsäure)

**Medikamente** können durch **Komplexbildung** in ihrer Wirkung beeinträchtigt werden oder es kann zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. Ein Beispiel sind die Breitbandantibiotika aus der Reihe der Tetracycline. Mit  $\text{Ca}^{2+}$ - und anderen Ionen reagieren Tetracycline unter Chelatisierung. Sie müssen daher mit zwei Stunden Abstand zu Milchprodukten eingenommen werden. Als Calciumphosphatkomplexe werden Tetracycline in Gewebe eingelagert, die reich an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sind, z. B. die wachsenden Knochen und die Zahnanlagen des ungeborenen Kindes sowie auch noch in der Phase des schnellen Knochenwachstums und der ersten Zahnbildung. Knochen und Zähne können dadurch geschädigt werden. Bei Zähnen ist die Schädigung durch gelbfarbene Streifen erkennbar. Diese Komplexbildung von Calcium in wachsenden Knochen und Zähnen begründet die Kontraindikation für Tetracycline bei Kindern und Schwangeren.

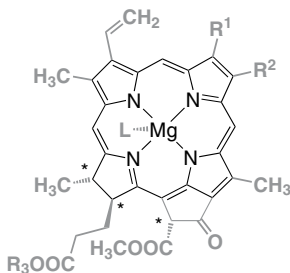


Tetracyclin

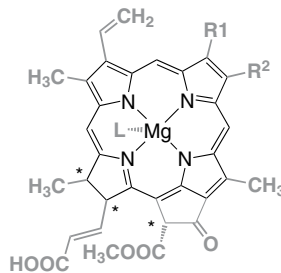
**Chelatkomplexe in der Natur.** Wichtig ist die Häm-Gruppe (Eisen-Porphyrin-Komplex) für den Sauerstofftransport im Blut (Hämoglobin), die Sauerstoffspeicherung in den Muskeln (Myoglobin) und die Sauerstoffumsetzung in den Zellen (Cytochrom-c) (s. Abschn. 3.12). Im Blattgrün (Chlorophylle, Dihydroporphyrin- oder Chlorin-Ring als vierzähliger Chelatligand), im Vitamin B<sub>12</sub> und Coenzym B<sub>12</sub> (Corrin-Ring als zugrunde liegender Chelatligand) finden sich weitere Beispiele für Chelatkomplexe in Organismen, die zugleich die hohe Komplexität biologischer Chelatliganden verdeutlichen.



Häm-Gruppe  
(mesomere Grenzform)  
Porphyrinato-Fe<sup>2+</sup>-Komplex



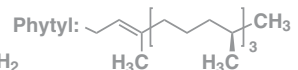
Chlorophyll a  
R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>  
R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
R<sup>3</sup> = Phytyl

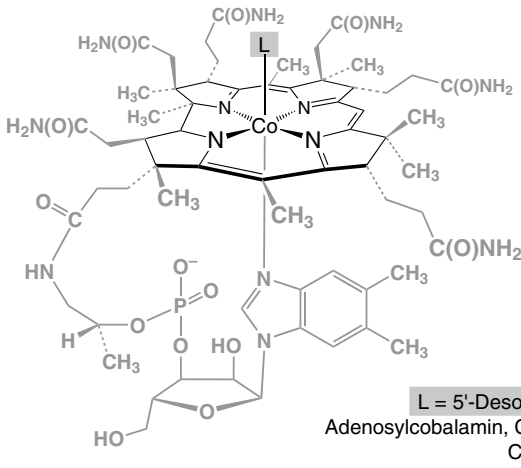


Chlorophyll c  
c<sub>1</sub> R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
c<sub>2</sub> R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH=CH<sub>2</sub>  
c<sub>3</sub> R<sup>1</sup> = COOCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH=CH<sub>2</sub>

#### Chlorophyll

Chlorin-(Dihydroporphyrin-) Ligand (eine Doppelbindung weniger als in Porphyrin-Ligand). Das Mg-Ion ist **fünffach** koordiniert; Anbindung an Proteinrückgrat oft durch Imidazolring (L) einer Histidin-Aminosäure (das vierfach-koordinierte Mg in Chlorophyll ist eine häufige, ungenaue Darstellung).





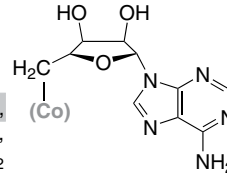
Vitamin B<sub>12</sub> und Coenzym B<sub>12</sub>

Hervorhebung des Corrin-Liganden

L = H<sub>2</sub>O, Aquacobalamin,  
evtl. native Form von Vitamin B<sub>12</sub>

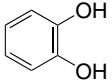
L = CN, Cyanocobalamin,  
Artefakt der Isolierung von  
Vitamin B<sub>12</sub> in Gegenwart von CN<sup>-</sup>

L = CH<sub>3</sub>, Methylcobalamin,  
Reagenz für Biomethylierungen

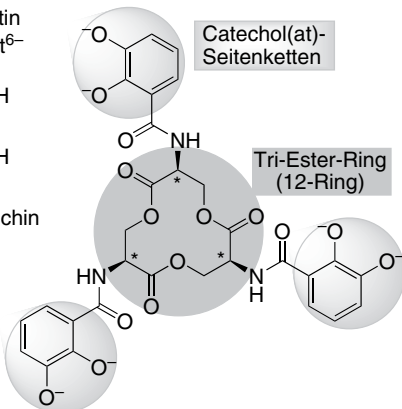


**Solubilisierung und Mobilisierung von Metallionen zur Bioverfügbarkeit** (s. auch Kap. 5.3). Natürliche Eisen(III)-Vorkommen zeichnen sich bei neutralem pH-Wert durch eine weitgehende Unlöslichkeit aus, sodass selbst in eisenreichen Böden nur sehr geringe Konzentrationen des hydratisierten Ions in Lösung zur Verfügung stehen. Gleichzeitig ist Eisen ein biologisch essentielles Metall (s. Kap. 5). Es ist z. B. von Bedeutung in Oxidasen (Oxidationsenzymen), bei Sauerstofftransport und -speicherung (Hämo- und Myoglobin, Abschn. 3.12), in Proteinen für die Elektronenübertragung (Cytochrome) oder bei der Stickstofffixierung (Abschn. 3.13). In der Natur mussten deshalb spezielle Mechanismen für die Eisenaufnahme entwickelt werden. Die Pflanzenwurzeln scheiden Verbindungen aus, die mit Eisenionen des Bodens leicht resorbierbare Chelate bilden. Diese sind am besten bei Bakterien verstanden, die dafür kleine Moleküle, die **Siderophore** synthetisieren, die unter

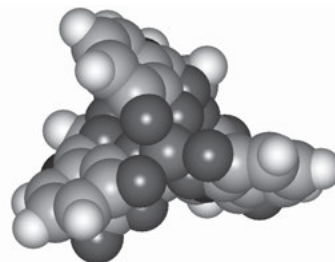
Enterobactin  
H<sub>6</sub>ent → ent<sup>6-</sup>



Catechol,  
Brenzkatechin

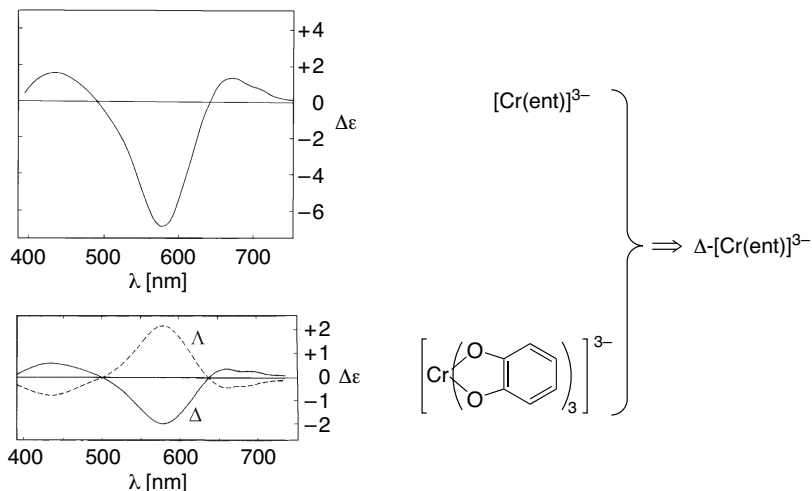


Blick entlang der 3-zähligen  
Achse eines Δ-M(ent)-Komplexes,  
(geometrieoptimiertes Modell,  
M-catecholat-Teil nach vorne,  
Esterring ist verdeckt)



Eisenmangel gebildet werden. Es handelt sich um chelatisierende Verbindungen, die vom Bakterium an die Umgebung abgegeben werden, wo sie das  $\text{Fe}^{3+}$  mit hoher Affinität binden und so durch Komplexbildung in eine lösliche Form bringen, in der es die Zelle aufnehmen kann. Dort erfolgt eine Reduktion zu  $\text{Fe}^{2+}$  zu dem die Siderophore nur noch eine geringe Affinität besitzen, sodass auf diese Weise das Eisen leicht ausgetauscht werden kann (Stabilität  $M^{2+} < M^{3+}$ , Abschn. 3.10.3). Die Verbindung **Enterobactin** ( $\text{H}_6\text{ent}$ ) ist eines der am besten untersuchten Siderophore. Die Anbindung des Metallions erfolgt über die Sauerstoffatome der deprotonierten Hydroxylgruppen der Brenzkatechin- oder Catecholeinheiten als Tris(chelat)komplex. Dies konnte aus der Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums mit dem eines Tris(catecholato)metallat(III)-Komplexes geschlossen werden und ist auch durch Kristallstrukturuntersuchungen belegt.

Die Bruttostabilitätskonstante  $\beta$  für den Eisen(III)-Komplex des Enterobactins  $[\text{Fe}(\text{ent})]^{3-}$  beträgt  $10^{49}$  l/mol. Die  $[\text{M}(\text{ent})]$ -Metallverbindungen sind optisch aktiv, d. h. eines der beiden optischen Isomere ( $\Lambda$  oder  $\Delta$ , Abschn. 3.8) eines Tris(chelat)komplexes überwiegt. Aus dem Vergleich der Circular dichroismus-(CD)-Spektren des Komplexes  $[\text{Cr}(\text{ent})]^{3-}$  mit den Spektren der beiden  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Tris(catecholato)chromat(III)-Konfigurationen konnte für den Enterobactinkomplex auf ein  $\Delta$ -Isomer geschlossen werden (Abb. 3.44, zum CD-Effekt s. Abschn. 3.19). Die zusätzlichen chiralen Atomgruppen (alle *S*-Konfiguration) im zwölfgliedrigen Trilactonring von Enterobactin bedingen, dass die  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Konfigurationen des  $[\text{M}(\text{ent})]$ -Komplexes zueinander diastereomer und nicht enantiomer sind.



**Abb. 3.44:** Circular dichroismus-(CD)-Spektren von Chrom(III)-Enterobactin (oben) und der enantiomeren  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Konfiguration von Tris(catecholato)chromat(III) (unten) für einen analogen elektronischen Übergang. Der Vergleich legt die  $\Delta$ -Konfiguration für den  $[\text{Cr}(\text{ent})]^{3-}$ -Komplex nahe.

Die Überführung der Schwermetalle in lösliche Komplexe wird auch **Sequestrierung** (engl. *sequester* = entfernen, beschlagnahmen) genannt. Die Chelatliganden sind dann Sequestrierungsmittel (engl. *sequestrants*).

Mit **Kronenethern** erhält man **Alkalimetallkomplexe** mit hohen Stabilitätskonstanten ( $\beta > 10^{20}$ ) (s. auch Kap. 5.3). Je nach Größe des Ringes bzw. Länge der Polyetherbrücken kann man eine Selektivität innerhalb der Alkalimetallkationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  einstellen. Organische Reaktionen unter Beteiligung von Salzen können mit Hilfe von Kronenethern in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln in homogener Phase durchgeführt werden. Eine Metallkomplexierung in Ionenpaaren bewirkt die **Aktivierung des Anions** und beeinflusst daher stark dessen Basenstärke und Nucleophilie, etwa in Carbanionenreaktionen, Alkylierungen und Umlagerungen. Durch die alleinige Solvatisierung des Kations mit dem Kronenether werden sehr reaktive, nichtsolvatisierte Anionen freigesetzt, die unter milden Bedingungen und im neutralen Medium in der organischen Synthese als starke Nucleophile, Basen oder Oxidationsmittel fungieren können. Umgekehrt wird das **Kation deaktiviert** und Reaktionswege, die unter Metallionen-Beteiligung ablaufen, werden inhibiert. Durch Zusatz dieser Komplexbildner können auf diese Weise auch die Mechanismen von Ionenreaktionen, die Bedeutung der Anionenaktivierung und die Beteiligung von Kationen aufgeklärt werden. Die Phasentransferkatalyse ist ein weiteres Anwendungsgebiet.

## 3.11 Reaktivität von Metallkomplexen, Kinetik und Mechanismen

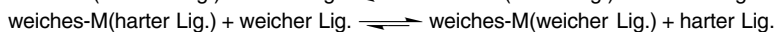
### 3.11.1 Substitutionsreaktionen

Die Reaktionsrichtung oder die Lage des Gleichgewichts für den Austausch (Substitution) von Liganden lässt sich aus den thermodynamischen Stabilitäten der Komplexe, d. h. unter Berücksichtigung der Ligandenstärke, des HSAB-Prinzips und des Chelateffekts abschätzen (s. Abschn. 3.10):

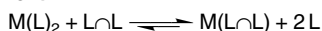
#### Ligandenstärke:



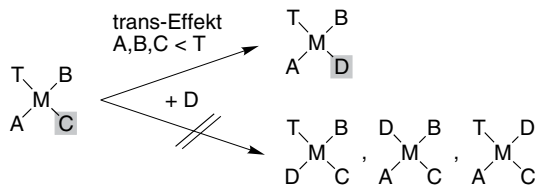
#### HSAB-Prinzip:



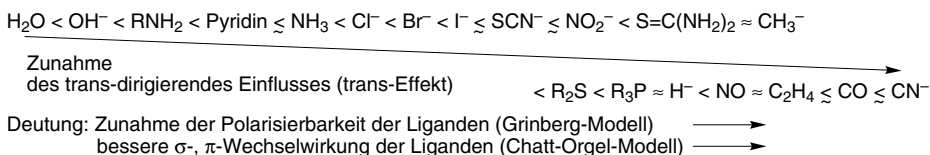
#### Chelateffekt:



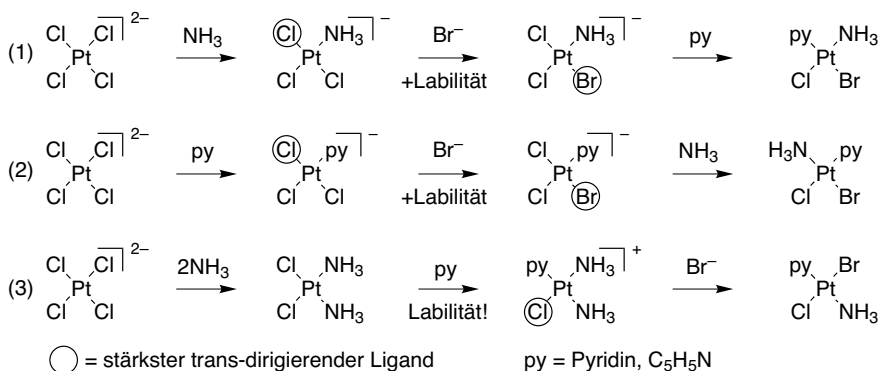
In quadratisch-planaren Komplexen ermöglicht der **trans-Effekt** eine Vorhersage der Substitutionsrichtung. **Der trans-Effekt bezeichnet die Labilisierung, d. h. die Erhöhung der Substitutionsgeschwindigkeit eines Liganden in trans-Stellung zu einem nicht reagierenden Liganden.**



Der Ligand T mit der stärksten trans-dirigierenden Fähigkeit labilisiert die Bindung des ihm gegenüber (trans-)stehenden Liganden (C), d. h. erhöht dessen Austauschgeschwindigkeit, und bringt damit in einer Substitutionsreaktion den neuen Liganden (D) in diese Position. Der trans-Effekt ist ein **kinetischer Effekt**, der hauptsächlich bei planar-quadratischen Komplexen ausgeprägt ist, untersucht und angewendet wird. Er findet sich aber auch bei oktaedrischen Komplexen (s. u.). Aus dem Vergleich einer Vielzahl von Substitutionsreaktionen lassen sich die Liganden nach der Stärke ihres trans-Effekts in der **trans-dirigierenden Reihe** anordnen:



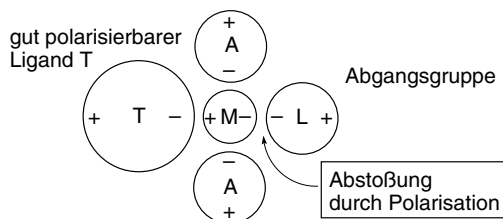
Der trans-Effekt kann für die gezielte Darstellung von isomeren Platinkomplexen eingesetzt werden kann. Werden dabei eine Pt—N- und eine Pt—Halogenid-Bindung durch identische Liganden labilisiert, so ist die Pt—Halogenid-Bindung labiler als die Pt—N-Bindung und der Halogenidligand wird substituiert (s. nachf. Reaktion 1 und 2). Im trans H<sub>3</sub>N—Pt—Cl-Fragment kann sich empirisch ebenfalls die Pt—Cl-Bindung als labiler erweisen (s. Reaktion 3 und den Wirkmechanismus von Cisplatin). Das Interesse am trans-Effekt in Platinkomplexen hängt mit der Bedeutung von cis-Diammindichloridoplatin (Cisplatin) als Cytostatikum zusammen (Abschn. 3.16).



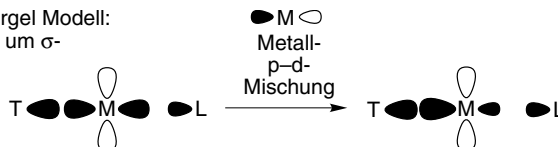


einem besonders gut polarisierbaren und damit trans-dirigierenden Liganden T geschwächt (trans-Einfluss). Nachfolgend wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die Substitution von L im Vergleich zu T oder A erhöht (s. u.). Dieses Modell erklärt für viele Liganden deren Stellung in der trans-dirigierenden Reihe recht gut, versagt bei einigen aber auch. Es erklärt z. B. nicht, weshalb der neutrale CO-Ligand stärker trans-dirigierend ist als etwa die negativ geladenen Halogenidoliganden.

Grinberg Modell: Unsymmetrische Ladungsverteilung

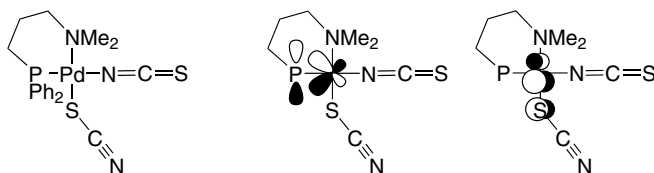


Nach Chatt und Orgel konkurrieren die trans-zueinander stehenden Liganden um die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen zum Metall (MO-theoretischer Ansatz). Das Einmischen von Metall-p-Funktionen in die d-Orbitale verstärkt dabei die Bindung zu dem Liganden, der mit seinen Orbitalen aufgrund ihrer energetischen Lage und Größe eine thermodynamisch bessere Orbitalwechselwirkung aufbaut. Gleichzeitig wird durch die p-d-Orbitalmischung am Metallatom die Bindung zu dem trans dazu stehenden Liganden geschwächt (trans-Einfluss). Aufgrund der besseren Orbitalüberlappung erhält der Ligand T auf diese Weise trans-dirigierende Eigenschaften.

Chatt und Orgel Modell:  
Wettbewerb um  $\sigma$ -und  $\pi$ -Bindungen/Orbitale

Die statische trans-P—Pd—N- und trans-S—Pd—N-Konfiguration im gemischten Isothiocyanato-thiocyanato-Palladiumkomplex kann über eine  $\pi$ -Bindungskontrolle nach dem Chatt-Orgel-Modell gedeutet werden. Die Phosphangruppe ist ein schwacher  $\pi$ -Akzeptor, das Thioatom ein  $\pi$ -Donor. Die Aminogruppe und das N-Atom in  $\text{SCN}^-$  bilden keine  $\pi$ -Bindungen (s. spektrochemische Reihe in Abschn. 3.9.8). Im Wettbewerb um die  $\pi$ -bindenden d-Orbitale am Metallatom ist die gefundene Anordnung, in der eine Konkurrenz zwischen P und S vermieden wird, thermodynamisch günstig.



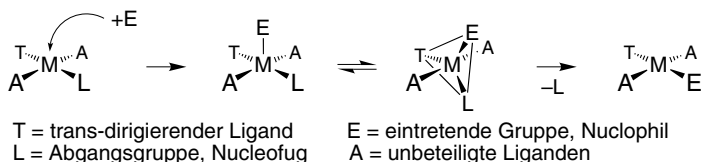


Unabhängig vom verwendeten Modell beruht die thermodynamische Beeinflussung der trans-zueinander stehenden Bindungen auf Gegenseitigkeit. Während die eine Bindung geschwächt wird, wird die gegenüberliegende gestärkt.

**Mechanistisch** verläuft die **Substitutionsreaktion bei quadratisch-planaren Komplexen** nach einem **Assoziationsmechanismus** (A oder  $S_N^2$ -Reaktion).



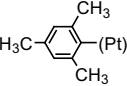
Auf der Grundlage des trans-Einflusses von T wird die Reaktionsgeschwindigkeit für den Austausch von L relativ zu T und den beiden cis-ständigen Liganden A erhöht. Die dazu notwendige Erniedrigung der Aktivierungsenergie kann durch die Destabilisierung des Ausgangskomplexes über die M—L-Bindungsschwächung und/oder die Stabilisierung des trigonal-bipyramidalen Zwischenprodukts/Übergangszustands über die M—T-Bindungsstabilisierung erfolgen. Starke  $\pi$ -Akzeptorliganden stabilisieren den Zwischenzustand. Der trans-dirigierende Ligand begünstigt seine Positionierung, die der Abgangsgruppe L und des neuen Liganden E in der äquatorialen Ebene des trigonal-bipyramidalen Zwischenzustands. Aus dieser Ebene verlässt die Abgangsgruppe L den Komplex, so dass der eintretende Ligand E trans zu T zu liegen kommt.

Quadrat: Assoziationsmechanismus, A



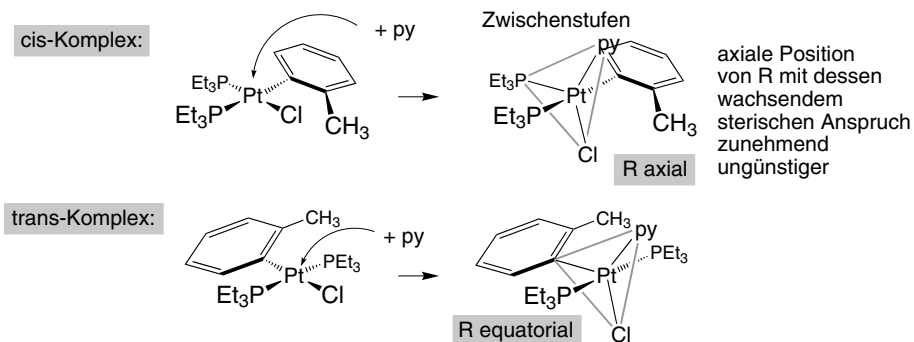
Die eintretende Gruppe, das Nucleophil (E) bindet senkrecht zur Fläche des Quadrats in Richtung des  $z^2$ - und  $p_z$ -Orbitals an das Metallatom. Die zunächst quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung kann sich über eine Pseudorotation (s. Abb. 3.3) in eine trigonal-bipyramidale Geometrie umlagern. Durch das Verlassen der trigonalen Ebene des Nucleofugs (L) geht die ungünstigere Fünffachkoordinati-on in ein quadratisch-planares Produkt über. Eine experimentelle Bestätigung für einen solchen Assoziationsmechanismus erhält man über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der beiden Edukte  $MTA_2L$  und E sowie über eine Änderung der Geschwindigkeit mit der Art des eintretenden Nucleophils E oder bei einer Änderung des sterischen Anspruchs der inerten Liganden (Tab. 3.15).

**Tab. 3.15:** Geschwindigkeitskonstanten für die Chlorid-Substitutionsreaktion  
 $[\text{PtCl(R)(PEt}_3)_2] + \text{py} \longrightarrow [\text{Pt(R)(PEt}_3)_2(\text{py})]^+ + \text{Cl}^-$  (in Ethanol, py = Pyridin).

Ligand R	$k$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	
	trans-Komplex (25 °C)	cis-Komplex (0 °C)
 (Pt)	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-2}$
 (Pt)	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
 (Pt)	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$ (25 °C)

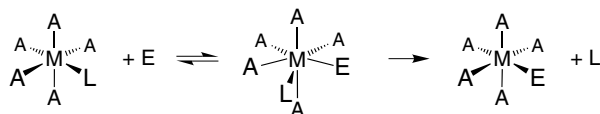
Zunahme des sterischen Anspruchs (links) / Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit (rechts)

Für beide Isomere trans- und cis- $[\text{PtCl(R)(PEt}_3)_2]$  ist der Trend bei den Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in Übereinstimmung mit einem assoziativen Austausch. Die Änderung des sterischen Anspruchs des Liganden R von Phenyl- über ortho-Tolyl- zum Mesitylrest bedingt eine zunehmende repulsive sterische Wechselwirkung mit dem eintretenden Pyridinliganden und behindert dessen Anlagerung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird langsamer. Falls die Reaktion nach einem dissoziativen Mechanismus abliefе (s. u.), wäre der Geschwindigkeitstrend gerade umgekehrt, da ein größerer Raumbedarf von R die Abspaltung des Chloridliganden fördern sollte. Die stärkere Variation in den Geschwindigkeitskonstanten beim cis-Isomer ( $10^{-2} \leftarrow k \rightarrow 10^{-6} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ ) stützt zudem die Formulierung eines trigonal-bipyramidalen Zwischenprodukts in dem die eintretende und die Abgangsgruppe sowie der ursprünglich trans zu ihr stehende Ligand die drei äquatorialen Positionen besetzen. Beim cis-Isomer muss die R-Gruppe die sterisch ungünstigere axiale Position einnehmen (drei  $90^\circ$ -Winkel zu den nächsten Liganden), während sie beim trans-Isomer auch in der äquatorialen Ebene zu liegen kommt (nur zwei im  $90^\circ$ -Winkel dazu stehende Liganden). Die für das Phenylderivat noch um über zwei Größenordnungen höhere Reaktionsgeschwindigkeit im cis-Komplex wird zum Mesitylderivat deshalb relativ viel stärker verringert.



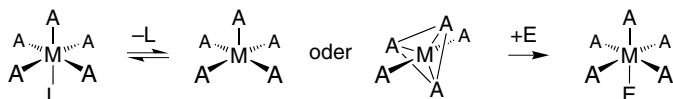
Für **Substitutionsreaktionen bei oktaedrischen Komplexen** kennt man verschiedene Mechanismen: Die Grenzfälle des Assoziationsmechanismus (A oder  $S_N2$ ) und des Dissoziationsmechanismus (D oder  $S_N1$ ) sowie dazwischenliegende Mechanismen mit wechselseitigem Austausch ( $I_a$  und  $I_d$ ). Beim assoziativen Mechanismus erfolgt die Anlagerung des neu eintretenden Liganden E zu einer heptakoodinierten Zwischenstufe, z. B. als pentagonale Bipyramide. Die Koordinationszahl des Metallions wird zunächst erhöht, und erst dann wird die Abgangsgruppe L abgespalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von beiden Eduktkonzentrationen  $MA_5L$  und E ab sowie von der Art der eintretenden Gruppe E.

Oktaeder: Assoziationsmechanismus, A

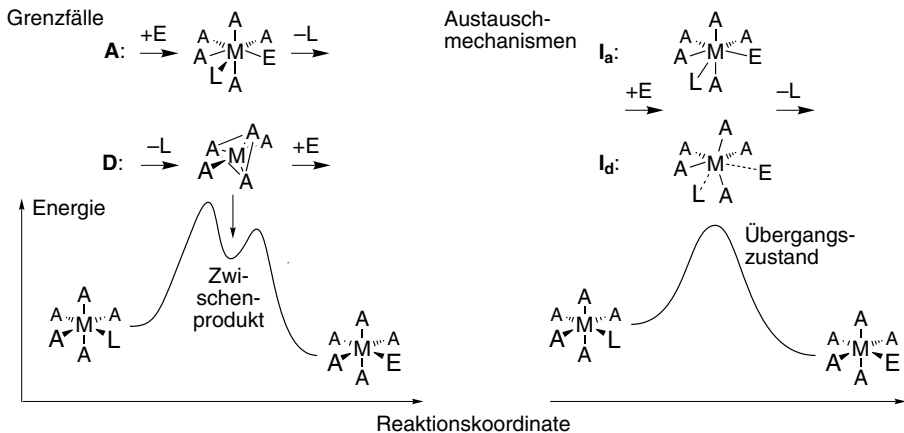


Beim dissoziativen Mechanismus erfolgt im ersten Schritt die Abspaltung eines Liganden (L) unter Erniedrigung der Koordinationszahl. Es tritt eine fünffach koordinierte Zwischenstufe auf. Die Koordinationslücke wird dann von dem neu eintretenden Liganden E gefüllt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Konzentration des oktaedrischen Komplexes  $MA_5L$  ab, der Verlust von L ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Oktaeder: Dissoziationsmechanismus, D



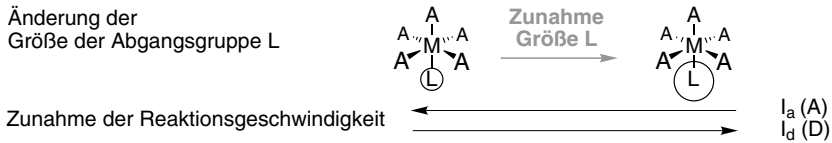
Der assoziative und dissoziative Mechanismus A und D sind Grenzfälle, nach denen nur wenige Reaktionen eindeutig ablaufen. Häufig liegt der Mechanismus dazwischen. Es werden konzertierte Prozesse mit einer gleichzeitigen Handlung der ein- und austretenden Gruppe diskutiert. Solche Prozesse werden assoziative ( $I_a$ ) oder dissoziative ( $I_d$ ) Austausch- (Interchange-)Mechanismen genannt. Die Unterscheidung zwischen einem (A- oder D-)Grenzfall- und einem (assoziativen oder dissoziativen) Austauschmechanismus wird nach dem Vorliegen von Zwischenprodukten getroffen. Als Zwischenprodukt wird eine nachweisbare Spezies in einer Energiemulde, mit einer möglicherweise sehr kurzen aber doch endlichen Lebensdauer betrachtet, im Unterschied zu einem Übergangszustand oder aktivierten Komplex als dem Maximum des Energieprofils. Kann eindeutig ein Zwischenprodukt mit höherer oder niedrigerer Koordinationszahl als das Edukt nachgewiesen werden, so liegt der assoziative oder dissoziative Grenzfallmechanismus vor. Die



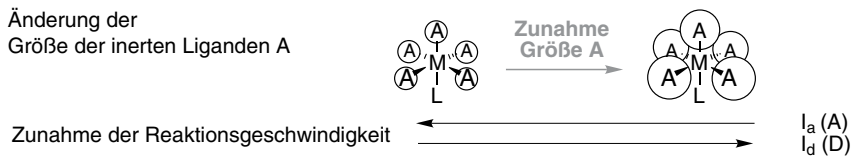
**Abb. 3.46:** Unterschiedliche Energieprofile für den assoziativen oder dissoziativen Mechanismus (Grenzfälle A oder D) mit nachweisbarem sieben- bzw. fünffach-koodinierten Zwischenprodukt und dem assoziativen oder dissoziativen Austauschmechanismus (I<sub>a</sub> oder I<sub>d</sub>) ohne eindeutiges Zwischenprodukt. Die Unterschiede zwischen I<sub>a</sub> und I<sub>d</sub> liegen in der Stärke der Bindung zur eintretenden und austretenden Gruppe (E und L), was mit durchgezogenen oder gestrichelten Linien symbolisiert wird.

Bindungen werden nacheinander gebildet und gelöst oder umgekehrt. Bei den Austauschmechanismen fehlt ein eindeutiger Hinweis auf ein Zwischenprodukt (Abb. 3.46). Je nachdem, ob im Übergangszustand die Bindungsaufnahme oder der Bindungsbruch eine größere Bedeutung hat, liegt ein assoziativer oder dissoziativer Austausch vor. Beim I<sub>a</sub>-Mechanismus hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stärker von der eintretenden Gruppe ab, beim I<sub>d</sub>-Mechanismus stärker von der austretenden Gruppe.

Für die Grenzfälle des assoziativen und dissoziativen Mechanismus wurde auf die prinzipielle Unterscheidungsmöglichkeit durch das Geschwindigkeitsgesetz hingewiesen. Allerdings hat das ableitbare Geschwindigkeitsgesetz bedingt durch die Bildung eines vorgelagerten Ionenpaares oder Präassoziationskomplexes häufig eine Form, die keine sichere Differenzierung zulässt. Man versucht daher eine Klassifizierung der Substitutionsreaktionen nicht nur über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. In einer Trendanalyse werden stattdessen Eigenschaften der Reaktanden systematisch variiert und die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit davon untersucht. Aus dieser Abhängigkeit wird, insbesondere bei den Austauschmechanismen, dann auf den wahrscheinlichen Reaktionsablauf geschlossen. **Die Erhöhung der Größe der Abgangsgruppe L oder der inerten Liganden A sollte bei einem A- oder I<sub>a</sub>-Mechanismus zu einer Verringerung, bei einem D- oder I<sub>d</sub>-Mechanismus zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.**



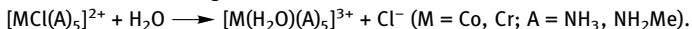
Eines der erfolversprechendsten Unterscheidungskriterien ist die Größe der inerten Liganden A. Ein höherer sterischer Anspruch dieser Zuschauerliganden sollte die Wechselwirkung mit der eintretenden Gruppe und damit einen  $I_a$ -Mechanismus erschweren. Die Loslösung der Abgangsgruppe bei größer werdenden Inertliganden verringert dagegen die sterischen Spannungen und erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem  $I_d$ -Mechanismus.



**Beispiel:** Die Geschwindigkeitskonstanten für einen Chlorido  $\rightarrow$  Aqua-Ligandenaustausch in Ammin- und Methylamin-Komplexen von Cobalt(III) und Chrom(III) zeigen bei zunehmender Größe der inerten Liganden eine Zunahme der Substitutionsgeschwindigkeit am Cobalt und eine Abnahme der Substitutionsrate am Chrom (Tab. 3.16). Es liegt daher nahe, diesen Trend mit einem dissoziativen Mechanismus ( $I_d$ ) beim Cobalt zu erklären, aber einen assoziativen Mechanismus ( $I_a$ ) beim Chrom anzunehmen.

Anhand dieses Beispiels soll aufgezeigt werden, wie problematisch die Interpretation solcher Daten sein kann und wie kontrovers die mechanistischen Details vieler Substitutionsreaktionen an oktaedrischen Komplexen häufig diskutiert werden. Bei einer Neuinterpretation der Daten in Tab. 3.16 wurde die Länge der Cr—Cl-Bindung berücksichtigt. Sie ist im Methylaminkomplex entgegen der Erwartung um 0.03 Å kürzer als im Amminkomplex. Der Chrom-Methylaminkomplex reagiert danach lediglich infolge der kürzeren und wahrscheinlich stärkeren Cr—Cl-Bindung langsamer, sodass auch für die Chromkomplexe ein dissoziativer  $I_d$ -Mechanismus vorgeschlagen wurde.

**Tab. 3.16:** Geschwindigkeitskonstanten für die Substitutionsreaktion.



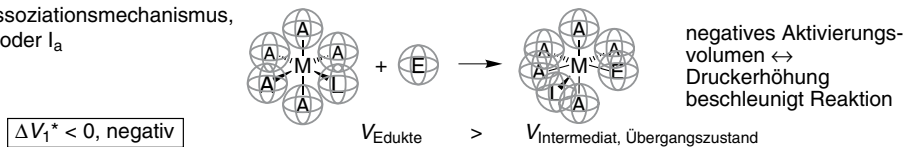
Komplex	$k [10^{-6} s^{-1}]$ (bei 25 °C)		Komplex	$k [10^{-6} s^{-1}]$ (bei 25 °C)
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	1.72	↓ Zunahme Größe A	$[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$	8.7
$[CoCl(NH_2Me)_5]^{2+}$	39.6		$[CrCl(NH_2Me)_5]^{2+}$	0.26

Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit hat sich als wichtiges Werkzeug für die mechanistische Deutung erwiesen. Die **Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten** der Hinreaktion ( $k_1$ ) ist durch das van't Hoff'sche Gesetz gegeben.

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_1^*}{RT} \quad \Delta V_1^* = V_{\text{Übergangszustand}} - V_{\text{Edukte}}$$

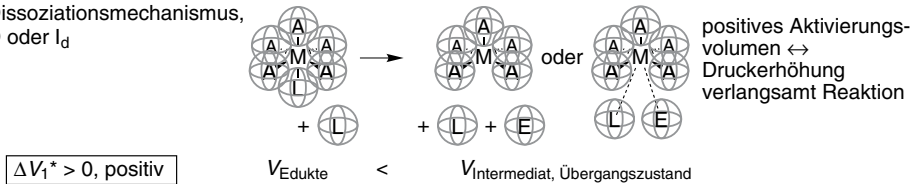
Dabei ist  $\Delta V_1^*$  als das **Aktivierungsvolumen** des Vorwärtsschrittes definiert, das gleich der Differenz der partiellen molaren Volumina zwischen Edukten und Übergangszustand ist. Das Aktivierungsvolumen erhält man aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei  $T = \text{const.}$  und verschiedenen Drücken im Bereich  $p \approx 200\text{--}300 \text{ MPa}$  (2–3 kbar).  $\Delta V_1^*$  ergibt sich aus der Steigung der Auftragung von  $\ln k$  gegen  $p$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit unter Hochdruck kann man aus UV/Vis- und NMR-spektroskopischen Messungen oder elektrochemisch erhalten. Für einen assoziativen Mechanismus ( $I_a$  oder A) wird man ein negatives Aktivierungsvolumen erwarten, da das partielle molare Volumen abnimmt.

Assoziationsmechanismus,  
A oder  $I_a$



Bei einem dissoziativen Mechanismus ( $I_d$  oder D) wird das Aktivierungsvolumen positiv sein, da das partielle molare Volumen zunimmt.

Dissoziationsmechanismus,  
D oder  $I_d$



Für die weitergehende Unterscheidung zwischen  $I_a$  und A oder  $I_d$  und D kann die Größe der Werte für  $\Delta V_1^*$  in einer vergleichenden Betrachtung herangezogen werden, wie nachstehendes Beispiel zeigt.

Eine der am häufigsten untersuchten Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen ist der Lösungsmittel-Ligandenaustausch, darunter vor allem der Wasseraustausch an Hexaaqua-Metallionen. In Tab. 3.17a sind die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsvolumina dieser Umsetzung für einige Übergangsmetallionen zusammengestellt. Man erkennt einen weiten Bereich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, aus dem sich eine labil/inert-Einstufung der Komplexe ergibt (s. auch Abb. 3.47). Die Geschwindigkeitskonstanten lassen aber keine Aussage in Be-

**Tab. 3.17a:** Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsvolumina für den H<sub>2</sub>O-Austausch  $[M(H_2O)_6]^{c+} + H_2O^* \longrightarrow [M(H_2O)_5(H_2O^*)]^{c+} + H_2O$  an drei- und zweiwertigen Übergangsmetallionen (O\* = <sup>18</sup>O oder <sup>17</sup>O).

M <sup>c+</sup>	Ionenradius [Å]	Elektronen- konfiguration	k [s <sup>-1</sup> ] (298 K)	ΔV <sup>*a),b)</sup> [cm <sup>3</sup> /mol]
Ti <sup>3+</sup>	0.67	t <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	1.8 · 10 <sup>5</sup>	-12.1 ≈ ΔV <sub>im</sub> <sup>*(A)</sup>
V <sup>3+</sup>	0.64	t <sub>2g</sub> <sup>2</sup>	5.0 · 10 <sup>2</sup>	-8.9
Cr <sup>3+</sup>	0.61	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup>	2.4 · 10 <sup>-6</sup>	-9.6
Fe <sup>3+</sup>	0.64	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	1.6 · 10 <sup>2</sup>	-5.4
V <sup>2+</sup>	0.79	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup>	8.7 · 10 <sup>1</sup>	-4.1
Mn <sup>2+</sup>	0.83	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	2.1 · 10 <sup>7</sup>	-5.4
Fe <sup>2+</sup>	0.78	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	4.4 · 10 <sup>6</sup>	+3.8
Co <sup>2+</sup>	0.74	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	3.2 · 10 <sup>6</sup>	+6.1
Ni <sup>2+</sup>	0.69	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	3.2 · 10 <sup>4</sup>	+7.2 (+13.1 ≈ ΔV <sub>im</sub> <sup>*(D)</sup> )

a) Die Genauigkeit von ΔV\* ist etwa ±1 cm<sup>3</sup>/mol.

b) Die Grenzwerte der Aktivierungsvolumina ΔV<sub>im</sub><sup>\*</sup> wurden zu ±13.5 cm<sup>3</sup>/mol für dreiwertige und zu ±13.1 cm<sup>3</sup>/mol für zweiwertige Metallionen für die A- (negativer Wert) und D- (positiver Wert) Grenzfallmechanismen aus semiempirischen Rechnungen abgeschätzt.

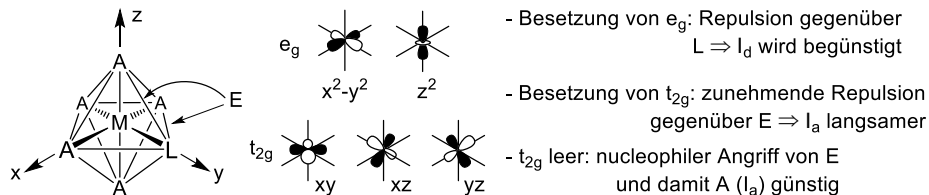
**Tab. 3.17b:** Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsvolumina für den H<sub>2</sub>O-Austausch  $[M(H_2O)_n]^{c+} + H_2O^* \longrightarrow [M(H_2O)_{n-1}(H_2O^*)]^{c+} + H_2O$  an drei- und zweiwertigen Hauptgruppenmetallionen (aus NMR Studien mit O\* = <sup>17</sup>O).

[M(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] <sup>c+</sup>	Ionenradius [Å]	k [s <sup>-1</sup> ] (298 K)	ΔV <sup>*a),b)</sup> [cm <sup>3</sup> /mol]
[Be(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	0.27	7.3 · 10 <sup>2</sup>	-13.6 ≈ ΔV <sub>im</sub> <sup>*(A)</sup>
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	0.72	6.7 · 10 <sup>5</sup>	+6.7
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0.54	1.3	+5.4
[Ga(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0.62	4 · 10 <sup>2</sup>	+5.0
[In(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0.80	1 · 10 <sup>7</sup>	-5.2

a), b) Siehe Tab. 3.17a.

zug auf den Substitutionsmechanismus zu, eine solche kann erst aus dem Vergleich der Aktivierungsvolumina erhalten werden. Das experimentelle Aktivierungsvolumen für den H<sub>2</sub>O-Austausch an [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> liegt nahe dem Grenzwert für den assoziativen Grenzfallmechanismus (A). Die kleineren negativen Werte für V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup> legen dann die Zuordnung zu einem assoziativen Austauschmechanismus (I<sub>a</sub>) nahe. Für die aufgeführten zweiwertigen Ionen kann man den graduellen Wechsel von einem assoziativen zu einem dissoziativen Austauschmechanismus zwischen Mn<sup>2+</sup> und Fe<sup>2+</sup> annehmen. Der dissoziative Grenzfall D wird bei den Beispielen nicht erreicht.

Die graduelle Abstufung und den Wechsel im Mechanismus kann man nicht alleine mit der Größenänderung im Kation erklären. Eine wichtige Rolle wird der Valenzelektronenkonfiguration zugeschrieben. Eine zunehmende Besetzung der in  $\sigma$ -Komplexen nichtbindenden  $t_{2g}$ -Orbitale (die zwischen den Liganden liegen) erschwert aus elektrostatischen Gründen die notwendige Annäherung und Koordination eines siebenten Liganden senkrecht zu den Flächen oder Kanten des Oktaeders im Rahmen eines assoziativen Mechanismus. Entsprechend wird eine Auffüllung der antibindenden  $e_g$ -Niveaus die Tendenz zu einer Bindungsspaltung für einen dissoziativen Mechanismus erhöhen.

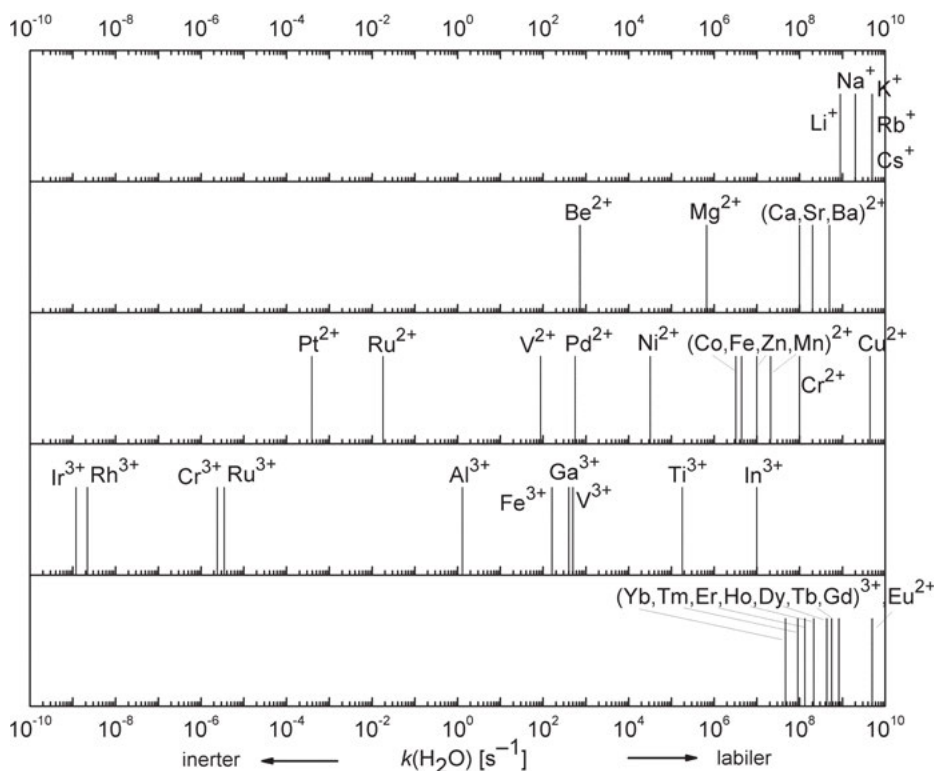


Ein Vergleich mit dem Wasseraustausch an Hauptgruppenmetall-Komplexen in Tab. 3.17b zeigt besser den Einfluss des Ionenradius und der Ladung. Die dort nicht gelisteten Alkalimetallionen sowie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  sind für die üblichen NMR-Messmethoden zu labil. Die Verweilzeiten für Wassermoleküle an  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  wurden zu kleiner als  $10^{-10}$  s bestimmt (s. Abb. 3.47). Beryllium(II) mit dem kleinsten Ionenradius und einer tetraedrischen Koordination erreicht den negativen Grenzwert für das Aktivierungsvolumen des assoziativen Grenzfallmechanismus (A). Das sechsfach-kordinierte  $\text{Mg}^{2+}$  liegt mit seinem Ionenradius und entsprechend seiner Austauschgeschwindigkeit  $k$  und seinem positiven Aktivierungsvolumen zwischen  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ .

Die kleineren dreiwertigen Metallionen  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  zeigen mit ihren positiven Aktivierungsvolumina einen dissoziativen Austauschmechanismus ( $I_d$ ). Für das deutlich größere  $\text{In}^{3+}$  wird der Austausch sehr schnell und es erfolgt ein Wechsel zum assoziativen Mechanismus  $I_a$ .

In Abb. 3.47 sind die Geschwindigkeitskonstanten für den Aqualiganden-Austausch nach gleichartigen Ionen gruppiert graphisch zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten variieren über einen weiten Bereich von  $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  für  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  bis zu  $\sim 5 \cdot 10^{+9} \text{ s}^{-1}$  für die Aquakomplexe der schweren Alkalimetallionen  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  sowie  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$ . Das ist gleichbedeutend mit einer mittleren Verweilzeit  $t = 1/k(\text{H}_2\text{O})$  eines Wassermoleküls in der Koordinationssphäre von  $\text{Ir}^{3+}$  von ca. 26 Jahren ( $8.3 \cdot 10^{+8} \text{ s}$ ) oder nur 200 ps ( $2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ ) bei  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  sowie  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$ . Die Labilität der Hauptgruppenmetallionen nimmt mit abnehmender Ladungsdichte (mit zunehmender Größe) und steigender Koordinationszahl jeweils von  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  über  $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  zu  $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ , von  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  über  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  zu  $[\text{Ca/Sr/Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  und von  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  über  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zu  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zu. Dabei ist die Labilität der dreiwertigen Ionen mit ihrer höheren Ladungsdichte geringer als die der zwei- und einwertigen Hauptgruppenmetall-





**Abb. 3.47:** Logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten,  $k(\text{H}_2\text{O})$  (bei 298 K) für den Austausch der Aqualiganden in der ersten Koordinationssphäre der Aquakomplexe der angegebenen Metallionen nach  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{c+} + \text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{H}_2\text{O}^*)]^{c+} + \text{H}_2\text{O}$  (gemessen mit  $^{17}\text{O}$  NMR oder durch NMR Isotopenaustausch-Techniken). Die mittlere Verweilzeit eines einzelnen Wassermoleküls am Metallion ergibt sich als Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten zu  $t = 1/k(\text{H}_2\text{O})$ .

ionen. Der inerteste Hauptgruppenmetall-Aquakomplex ist  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $k(\text{H}_2\text{O}) = 1.29 \text{ s}^{-1}$ ). Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die hohe Oberflächen-Ladungsdichte von  $\text{Al}^{3+}$  die koordinierten Wassermoleküle polarisiert, so dass ihre Säurestärke ( $K_{\text{S}}$ -Wert) zunimmt. Der Komplex  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ist eine Kationensäure und protolysiert leicht zur konjugierten Base  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  (s. Abschn. 3.11.3). Damit sinkt die effektive Oberflächen-Ladungsdichte von  $\text{Al}^{3+}$  und die verbliebenen fünf koordinierten Aqualiganden werden mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{H}_2\text{O}) = 3.1 \cdot 10^{+4} \text{ s}^{-1}$  um den Faktor  $10^4$  labiler.

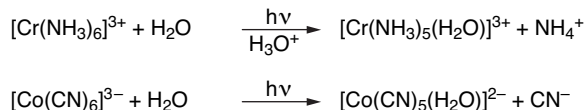
Die Übergangsmetallionen sind sechsfach koordiniert mit Ausnahme von  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  und quadratisch-planarem  $[\text{Pd}/\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Der Einfluss ihrer d-Orbitalbesetzung (s. oben) überlagert die Effekte der Oberflächen-Ladungsdichte (Größe). Die oktaedrischen 3d-Metallionen mit  $d^3$ - und  $d^8$ -Konfiguration  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  sind mit ihrer hohen Kristallfeldstabilisierungsenergie (CFSE, s. Abb. 3.10) we-

niger labil als die übrigen 3d-M<sup>2+</sup> und M<sup>3+</sup>-Ionen. Im Vergleich ist [V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> mit der höheren CFSE für t<sub>2g</sub><sup>3</sup> inerte als [V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> mit t<sub>2g</sub><sup>2</sup>-Besetzung, trotz der geringeren Oberflächenladungsdichte für V<sup>2+</sup>. Die deutlich höhere Labilität von Cr<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> kann mit den stereochemischen Jahn-Teller-Verzerrungen der d<sup>4</sup>- (high-spin) und d<sup>9</sup>-Konfiguration begründet werden, die zur Labilisierung von zwei axialen Liganden führt. In der Konsequenz ist Cu<sup>2+</sup> in wässriger Lösung nur fünffach koordiniert. Eine hohe CFSE findet sich auch für das relativ inerte [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> mit d<sup>6</sup>-low-spin-Konfiguration. Die low-spin-Komplexe [Ir/Rh(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> sind mit der höheren CFSE ihrer d<sup>6</sup>-Konfiguration inerte als d<sup>5</sup>-[Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Ru<sup>3+</sup> ist wegen seiner höheren Ladungsdichte dann aber inerte als Ru<sup>2+</sup>. Die M<sup>3+</sup>-Ionen polarisieren wieder die Aqualiganden, so dass die [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexe Kationensäuren sind. Die konjugierten Basen [M(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup> zeigen eine 10<sup>2</sup>–10<sup>4</sup>-fach erhöhte Wasser-Labilität.

Der Unterschied von 10<sup>6</sup> in den Geschwindigkeitskonstanten für [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> wird mit dem weicheren Lewis-Säure-Charakter von Pt<sup>2+</sup> im Vergleich zu Pd<sup>2+</sup> erklärt, und einer höheren Aktivierungsenthalpie für den nukleophilen Angriff des harten H<sub>2</sub>O-Liganden im assoziativen (I<sub>a</sub>) Mechanismus.

Die dreiwertigen Lanthanoid-Kationen und Eu<sup>2+</sup> sind durch den großen Ionenradius generell labil. Die unterschiedlich besetzten f-Orbitale haben nur einen kleinen Effekt auf die Austauschgeschwindigkeit. Die Labilität (I<sub>a</sub>-Mechanismus) steigt mit zunehmendem Ionenradius von den schwereren zu den leichteren Lanthanoiden (Yb<sup>3+</sup> → Gd<sup>3+</sup>).

**Lichtinduzierte Liganden-Substitutionen:** In Abschn. 3.10.1 und 3.10.3 wurde auf die kinetische Stabilität von oktaedrischen Cr(III)- (d<sup>3</sup>, t<sub>2g</sub><sup>3</sup>) und low-spin Co(III)- (d<sup>6</sup>, t<sub>2g</sub><sup>6</sup>) Komplexen hingewiesen. Thermisch reagieren z. B. die Komplexe [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> und [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> sehr langsam bezüglich des Austausches eines NH<sub>3</sub> oder CN<sup>-</sup>-Liganden gegen einen Aqua-Liganden. Dagegen verläuft unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht der Ligandenaustausch sehr effektiv (Photoaquatisierung):



Für [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> sind die beobachteten Quantenausbeuten jeweils 0.47 bei Einstrahlung in die beiden niedrigsten Quartett-Banden bei 464 nm (<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>) und 352 nm (<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>) oder die Dublett-Bande bei 646 nm (<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>2</sup>E<sub>g</sub>). Es bedeutet, dass sowohl der Quartett- also auch der Dublett-Zustand photoaktiv sind.

Für [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> sind die Quantenausbeuten 0.31 unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge im Bereich 254–436 nm und unbeeinflusst von pH und CN<sup>-</sup>-Konzentration. Als photoaktiver Zustand wird <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> angesehen, der durch Intersystem Crossing aus den (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1g</sub>- und <sup>1</sup>T<sub>2g</sub>-Zuständen) populiert wird, oder auch direkt über eine <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>-Bande bei ~ 390 nm.

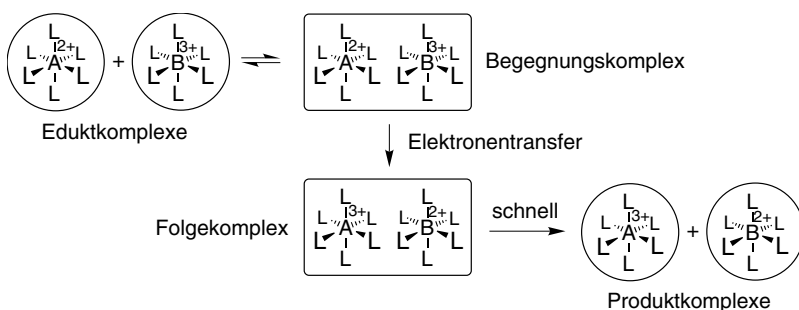
### 3.11.2 Redoxreaktionen – Elektronentransfer mit Komplexen

Redoxreaktionen mit und zwischen Metallkomplexen werden durch die Ligandenhüllen der reagierenden Metallatome beeinflusst. Auch die Wassermoleküle bei Aquakomplexen sind Ligandenhüllen. **Der Elektronentransfer zwischen, von und zu Metallatomen in Metallkomplexen ist wichtig in fundamentalen Reaktionen des Lebens wie der Photosynthese und der Stickstofffixierung** (s. Abschn. 3.12 u. 3.13, 5.4 und 5.5.7). Grundlegende experimentelle Arbeiten zu Elektronenübertragungen zwischen Metallkomplexen wurden von Henry Taube (Nobel-Preis, 1983), theoretische Arbeiten zum Elektronentransfer von Rudolf A. Marcus (Nobel-Preis, 1992, Marcus-Theorie) geleistet.

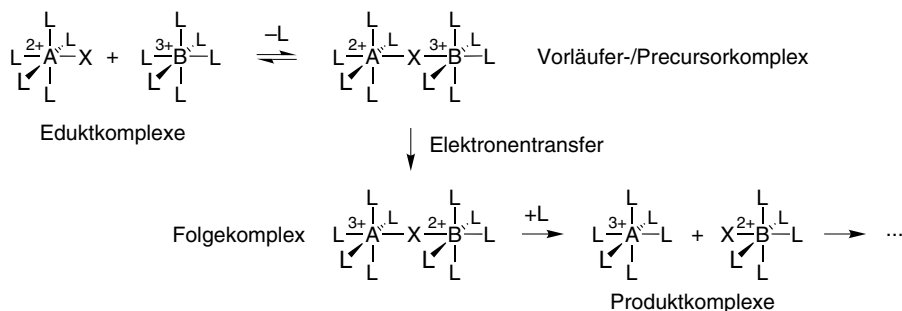
Taube und Mitarbeiter konnten zeigen, dass Redoxreaktionen von Metallkomplexen in „outer-sphere“- und „inner-sphere“-Reaktionen unterschieden werden können.

**Der outer-sphere- (Außensphären-)Mechanismus.** Die Koordinationssphären der beiden miteinander reagierenden Komplexe bleiben während des Elektronentransfers intakt. Es werden vor der Elektronenübertragung keine chemischen Bindungen gebildet und gelöst. Die reaktiven Teilchen müssen sich in der Lösung nur treffen und einen losen Begegnungskomplex bilden. Das Elektron gelangt dann durch zwei intakte Koordinationssphären vom Metallion A zum Metallion B. Nach dem Elektronentransfer trennen sich aus dem nun vorliegenden losen Folgekomplex die individuellen Metallspezies wieder (Abb. 3.48a).

**Der inner-sphere- (Innensphären-)Mechanismus.** Die beiden Metallkomplexe werden über einen Brückenliganden miteinander verknüpft, bevor der Elektronentransfer über eben diesen Brückenliganden stattfindet. Der zweikernige



**Abb. 3.48a:** Schematische Darstellung eines outer-sphere-Elektronenübertragungsmechanismus zwischen zwei oktaedrischen Komplexen. Die Liganden der inneren Koordinationssphäre sind der Einfachheit halber alle gleichartig mit dem Buchstaben L bezeichnet. Die zweite Koordinationshülle aus Lösungsmittelmolekülen ist durch eine Umrandung angedeutet. In einer Gleichgewichtsreaktion wird zunächst der Begegnungskomplex gebildet, aus dem heraus der Elektronentransfer erfolgt. In einer schnellen Reaktion „dissoziiert“ der entstandene Folgekomplex dann in die Produktkomplexe. Zur Verdeutlichung des Elektronentransfers sind den Metallatomen A und B willkürlich die Oxidationszahlen 2+ und 3+ zugeordnet.



**Abb. 3.48b:** Schematische Reaktionsfolge bei einer inner-sphere-Redoxreaktion zwischen zwei oktaedrischen Komplexen. Der Einfachheit halber ist außer dem Brückenliganden (X) nicht zwischen verschiedenen Liganden an den Metallatomen unterschieden worden; willkürliche Zuordnung der Oxidationszahlen. Der Brückenligand kann, muss aber nicht auf das andere Metallatom übertragen werden.

Komplex vor dem Elektronenaustausch wird als Vorläufer oder Precursorkomplex bezeichnet, er ist das Äquivalent zum Begegnungskomplex beim outer-sphere-Mechanismus. Die Bildungsreaktion des Precursorkomplexes ist eine gewöhnliche Substitutionsreaktion an einem der beiden Metallatome. Nach dem Elektronentransfer zerfällt der Folgekomplex. Dabei findet meistens eine Ligandenübertragung des Brückenliganden auf das andere Metallatom statt (Abb. 3.48b).

Die kinetische Präferenz für einen outer- oder inner-sphere-Reaktionsweg hängt davon ab,

- ob der outer-sphere-Elektronentransfer schnell oder langsam ist, verglichen mit der Substitutionsgeschwindigkeit in der Koordinationssphäre des labilsten Metallkomplexes,
- ob einer der Liganden des weniger labilen Metallkomplexes als Brückenligand fungieren kann,
- wie die Änderungen in der freien Enthalpie für beide Reaktionswege sind,
- wie die elektronische Struktur von oxidiertem und reduziertem Metallkomplex ist.

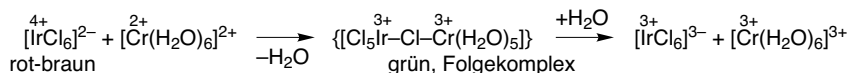
Die Effektivität eines  $\sigma$ -Brückenliganden, z. B. eines Halogenids, hängt stark von der elektronischen Struktur der Reaktionspartner ab. Der inner-sphere- ist um einen Faktor von  $10^7$ – $10^8$  gegenüber dem outer-sphere-Reaktionsweg bevorzugt, wenn Elektronendonator- und -akzeptororbital am Metallatom  $\sigma$ -( $e_g^*$ )Symmetrie haben. Die Reaktionswege sind ähnlich schnell, wenn Elektronendonator- und -akzeptororbital  $\pi$ -( $t_{2g}$ -)symmetrisch zur A—X—B-Bindung sind.

Der outer-sphere-Mechanismus wird immer dann vorliegen, wenn die redoxaktiven Metallatome keinen zweikernigen Komplex bilden können, in dem ein gemeinsamer Ligand beide Metallatome verbrückt. Man beobachtet diesen Mechanismus also bei Fehlen geeigneter Brückenliganden oder substitutionsträgen (inerten



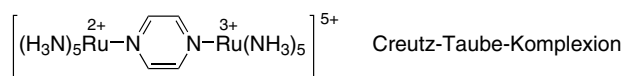
gestellt sein, dass z.B. das Chloridion nicht nach dem Zerfall des labilen  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ - vom  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex aufgenommen wurde. Die Redoxreaktion verläuft jedoch viel schneller als die Bildung von  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  aus dem inerten  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (typische Halbwertszeiten für den Ligandenaustausch bei  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Co}^{3+}$ -Komplexen betragen  $10^3$ – $10^6$  s). Ein weiterer Beweis für vorstehende inner-sphere-Reaktion lässt sich erhalten, wenn man die Reaktion in einem mit radioaktiven Chloridionen angereichertem Medium ablaufen lässt. Dabei ist der eingesetzte  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Komplex nicht markiert. Im isolierten  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Reaktionsprodukt findet sich ebenfalls keine Radioaktivität, sodass also kein Chloridion aus der Lösung eingebaut wurde.

Ein Ligandentransfer ist jedoch keine zwingende Notwendigkeit für einen inner-sphere-Elektronentransfer, wie die Oxidation von  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mit  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  zeigt.



Nur weil der Folgekomplex  $[\text{Cl}_5\text{Ir}-\text{Cl}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]$  stabil genug für eine Abtrennung und Untersuchung seines Zerfalls war, konnte nachgewiesen werden, dass seine Dissoziation teilweise mit Cl-Transfer (61 %) und teilweise ohne (39 %, bezogen auf den inner-sphere-Reaktionsweg) erfolgt. Weiterhin konkurrieren in dieser Reaktion inner- und outer-sphere-Mechanismus mit vergleichbaren Geschwindigkeiten.

**Intervallenz-Elektronentransfer.** Ein spezieller inner-sphere-Mechanismus ist der intramolekulare Elektronentransfer in einem gemischtvalenten verbrückten Komplex. Im Beispiel des stabilen Creutz-Taube-Ions sind zwei Rutheniumatome in gleicher chemischer Umgebung, aber formal unterschiedlichen Oxidationsstufen über Pyrazin verbrückt.



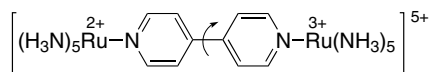
Man unterscheidet derartige gemischtvalente Komplexe nach dem Grad ihrer Valenz-Elektronen-(De-)Lokalisierung in drei Gruppen (*Robin-Day-Klassifizierung*) (s. auch Abb. 3.49a).

*Klasse I:* Vollständig Valenz-/Elektronen-lokalisiert mit den Metallatomen in ihrer jeweiligen Oxidationsstufe. Die Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren ist aufgrund eines zu großen Abstandes oder stark unterschiedlicher Umgebung so schwach, dass die gemischtvalenten Komplexe nur die Eigenschaften der isolierten Zentren zeigen.

*Klasse II:* Intermediär mit lokalisierten, *gemischt*-valenten Komplexen. Eine schwache elektronische Wechselwirkung verändert die Charakteristika der Redoxzentren leicht, sodass *auch* andere Eigenschaften als die der isolierten Zentren auftreten können.

*Klasse III:* Vollständig Valenz-/Elektronen-delokalisiert mit exakt identischen Metallatomen. Die elektronische Kopplung zwischen den Redoxzentren ist sehr groß und die Eigenschaften des *gemittelt*-valenten Komplexes sind vollständig verschieden von denen der isolierten Zentren.

Bei kurzen Brücken wird eine delokalisierte Form wahrscheinlicher, bei langen Brücken festgelegte unterschiedliche Oxidationsstufen. Das Creutz-Taube-Ion gehört zur Klasse III mit einer charakteristischen, Lösungsmittel-unabhängigen Intervallenzbande bei  $6400\text{ cm}^{-1}$  (kurzwelliges IR). Im Falle des 4,4'-Bipyridin-verbrückten  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}-\text{L}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ -Komplexes ermöglicht der Brückenligand unterschiedliche geometrische Einstellungen der beiden Pyridylfragmente und führt zu einer deutlichen Barriere für den intramolekularen Elektronentransfer.



Abhängig vom Lösungsmittel findet man eine Intervallenzbande im nahen IR zwischen  $8000$  und  $9500\text{ cm}^{-1}$ , weshalb der bipy-Komplex in die Robin-Day-Klasse II eingeordnet wird. Ein Intervallenzübergang entspricht der Anregung des Elektrons vom einen zum anderen Metallatom. Die blaue Farbe in der gemischtvalenten Verbindung Berliner Blau,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (s. Abschn. 3.14), resultiert aus einem Intervallenzübergang.

Für die Einstufung von gemischtvalenten Komplexen ist das Zeitfenster der spektroskopischen Untersuchungsmethode wichtig:

Technik	NMR	Mößbauer	ESR	IR, NIR <sup>a)</sup>	Resonanz-Raman	UV/Vis	ESCA <sup>b)</sup>
Zeitfenster [s]	$10^{-3}-10^{-8}$	$10^{-7}-10^{-9}$	$10^{-7}-10^{-11}$	$10^{-11}-10^{-13}$	$10^{-13}$	$10^{-14}$	$10^{-17}$

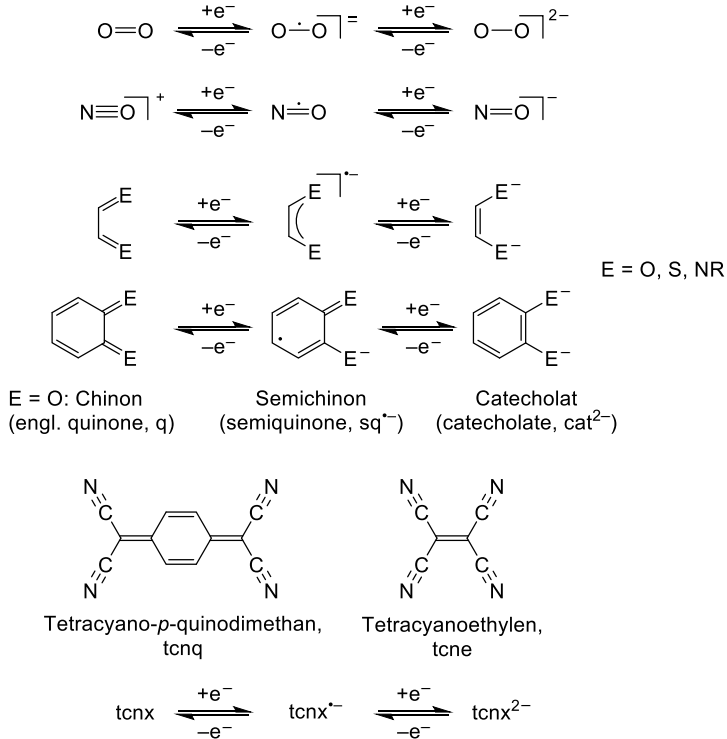
<sup>a)</sup> NIR = nahes Infrarot.

<sup>b)</sup> ESCA = electron spectroscopy for chemical analysis (= XPS, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie).

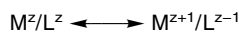
Ein schnellerer Elektronentransfer als das Zeitfenster der Methode lässt den Komplex delokalisiert erscheinen. Ist der Elektronentransfer langsam im Vergleich zum Zeitfenster, dann wirkt der Komplex elektronenlokalisiert.

**Komplexe mit redoxaktiven ‚non-innocent‘ (nicht-unschuldigen) Liganden.** Nicht-redoxaktive („unschuldige“, „innocent“) Liganden erlauben eindeutige Festlegungen der Oxidationszahl des Metallatoms. Entsprechend können redoxaktive Liganden zu einer Ambivalenz oder Unsicherheit bei der Zuordnung der Oxidationszahl des Metallatoms führen. Solche Liganden werden auch als Redox-, non-innocent bezeichnet. Beispiele mit einfachen Liganden sind Disauerstoff- und Nitrosyl-Komplexe. So kann die Anbindung von  $\text{O}_2$  an das  $\text{Fe}^{2+}$ -Atom in Hämoglobin

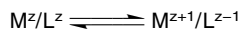
als  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$  oder als  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_2^-$  diskutiert werden (s. Abschn. 3.12 und 5.3). Metall-Nitrosyl-Komplexe können als  $\text{M}^{z-1}/\text{NO}^+$ ,  $\text{M}^z/\text{NO}^\bullet$  oder als  $\text{M}^{z+1}/\text{NO}^-$  eingeordnet werden (s. Abschn. 4.3.1.4). Beispiele für ‚non-innocent‘ Liganden mit Änderungen in ihrer elektronischen (VB-)Struktur:



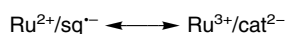
Bei Einbeziehung der Liganden in die Redoxreaktion am Metall kann unterschieden werden zwischen einer Elektronendelokalisierung mit Resonanzformen einer Spezies mit einem Energieminimum (Klasse III, vgl. Abb. 3.49)



und Valenz-/Redoxisomeren (= Valenztautomeren) im Gleichgewicht, getrennt durch eine Aktivierungsbarriere (Klasse I)



Für Ru-Chinon-Komplexe findet man elektronendelokalisierte Resonanzformen zwischen der Ru(II)-Semichinon- und der Ru(III)-Catechololat-Grenzform:

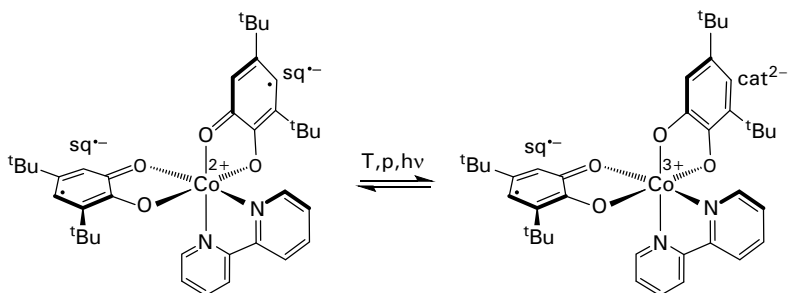




Die großen strukturellen Unterschiede zwischen Cu(I) (tetraedrisch) und Cu(II) (KoZ 4–6, quadratisch-planar bis Jahn-Teller verzerrt tetragonal-bipyramidal) führen zu einer höheren Energiebarriere zwischen den valenztautomeren Formen, so dass temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen Cu(I)-Semichinon- und Cu(II)-Catechol-Komplexen häufig beobachtet werden können:

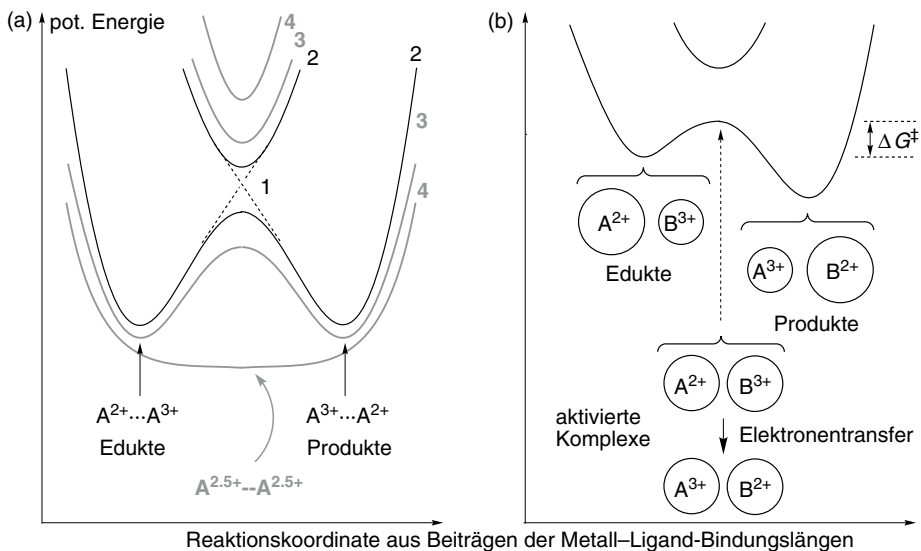


Das valenztautomere Gleichgewicht des Cobalt(III)-Catechol-Komplexes kann durch Temperatur, Druck oder Licht in die Form des Cobalt(II)-Semichinon-Komplexes verschoben werden (vgl. Spincrossover, Abschn. 3.9.7).



**Experimentelle Methoden** zur Bestimmung von Elektronentransfergeschwindigkeiten hängen in ihrer Anwendbarkeit davon ab, ob die Reaktion eine chemische Umsetzung wie in vorstehenden Beispielen zeigt oder ob eine Selbstaustauschreaktion mit chemisch identischem Edukt und Produkt vorliegt (Bsp. s. u.). Reaktionen mit chemischer Umsetzung werden hauptsächlich über die Änderung der Absorption bei Reaktanden oder Produkt verfolgt. Je nach Schnelligkeit der Änderung können UV/Vis-Spektrometer (Lebensdauer > 1 s), stopped-flow-Techniken (> 50  $\mu$ s), konventionelle Blitzlichtphotolyse ( $\sim \mu$ s–ms) oder Laserpulsphotolyse ( $\sim$  ps–ns-Bereich) eingesetzt werden. Selbstaustauschreaktionen können über Isotopenmarkierung, Racemisierung optischer Isomere oder NMR-Linienverbreiterung verfolgt werden. NMR oder massenspektrometrische Isotopenuntersuchungen erlauben die Bestimmung von Reaktionszeiten im Millisekundenbereich. Elektronentransferinduzierte Racemisierungen können mit stopped-flow-Techniken zur Verfolgung relativ schneller Reaktionen kombiniert werden. Linienbreitenanalysen sind durch die natürlichen Linienbreiten der Relaxationsprozesse begrenzt und lassen sich typischerweise für Reaktionszeiten im Bereich Mikrosekunden bis Millisekunden einsetzen.

**Bedeutung der Metall—Ligand-Bindungslänge für den Elektronentransfer.** Die Beiträge zu den internen Metall—Ligand-Bindungslängen können zur Definition einer Reaktionskoordinate verwendet werden. Die Energie eines Elektronentransfersystems als Funktion dieser Koordinate zeigt Abb. 3.49.



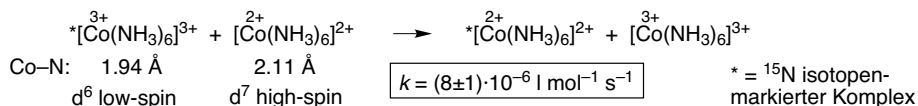
**Abb. 3.49:** (a) Potentialkurven für eine Selbstaustauschreaktion. Die sich kreuzenden Potentialkurven 1 entsprechen den vollständig Valenz-/Elektronen-lokalisieren Systemen  $A^{2+}/A^{3+}$  und  $A^{3+}/A^{2+}$  ohne elektronische Wechselwirkung (kein Elektronenaustausch, vollständig lokalisierte Wellenfunktionen). Die Paare sich nichtkreuzender Kurven entsprechen den gemischten Wellenfunktionen mit zunehmender elektronischer Wechselwirkung zwischen  $A^{2+}...A^{3+}$  von Kurve 2 nach 4. Die Potentialkurve 4 mit nur einem Minimum beschreibt einen Valenz-/Elektronen-delokalisierten stabilen symmetrischen Komplex  $A^{2.5+}...A^{2.5+}$ .

(b) Potentialkurve für eine allgemeine Elektronentransferreaktion zwischen  $A^{2+}$  und  $B^{3+}$ . Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  ist die Franck-Condon-Barriere, d. h die Aktivierungsenthalpie für den angeregten Zustand aus den aktivierten Komplexen. Am lokalen Maximum der Potentialkurve haben sich die M—L-Bindungslängen für das zwei- und dreiwertige Ion angeglichen, was durch die Größe der Kreise illustriert wird.

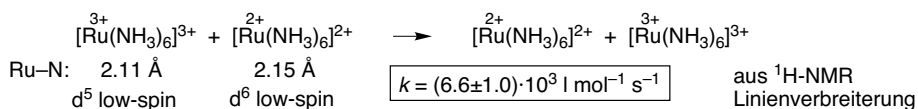
Bevor es innerhalb des Begegnungs- oder Precursorkomplexes zu einer Elektronenübertragung kommen kann, muss eine Reorganisation der Metall—Ligand-Bindungslängen beider Reaktanden erfolgen. Diese Bindungslängenänderung macht einen ganz wesentlichen Beitrag der Aktivierungsenthalpie aus und hat damit Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenaustauschreaktionen. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ändert sich die Position der schweren Atomkerne bei der schnellen Elektronenübertragung nicht. Die Atomkerne verharren während der Veränderung der Elektronenverteilung beim ursprünglichen Abstand. Während des Elektronenübergangs bleiben die Bindungslängen unverändert (vgl. Abb. 3.16 und zugehörigen Text). Vor dem Elektronentransfer müssen sich bereits die Bindungslängen der aktivierten Edukte an die der aktivierten Produkte nach dem Transfer angeglichen haben. Mit der Bindungslänge hängen die Energien der beteiligten Orbitale zusammen, die dadurch ursächlich angeglichen werden. Diese Angleichung kann durch Streckung oder Stauchung der Bindungslängen über die Valenz-

schwingungen erreicht werden. So beträgt z. B. in  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ -Komplexen der Fe—O-Bindungsabstand 2.21 Å für  $\text{Fe}^{2+}$  und 2.05 Å für  $\text{Fe}^{3+}$ . Erst wenn beide Ionen einen gleichen Fe—O-Abstand von etwa 2.09 Å haben, kann der Elektronentransfer stattfinden. Die dafür notwendige Energie ist die Aktivierungsenergie für die Redoxreaktion und wird auch als **Franck-Condon-Barriere** bezeichnet ( $\Delta G^\ddagger$  in Abb. 3.49b).

Das Ausmaß der Bindungslängenangleichung ist proportional zur Aktivierungsenergie und korreliert umgekehrt mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Selbstaustauschreaktion der  $\text{Co}^{2+/3+}$ -Amminkomplexe ist der Unterschied in den Bindungslängen mit 0.17 Å relativ groß. Ursache ist ein unterschiedlicher Spinzustand.  $\text{Co}^{3+}$  liegt als low-spin-Komplex,  $\text{Co}^{2+}$  als high-spin-Komplex vor. Für eine Angleichung der Co—N-Kontakte ist damit eine starke Verlängerung oder Kompression der Bindungsabstände notwendig.



Der Ru—N-Unterschied bei den  $\text{Ru}^{2+/3+}$ -Amminverbindungen mit nur 0.04 Å erfordert bei der Bindungslängenangleichung lediglich eine kleine Veränderung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist deshalb beim Ruthenium-System viel größer als bei der Cobalt-Reaktion.



Hinweis: Geschwindigkeitskonstanten variieren etwas mit den Bedingungen (Genion, Elektrolyt, Ionenstärke, Temperatur) und der Bestimmungsmethode. Unter den für das Redoxpaar  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  in der Literatur angegebenen Werten von  $8.2 \cdot 10^2$ ,  $4.3 \cdot 10^3$  und  $3.2 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ist der Wert von  $6.6 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  der jüngste und anscheinend verlässlichste.

Biologische metallhaltige Redoxsysteme zeigen bei einem Elektronenaustausch keine Änderung des Spinzustands und damit nur eine geringe oder gar keine Ligandenbewegung, sodass die Aktivierungsenergie niedrig ist. Beispiele für bioanorganischen Redoxsysteme sind tetraedrisch koordiniertes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  in Eisen-Schwefel-Clustern, z. B. in Ferredoxinen, oktaedrisch koordiniertes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (low-spin), z. B. in Cytochromen mit der Häm-Gruppe als aktivem Zentrum und pseudo-tetraedrisch koordiniertes  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  in Cu-Proteinen (siehe Abschn. 3.12 u. 13 und Kap. 5).

**Ligandeneinfluss.** Beim inner-sphere-Mechanismus ist der Einfluss der Brücke offensichtlich. Die Stärke der A—X—B-Brückenbindungen beeinflusst die Sta-

**Tab. 3.18:** Geschwindigkeitskonstanten für outer-sphere-Elektronentransfer zwischen Ru<sup>3+/2+</sup>-Redoxpaaren in einer Selbstaustauschreaktion (bipy = 2,2'-Bipyridin).

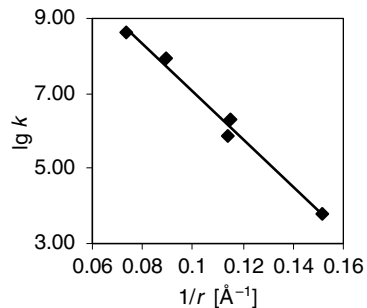
Redoxpaar	$k$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Ru...Ru <sup>a)</sup> $r$ [Å]
[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+/2+</sup> b)	$6.6 \cdot 10^3$	6.6
[Ru(bipy)(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>3+/2+</sup> c)	$7.7 \cdot 10^5$	8.8
[Ru(bipy)(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>3+/2+</sup> d)	$2.2 \cdot 10^6$	8.8
[Ru(bipy) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+</sup> d)	$8.4 \cdot 10^7$	11.2
[Ru(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>3+/2+</sup> d)	$4.2 \cdot 10^8$	13.6

a) Mittlerer Metall...Metall-Abstand im Begegnungskomplex für die kürzeste Annäherung, abgeschätzt aus CPK-Modellen.

b) Medium in 0.125 mol/l [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>.

c) in 0.1 mol/l CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H.

d) in 0.1 mol/l HClO<sub>4</sub>.



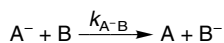
bilität des Übergangszustands. Gleichzeitig zeigen Brückenliganden eine unterschiedliche „Elektronenleitfähigkeit“. In einer Reihe von inner-sphere-Reaktionen mit unterschiedlichen Halogenidoliganden findet man für das gut leitende Iodid die höchste Reaktionsgeschwindigkeit.

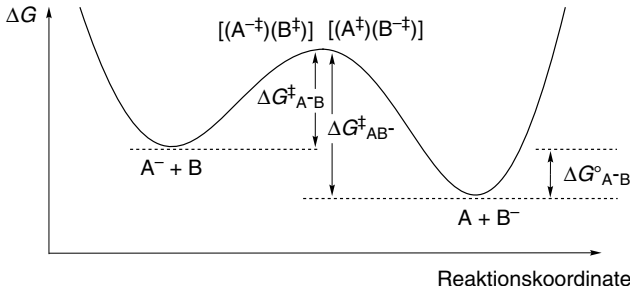


X = F < Cl < Br < I → Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit

Beim outer-sphere-Mechanismus kann die Elektronenübertragung als Metall-zu-Ligand Charge-Transfer erfolgen. Der outer-sphere-Elektronentransfer erfolgt schneller bei Komplexen mit Liganden wie Pyridin, 2,2'-Bipyridin oder anderen aromatischen  $\pi$ -Systemen. Diese Liganden können das reduzierende Elektron in ein energetisch tiefliegendes, unbesetztes Molekülorbital aufzunehmen. Der Effekt kann aber zu einem großen Teil auf die mit den Bipyridin-Liganden zunehmende Größe des Komplexes zurückgeführt werden. Eine Auftragung von  $\lg k$  gegen den reziproken mittleren Metall...Metall-Abstand im Begegnungskomplex zeigt eine gute lineare Abhängigkeit (Tab. 3.18).

**Theorie des outer-sphere-Mechanismus (Marcus-Theorie).** Von Marcus u. a. wurde unter Anwendung eines elektrostatischen Ansatzes eine Theorie zur Berechnung der Reorganisationsenergie der Eduktkomplexe entwickelt. Grundlage ist das Franck-Condon-Prinzip, nach dem sich die Bindungslängen der Edukte schon auf dem Weg zum Übergangszustand verändern müssen. In der formalen Reaktion zwischen einem komplexen Reduktionsmittel A<sup>-</sup> und einem Oxidationsmittel B





**Abb. 3.50:** Energieprofil einer outer-sphere-Reaktion mit den freien Aktivierungsenthalpien für die Hin- und Rückreaktion.

bildet sich ein Begegnungskomplex  $[(A^-)(B^\ddagger)]$ . Der Elektronentransfer zum energiegleichen Folgekomplex  $[(A^\ddagger)(B^-)]$  (s. Abb. 3.50) wird dann als adiabatischer Prozess, d. h. ohne Zufuhr oder Entnahme von Energie angesehen. Aufgrund der vorhergehenden Wechselwirkung zwischen den Edukten sollte im Übergangszustand die Wahrscheinlichkeit für den Elektronentransfer gleich eins werden. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, werden Unterschiede in Theorie und Experiment hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstanten einer „Nichtadiabatizität“ des Elektronentransfers zugeschrieben.

Ein wichtiges Ergebnis der Marcus-Theorie ist die **Marcus-Kreuzbeziehung**, nach der die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zwischen Reduktionsmittel  $A^-$  und einem Oxidationsmittel  $B$  aus den Konstanten der Selbstaustauschreaktion  $A^-/A$  und  $B^-/B$  berechnet werden kann. Die Ableitung der Kreuzbeziehung folgt aus dem Energieprofil in Abb. 3.50.

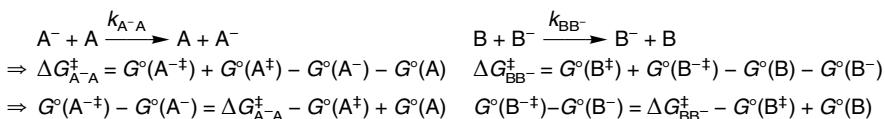
Ausgehend von den freien Enthalpien  $G^\circ$  der Reaktionsteilnehmer sind die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  für die Vor- und Rückreaktion dann gegeben durch

$$\begin{aligned}\Delta G_{A^-B}^\ddagger &= G^\circ(A^-) + G^\circ(B^\ddagger) - G^\circ(A^-) - G^\circ(B) \\ \Delta G_{AB^-}^\ddagger &= G^\circ(A^\ddagger) + G^\circ(B^-) - G^\circ(A) - G^\circ(B^-)\end{aligned}$$

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{A^-B}^\circ$  ist die Summe und Differenz der freien Enthalpien  $G^\circ$  der Reaktionsteilnehmer (Produkte positiv, Edukten negativ) oder die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  für die Vor- und Rückreaktion.

$$\Delta G_{A^-B}^\circ = G^\circ(A) + G^\circ(B^-) - G^\circ(A^-) - G^\circ(B) = \Delta G_{A^-B}^\ddagger - \Delta G_{AB^-}^\ddagger$$

Mit den freien Aktivierungsenthalpien der zugehörigen Selbstaustauschreaktionen,



und unter der Annahme, dass die freien Enthalpien  $G^\circ$  der Reaktionsteilnehmer unabhängig vom Reaktionspartner B oder A sind, kann man die Umformungen in die Gleichungen für  $\Delta G_{A^-B}^\ddagger$  und  $\Delta G_{AB^-}^\ddagger$  einsetzen und die Folgegleichungen addieren.

$$\Delta G_{A^-B}^\ddagger + \Delta G_{AB^-}^\ddagger = \Delta G_{A^-A}^\ddagger + \Delta G_{BB^-}^\ddagger$$

Durch Ersatz von  $\Delta G_{AB^-}^\ddagger$  kommt man auf die Marcus-Kreuzbeziehung, ausgedrückt durch die freien Enthalpien.

$$\Delta G_{A^-B}^\ddagger = \frac{1}{2} (\Delta G_{A^-A}^\ddagger + \Delta G_{BB^-}^\ddagger + \Delta G_{A^-B}^\circ)$$

Wichtig für diese Kreuzbeziehung ist, dass der Aktivierungsprozess und die aktivierte Spezies unabhängig vom jeweils anderen Reaktanden sind, dass also zwischen  $A^-$  und A,  $A^-$  und B, A und  $B^-$  sowie B und  $B^-$  die Wechselwirkungen alle ähnlich sind. Sobald zwischen den Reaktionspartnern unterschiedliche Kräfte wirken, wie es bei einer inner-sphere-Reaktion z. B. zwischen  $A^-$  und B der Fall wäre, dann gilt die Kreuzbeziehung nicht mehr.

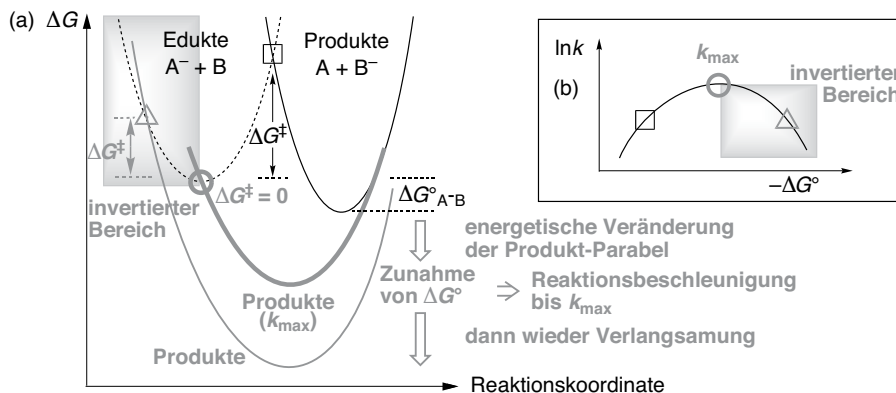
Aus der Theorie des aktivierten Komplexes resultiert eine Verknüpfung zwischen der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_{AB}^\ddagger$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k_{AB}$  einer Reaktion zwischen A und B.

$$\Delta G_{AB}^\ddagger = -RT \ln \frac{k_{AB}}{Z_{AB}}$$

$Z_{AB}$  ist die Kollisionsfrequenz oder Stoßzahl. Zusammen mit  $\Delta G_{A^-B}^\circ = -RT \ln K_{A^-B}$  erhält man aus der Marcus-Kreuzbeziehung der freien Enthalpien die Marcus-Kreuzbeziehung in Form der Geschwindigkeitskonstanten.

$$k_{A^-B} = \sqrt{k_{A^-A} k_{BB^-} K_{A^-B} \frac{(Z_{A^-B})^2}{Z_{A^-A} Z_{BB^-}}} = \sqrt{k_{A^-A} k_{BB^-} K_{A^-B} F_{AB}}$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_{A^-B}$  der Reaktion zwischen  $A^-$  und B ist mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{A^-B}$  der Reaktion und den Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Selbstaustauschreaktionen  $k_{A^-A}$  und  $k_{BB^-}$  verknüpft. Je größer der Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K_{A^-B}$  ist, desto schneller sollte demnach auch die Reaktion ablaufen. Eine genauere theoretische Analyse sagt jedoch voraus, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Wert für  $K_{A^-B}$  bzw.  $\Delta G_{A^-B}^\circ$  voranschreiten sollte. Mit weiterer Zunahme von  $K_{A^-B}$  bzw.  $\Delta G_{A^-B}^\circ$  sollte eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit eintreten (Abb. 3.51). Diese Vorhersage konnte anhand von Untersuchungen zu photoinduzierten Elektronentransferreaktionen und strahlenchemisch erzeugten energiereichen Spezies experimentell bestätigt werden.



**Abb. 3.51:** (a) Die Parabeln beschreiben die freien Enthalpien der Edukt- und Produktsysteme und schneiden sich im Übergangszustand. Die Differenz zwischen den Minima der Parabeln ist  $\Delta G^\circ_{A^-B}$ . Wenn der freie Enthalpie-Unterschied zwischen den Edukten und Produkten in der gezeigten Richtung zunimmt, wird die Reaktion schneller, da die Energiebarriere  $\Delta G^\ddagger$  für den Übergangszustand kleiner wird. Wenn die Produktparabel die Eduktparabel im Minimum schneidet, ist das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit  $k_{\max}$  erreicht. Dort ist die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  gleich null, die Reaktion ist diffusionskontrolliert. Eine weitere Zunahme von  $\Delta G^\circ$  führt dazu, dass sich die Edukt- und Produktparabeln im „invertierten Bereich“ schneiden. Die Aktivierungsbarriere nimmt wieder zu, die Reaktion wird langsamer. (b) Eine andere Darstellung des gleichen Sachverhalts ist durch die Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die freie Reaktionsenthalpie gegeben. Die Funktion entspricht einer umgekehrten Parabel mit einem Maximum für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Quotient aus den Stoßfaktoren  $Z$  wird oft noch zu einem Faktor  $F_{AB}$  zusammengefasst, der in guter Näherung dann eins gesetzt werden kann, wenn die Reaktion eine Ladungssymmetrie zeigt, wie z. B. in  $A^{2+} + B^{3+} \rightarrow A^{3+} + B^{2+}$ , weil dann auch bei den Austauschreaktionen Spezies gleicher Ladung miteinander reagieren, sodass man sehr ähnliche Kollisionsfrequenzen annehmen kann. Ändert sich die Oxidationszahl am reduzierenden und oxidierenden Metallatom jeweils um den gleichen Betrag, spricht man von komplementären Redoxreaktionen. Unterscheiden sich die Beträge der Oxidationsstufenänderungen voneinander, wie in  $2A^{2+} + B^{3+} \rightarrow A^{3+} + B^+$ , liegt eine nichtkomplementäre Redoxreaktion vor. Die Gleichung

$$k_{A^-B} = \sqrt{k_{A^-A} k_{BB^-} k_{A^-B}}$$

mit  $F_{AB} = 1$  wird als vereinfachte Marcus-Kreuzbeziehung bezeichnet. Tab. 3.19 vergleicht einige experimentelle Geschwindigkeitskonstanten mit den über die vereinfachte Marcus-Kreuzbeziehung berechneten Werten. Die Kreuzbeziehung kann zur Abschätzung von Selbstaustauschgeschwindigkeiten verwendet werden, falls diese nicht direkt gemessen werden können.

**Tab. 3.19:** Anwendung der vereinfachten Marcus-Kreuzbeziehung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{A-B}$  für eine outer-sphere-Reaktion.

Reaktanden	$K_{A-B}$	$k_{A-A}$	$k_{BB^-}$	$k_{A-B}$	$k_{A-B}$	
A <sup>-</sup>	B	[l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	[l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	[l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	[l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	
		exp. Wert	exp. Wert	berechnet	exp. Wert	
[V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	1.55 · 10 <sup>5</sup>	1.0 · 10 <sup>-2</sup>	6.6 · 10 <sup>3</sup>	3.2 · 10 <sup>3</sup>	1.3 · 10 <sup>3</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	[Mo(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1.00 · 10 <sup>2</sup>	7.4 · 10 <sup>2</sup>	3.0 · 10 <sup>4</sup>	4.7 · 10 <sup>4</sup>	3.0 · 10 <sup>4</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	1.20 · 10 <sup>4</sup>	7.4 · 10 <sup>2</sup>	2.3 · 10 <sup>5</sup>	1.4 · 10 <sup>6</sup>	3.8 · 10 <sup>5</sup>
[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Co(phen) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	1.78 · 10 <sup>6</sup>	6.6 · 10 <sup>3</sup>	40	6.9 · 10 <sup>5</sup>	1.5 · 10 <sup>4</sup>

Die Vorhersage der Geschwindigkeitskonstante für eine outer-sphere-Reaktion gelingt nur innerhalb einer gewissen Abweichung. Ein Faktor von 25 gilt noch als akzeptabel. Oft wird eine Übereinstimmung zwischen beobachteter und nach der Marcus-Theorie berechneter Reaktionsgeschwindigkeit als Kriterium für eine outer-sphere-Reaktion gewertet. Dies sollte allerdings mit Vorsicht geschehen, da es sich gezeigt hat, dass auch inner-sphere-Reaktionen mit der Differenz der freien Enthalpien korrelieren können.

### 3.11.3 Ligandenreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallatomen

Die Koordination eines Liganden an ein Metallatom beeinflusst nicht nur die elektronische Situation am Metallatom, sondern auch den Liganden selbst. **Instabile, reaktive Teilchen können bei Anbindung an ein Metallatom stabilisiert werden** (Bsp. Cyclobutadien, Carben, s. Kap. 4). **Wenig reaktive Teilchen können bei Koordination an ein Metallatom aktiviert werden** (Bsp. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, Olefine, Prinzip der Katalyse, s. Kap. 4). Die Neubildung und die Spaltung von kovalenten Bindungen innerhalb der Liganden ist ein wichtiges Phänomen in der Koordinationschemie. Bedeutende Reaktionen mit biologischem Bezug sind z. B. die Reduktion eines Disauerstoffliganden zu Wasser in den Cytochromen (s. Abschn. 5.4.1), die Oxidation von an Mangan gebundenen Aqualiganden zu Disauerstoff im Photosystem II (s. Abschn. 5.5.7) und die Stickstofffixierung in Nitrogenase-Enzymen (s. Abschn. 3.12 u. 13).

Im Folgenden werden beispielhaft einige *stöchiometrische* Reaktionen an  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorliganden in der Koordinationssphäre von Metallatomen vorgestellt. Für Reaktionen an komplexiertem N<sub>2</sub> s. Abschn. 3.13. Reaktionen an C-gebundenen organischen und  $\pi$ -Akzeptorliganden (CO, NO) werden in Kap. 4 behandelt. *Katalytische* Reaktionen mit Metallkomplexen sind unabhängig vom Ligandentyp in Abschn. 4.4 zusammengefasst.

**Ein Aqualigand wird durch das Metallatom polarisiert**, so dass der  $pK_S$ -Wert gegenüber H<sub>2</sub>O ( $pK_S = 14.00$ ) deutlich sinkt. Ein Aqualigand ist eine stärkere Säure (größerer  $K_S$ -Wert) als Wasser. Die Säurestärke von dreiwertigen Metall-Hexaaqua-



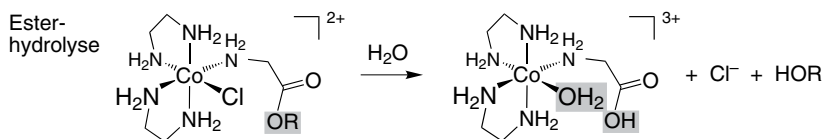
Komplexen entspricht schwachen bis mittelstarken Säuren wie Essigsäure bis fast Phosphorsäure wie ein Vergleich ausgewählter  $pK_S$ -Werte zeigt:

Säure	Base	$pK_S$
$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	+2.16
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	+2.46
$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	$[Rh(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	+3.3
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	+4.29
$CH_3COOH$	$CH_3COO^-$	+4.75
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	+4.97
$CO_2 + H_2O$	$HCO_3^-$	+6.35
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^+$	+6.74
$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	+7.21
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$[Zn(H_2O)_5(OH)]^+$	+8.96
$H_2O$	$OH^-$	+14.00

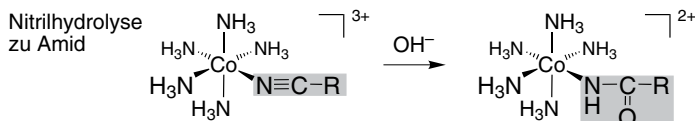
Die Komplexe  $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$  sind Kationensäuren und protolysieren leicht zu den konjugierten Basen  $[M(H_2O)_5(OH)]^{+/2+}$ . Wegen der hohen Oberflächen-Ladungsdichte (geringeren Größe) sind die  $M^{3+}$ -Hexaaquakomplexe stärkere Säuren als die  $M^{2+}$ -Hexaaquakomplexe. Die saure Reaktion von Aluminiumsalzen wird beim blutstillenden Rasierstein (Alaun,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) und bei adstringierenden (die Haut zusammenziehenden) Deodorants genutzt (Verengung der Schweißdrüsen durch Ammonium-Alaun oder Aluminiumchlorid-Hexahydrat, ACH).

Im Enzym Carboanhydrase und anderen Zinkenzymen werden drei Koordinationsstellen der tetraedrischen Zinkkomplexe von proteinogenen Liganden besetzt. An der vierten Position befindet sich ein Aqualigand. Das koordinierte Wassermoleküle wird im Rahmen der Aktivierung aufgrund seines niedrigen  $pK_S$ -Werts (ca. 7) deprotoniert und es entsteht ein Zn-OH Fragment. Der Hydroxido-Ligand ist ein gutes Nucleophil für den Angriff auf das  $CO_2$ -Kohlenstoffatom unter Bildung von Zn-koordiniertem Hydrogencarbonat,  $Zn-O_2COH$  (s. Abschn. 5.5.2).

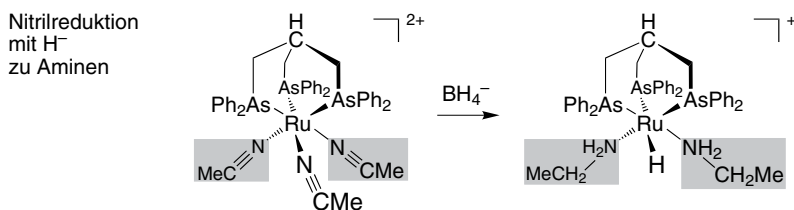
Die Koordination eines Aminosäureesters an ein Metallatom führt zu einer „long-range“-Polarisation der Carbonylfunktion, die den elektrophilen Charakter des Kohlenstoffatoms erhöht. Gegenüber der Esterhydrolyse in neutralem Wasser wird in der Koordinationssphäre des Metallatoms die Hydrolysegeschwindigkeit um den Faktor  $10^4$ – $10^6$  erhöht, wenn das Carbonyl-Sauerstoffatom im Verlauf der Reaktion ebenfalls an das Metallatom koordinieren kann.



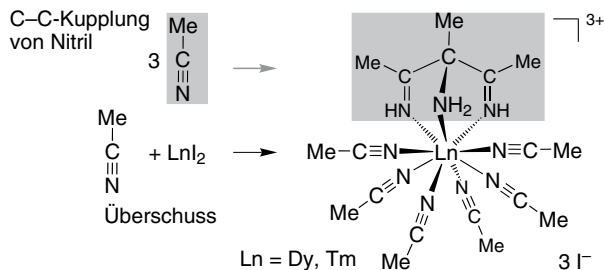
Die Metallkoordination von Nitril- (Alkyl- oder Arylcyanid-)Liganden erleichtert den nucleophilen Angriff für die Hydrolyse zu Amiden. Im Falle des Pentaammin(alkylcyanid)cobalt-Komplexes erfolgt mit Hydroxidionen eine sofortige Reaktion zu einem N-gebundenen deprotonierten Amid, das als kinetisch inerte Komplex isoliert werden kann.



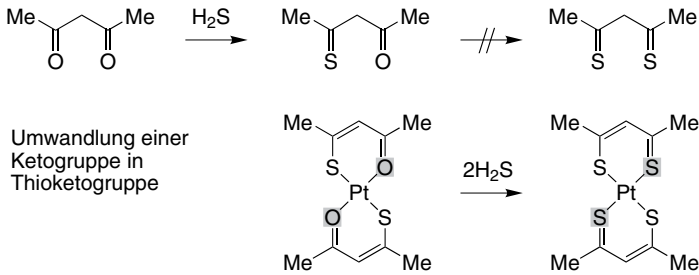
Der nucleophile Angriff von Hydridionen auf Nitrile reduziert diese zu Aminen. Die Koordination an ein Metallatom bedingt wieder eine Aktivierung der N≡C-Bindung durch Verringerung der Elektronendichte und Positivierung, sodass die Hydridübertragung etwa  $10^3$  mal schneller als auf den freien Liganden verläuft.



Drei Moleküle Acetonitril reagieren mit Dysprosium- oder Thuliumdiodid unter C—C-Kupplung zu 2,4-Diimino-3-methylpentan-3-amin, das als Ligand im Komplex isoliert wird. Die Protonen stammen aus dem Lösungsmittel.

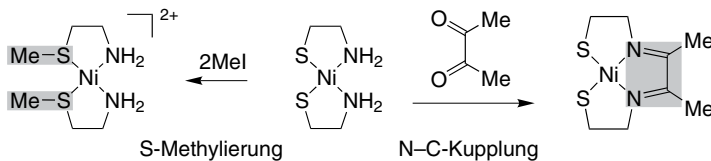


Die Reaktion von freiem Acetylaceton oder anderen 1,3-Diketonen mit  $H_2S$  führt nur zur Thiocarbonylverbindung und nicht bis zum 1,3-Dithiokeeton. Die komplexierte Monothioverbindung kann mit  $H_2S$  in ein chelatisiertes 1,3-Dithioke-tonat umgewandelt werden.

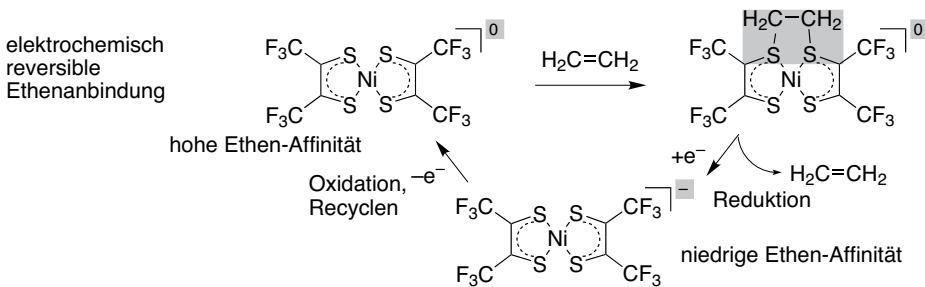


Die Anbindung ambidenter Liganden an ein Metallatom kann zur Kontrolle der Reaktivität der unterschiedlichen Donoratome genutzt werden. Der nucleophile Angriff eines Aminothiolatliganden am Nickelatom auf die kohlenstoffzentrierten Elektrophile Methyljodid oder Biacetyl ergibt im ersten Fall eine selektive Methylierung am Schwefelatom, während im zweiten Fall ausschließlich eine N—C-Bindung geknüpft wird. Die derart erhaltene Diiminverbindung kann auch nur in Gegenwart des Metallatoms synthetisiert werden.

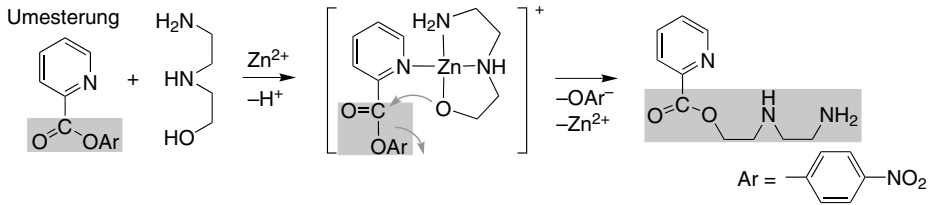
Reaktivitätskontrolle der nucleophilen Angriffe von unterschiedlichen Donoratomen:



Eine elektrochemisch reversible Bindung von Ethen an die S-Donoratome des Liganden zeigt der Bis(1,2-dithiolat)-Nickelkomplex. Die oxidierte Form bindet Ethen, aus der reduzierten Form wird es wieder freigesetzt.

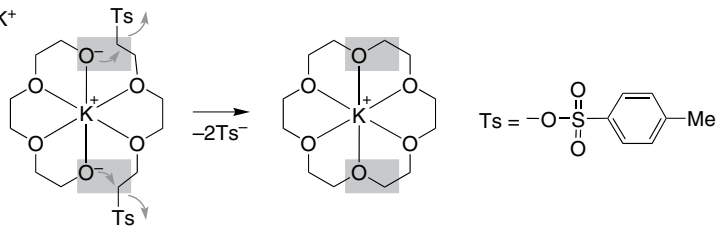


Eine starke Reaktionsbeschleunigung erfahren Umesterungsreaktionen in der Koordinationssphäre eines Metallatoms durch die Polarisierung und Nachbarstellung der reaktiven Zentren. Der nucleophile Angriff eines koordinierten Alkoxidliganden erfolgt auf das elektrophile Carbonyl-Kohlenstoffatom der ebenfalls koordinierten Estereinheit.

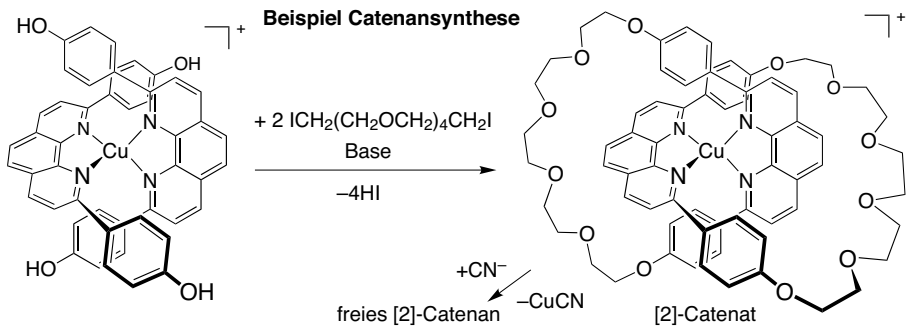
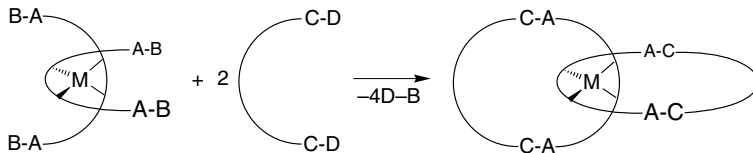


Metallzentrierte Umsetzungen können gezielt in Ringschlussreaktionen zum Aufbau makrocyclischer Liganden genutzt werden. Die Orientierung der Reaktionszentren durch das Metallatom ist dabei wesentlich, sodass es zu einer Ringschlussanstelle einer Polymerisationsreaktion kommt. Die sterische Präkonformation durch eine zumindest vorübergehende Koordination an das Metallatom ist ein Metall-Templat-Effekt (engl. *template* = Schablone, Matrix). **Der Metall-Templat-Effekt dient z. B. zur Synthese von Kronenethern, Kryptanden und Catenanen.** Catenane sind Verbindungen, bei denen die einzelnen Moleküle jeweils aus mindestens zwei ineinandergreifenden Ringen bestehen ([2]-Catenane), ohne dass zwischen diesen Ringen kovalente Bindungen bestehen.

Templat-Effekt von  $K^+$  zur Synthese von 18-Krone-6



Prinzip der koordinativen Catenansynthese



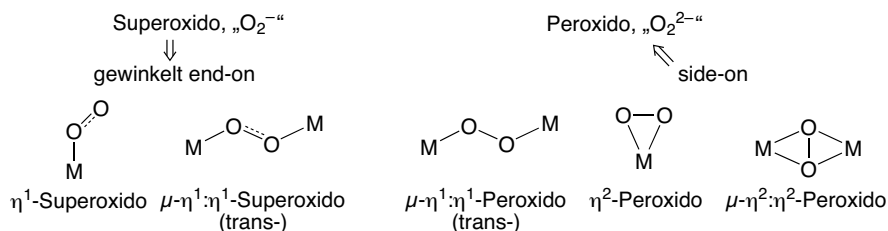
Das freie Catenan kann dann durch Abspaltung des Metallatoms aus dem Catenatkomplex erhalten werden.

## 3.12 Disauerstoff-Metallkomplexe

Die **Synthese** von Metall—O<sub>2</sub>-Komplexen erfolgt in der Regel durch Zugabe von O<sub>2</sub> zu einem Metallkomplex.

**Koordination.** Die Bindung von O<sub>2</sub> an ein Metallatom geht mit einem Transfer von Elektronendichte vom Metallatom zum O<sub>2</sub>-Liganden einher. Disauerstoff ist ein redoxaktiver, ‚non-innocent‘ Ligand (s. Abschn. 3.11.2). Metallkoordiniertes O<sub>2</sub> kann formal in **Superoxido-** (Einelektronenreduktion zu „O<sub>2</sub><sup>-</sup>“) und **Peroxidoliganden** (Zweielektronenreduktion zu „O<sub>2</sub><sup>2-</sup>“) unterschieden werden. Diese Differenzierung und die Namensgebung beruht auf einer Ähnlichkeit der O—O-Abstände und -Schwingungsfrequenzen des O<sub>2</sub>-Liganden mit den Werten im Superoxid- und Peroxidion (Tab. 3.20). Abstände aus Kristallstrukturanalysen sowie die IR- und Raman-Spektroskopie dienen als Methoden zur Einordnung. Bei Kristallstrukturbestimmungen findet man insbesondere für M—η<sup>1</sup>-O<sub>2</sub>-Komplexe häufig Fehlordnungen der O<sub>2</sub>-Gruppe, die, wenn sie nicht korrekt behandelt werden, zu unrealistisch kurzen O—O-Abständen (< 1.1 Å) führen.

Disauerstoff kann einzähnig gewinkelt (end-on) und zweizähnig (side-on) an ein Metallatom koordinieren oder zwischen Metallatomen verbrücken. Die Koordinationsart korreliert größtenteils mit der elektronischen Superoxido-/Peroxido-Ein-gruppierung. Ein Superoxidoligand hat fast immer eine gewinkelte end-on-Koordination. Die side-on-Koordination zeigt fast immer einen Peroxidoliganden an.

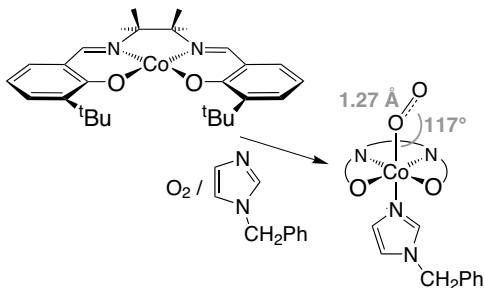
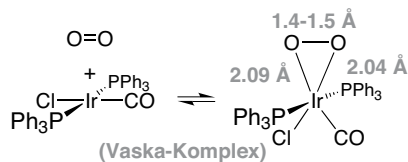


**Tab. 3.20:** Abstände und Schwingungsfrequenzen in freiem O<sub>2</sub> und im Superoxid- und Peroxidion.

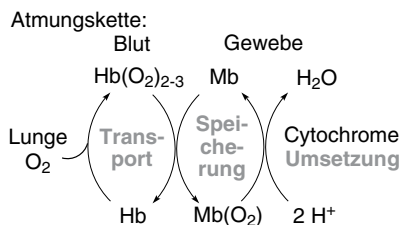
	O <sub>2</sub>	Superoxid, O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Peroxid, O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> [Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
Bindungsordnung	2	1.5	1
d(O—O) [Å]	1.21	1.34 <sup>a)</sup> 1.28 [KO <sub>2</sub> ] <sup>b)</sup>	1.49
ν̄(O—O) [cm <sup>-1</sup> ]	1580	1145 [KO <sub>2</sub> ]	842

<sup>a)</sup> [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,3][O<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 3NH<sub>3</sub>, in dieser Verbindung ist das O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anion nur von N—H···O- und C—H···O-Wasserstoffbrücken durch das Kation umgeben und damit nicht durch starke Wechselwirkungen in seiner Struktur gestört.

<sup>b)</sup> Die Werte für Superoxid-O—O-Bindungsabstände erstrecken sich über einen weiten Bereich: 1.19 Å in CsO<sub>2</sub> (Phase 2), 1.28 Å in α-KO<sub>2</sub>, 1.32 Å in NaO<sub>2</sub> (Phase 2) und 1.37 Å in NaO<sub>2</sub> (Phase 1).

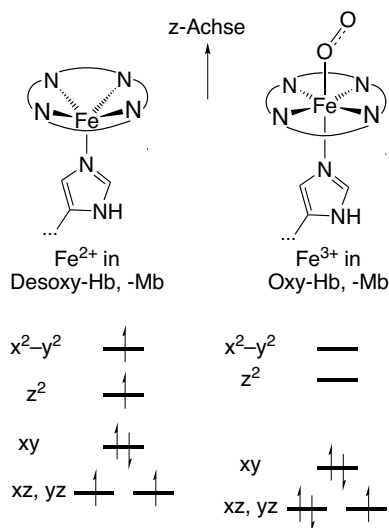
Beispiele:  $\eta^1$ -Superoxo $\eta^2$ -Peroxo

**Bedeutung** (s. Kap. 5.3). Metall- $O_2$ -Komplexe spielen in Schlüsselreaktionen des Lebens wie der Atmung und der Photosynthese eine fundamentale Rolle. Bei der **Atmung der Wirbeltiere** wird das Disauerstoffmolekül durch das **Hämoglobin (Hb)** von den Lungen in die Muskelzellen transportiert, wo es zur Verwendung und Speicherung auf das strukturell sehr ähnliche **Myoglobin (Mb)** übertragen wird, welches eine größere Affinität zum Sauerstoff besitzt. Von dort gelangt das  $O_2$ -Molekül auf die Cytochrome, eine Gruppe weiterer Häm-Proteine, die als Redoxkatalysatoren die Endglieder der Atmungskette sind.



In Desoxy-Hb und Desoxy-Mb liegt das quadratisch-pyramidal koordinierte  $Fe^{2+}$ -Atom in einem high-spin-Zustand mit vier ungepaarten Elektronen vor (Gesamtspin  $S = 2$ ) (Abb. 3.52). Durch die Disauerstoff-Koordination (Triplet-Grundzustand  $^3O_2$ ,  $S = 1$ ) erhält man einen diamagnetischen Komplex  $HbO_2$  bzw.  $MbO_2$ . Für die möglichst schnelle, nicht gehemmte Anbindung des Disauerstoff-Diradikals, also mit möglichst kleiner Aktivierungsenergie, ist das Vorliegen des Fe-Komplexes als paramagnetische Verbindung günstig. Für einen Tetrapyrrol-Eisen-Komplex gilt eine high-spin-Situation als ungewöhnlich.

Die  $HbO_2$ - und  $MbO_2$ -Addukte werden am besten als  $Fe^{3+}$ -Komplexe des Superoxid-Radikals  $O_2^-$  angesehen. Die mit der erhöhten Metalloxydationsstufe zunehmende Kristallfeldaufspaltung (s. Abschn. 3.9.2) begünstigt für  $Fe^{3+}$  die low-spin-Form mit noch einem ungepaarten Elektron. Eine magnetische Kopplung, d. h. die Bildung eines gemeinsamen Orbitals zwischen dem ungepaarten Elektron am Eisenatom und dem  $O_2^-$ -Ion ergibt den diamagnetischen Grundzustand. Natürlich ließe sich der Diamagnetismus auch über eine Kombination der diamagnetischen Komponenten low-spin- $Fe^{2+}$  (Ionenradius 1.9–2.0 Å) und Singulett-Disauer-



**Abb. 3.52:** Eisen-d-Orbitalaufspaltung und Elektronenkonfiguration im Desoxy- und Oxy-Hämoglobin/Myoglobin. Im Sauerstoff-freien Zustand (Desoxy-Form) liegt das high-spin- $\text{Fe}^{2+}$ -Atom 0.36–0.40 Å außerhalb der Porphyrin-Ringebene. Bei Aufnahme von Disauerstoff mit einer end-on-Anbindung des  $\text{O}_2$ -Moleküls erfolgt Spinpaarung und das wahrscheinlich jetzt low-spin- $\text{Fe}^{3+}$ -Atom bewegt sich in einen Bereich innerhalb von  $\pm 0.12$  Å in die Ringebene.

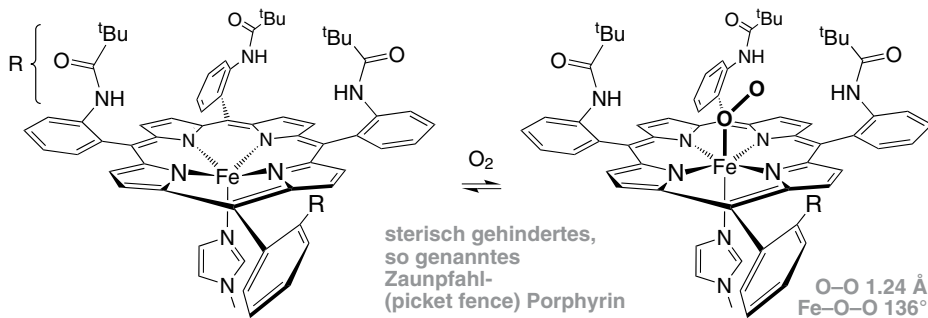
stoff  $^1\text{O}_2$  deuten. Als experimentelle Entscheidungskriterien kann man die O—O-Schwingungsfrequenz von ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$ , die nahe der des Superoxid-Anions liegt, und Daten aus Mößbauer-Spektren heranziehen. Bezüglich der Positionsänderung des Fe-Atoms ist im high-spin-Zustand der Radius des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions so groß (2.1–2.2 Å), dass es nicht in die Ebene der vier N-Atome hereinpasst. Der Übergang zu  $\text{Fe}^{3+}$ -low-spin im  $\text{O}_2$ -Addukt verringert den Radius des Eisenatoms, und dieses kann sich in die Ringebene bewegen.

Bei der Diskussion von *formalen* Oxidationsstufen bleibt festzuhalten, dass die Koordination eines nach der spektrochemischen Reihe relativ schwachen Disauerstoffliganden von einem high-spin- zu einem low-spin-Zustand des Metallatoms führt. Eisenkomplexe mit Stickstoffdonorliganden zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass sie sich nahe am Spincrossover-Punkt oder in einem thermisch verschiebbaren Spingleichgewicht befinden (s. Abschn. 3.9.7). Der Spinübergang des Eisenatoms mit geringer Aktivierungsenergie kann durch einen kooperativen Effekt aus der Kontraktion des Metallatoms und der Relativbewegung um ca. 0.3 Å in das Zentrum des Makrocyclus, der dadurch besser („stärker“) komplexieren kann, unterstützt werden.

Zur Häm-Gruppe gibt es zahlreiche  $\text{Fe}^{2+}$ -Porphyrin-**Modellkomplexe** mit einem axialen Imidazolring am Eisenatom, die die physikalischen und strukturellen Eigenschaften im Desoxyhämoglobin und -myoglobin nachempfinden sollen. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Atome in diesen „freien“ Häm-Gruppen werden aber von Sauerstoff sofort irreversibel zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert. Über Peroxido-Zwischenstufen (Porphyrin- $\text{Fe}^{3+}$ —O—O— $\text{Fe}^{3+}$ -Porphyrin) wird ein Oxido-verbrücktes Dimer gebildet (Porphyrin- $\text{Fe}^{3+}$ —O— $\text{Fe}^{3+}$ -Porphyrin). Erst wenn man durch geeignete sterisch anspruchsvolle Substituenten am Porphyrinring die Ausbildung einer solchen dimeren Eisenspezies verhindern kann, erhält

man funktionale Hämoglobin-Modellverbindungen, die in der Lage sind, reversibel Sauerstoff zu binden. Für die Stabilität des  $\text{Fe}^{2+}$  im Häm- oder Myoglobin ist der Globin-Teil des Proteins wesentlich, der sich um die Häm-Gruppe faltet und in gleicher Weise eine Dimerisierung und damit irreversible Desaktivierung verhindert.

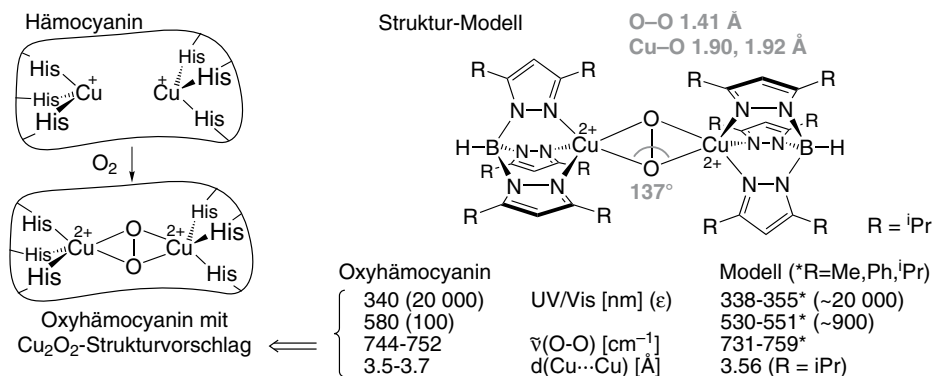
funktionale Häm-Modellverbindungen



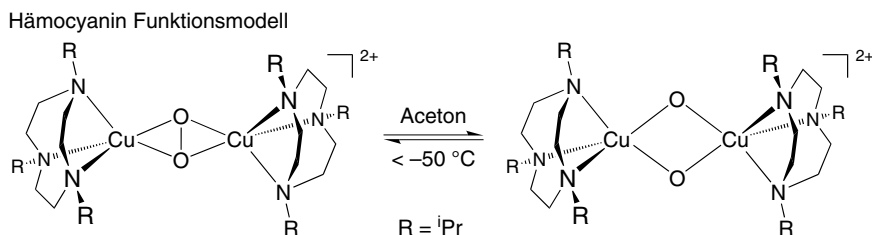
Die Funktion des Hämoglobins als  $\text{O}_2$ -Träger wird in vielen niederen Tieren (z. B. Weichtieren wie Tintenfischen, Schnecken, Krebsen, Muscheln) von einem Kupfer(I)-Protein, dem farblosen **Hämocyanin**, übernommen. Bei Sauerstoffkoordination liegt zweiwertiges Kupfer vor, und das Oxyhämocyanin ist blau gefärbt. Hämocyanin ist im Blut frei gelöst und nicht wie Hämoglobin an rote Blutkörperchen gebunden. Die Molmasse von Hämocyaninen variiert sehr stark: Hummer 770 000, Seepolyten 2.78 Mio, Weinbergschnecke 6.7 Mio. Damit ist Hämocyanin eines der größten natürlich vorkommenden Moleküle. Aus Schnecken-Hämocyanin kann man das Kupfer durch einen Cyanidpuffer (pH = 8.4, in Gegenwart von Calcium-Ionen) reversibel entfernen, wobei das Bindungsvermögen gegenüber  $\text{O}_2$  ebenfalls reversibel wiederkehrt. Das Sauerstoff-freie, farblose Desoxyhämocyanin enthält zwei einwertige Kupferatome, die jeweils von drei Histidin-Resten (His) koordiniert sind, mit einem Metall-Metall-Abstand von  $3.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$  (Abb. 3.53). Der zweikernige Kupferkomplex mit substituierten Tris(pyrazolyl)boratliganden wird als sehr gutes strukturelles Modell für die  $\text{O}_2$ -Koordination an die beiden Kupferatome im Hämocyanin zum blauen  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Oxyhämocyanin angesehen. Aufgrund der im Gegensatz zu anderen  $\text{Cu}_2\text{—O}_2$ -Modellkomplexen sehr guten Übereinstimmung der spektroskopischen Daten wird für Oxyhämocyanin eine  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxid-Koordination an die beiden Kupferatome angenommen. Eine Struktur von Oxyhämocyanin aus *Limulus polyphemus* mit  $2.4 \text{ \AA}$  Auflösung scheint die Bindung des Peroxidliganden in einer planaren  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Koordination zu bestätigen.

Eine reversible Spaltung der O—O-Bindung im Peroxidion konnte in einem zweikernigen Triazacyclononan-Kupferkomplex beobachtet werden. In Aceton als Lösungsmittel findet man bei tiefer Temperatur ein Gleichgewicht zwischen dem Disauerstoff-Addukt und seinem Isomer mit zwei Oxobrücken und fehlender O—O-Bindung.





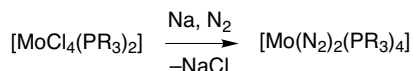
**Abb. 3.53:** Schematische Darstellung der Kupferkoordination in Oxy-/Hämocyanin mit spektroskopischen und Strukturwerten und der Vergleich mit dem Bis(tris(pyrazolylborato)-peroxido-dikupfer(II) Strukturmodellkomplex.



Bei der in grünen Pflanzen ablaufenden **Photosynthese** erfolgt die Wasserspaltung und die Freisetzung von Disauerstoff an einem vierkernigen Mangancluster (Mn<sub>4</sub>Ca-Cluster) (wasseroxidierender Komplex, WOC; oxygen evolving complex OEC) im aktiven Zentrum des Photosystems II (PSII) (s. Abb. 5.44 und zugehörigen Text).

### 3.13 Distickstoff-Metallkomplexe

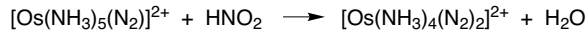
**Synthese.** Distickstoffkomplexe lassen sich durch direkte Synthese aus Metallsalzen unter reduzierenden Bedingungen erhalten,



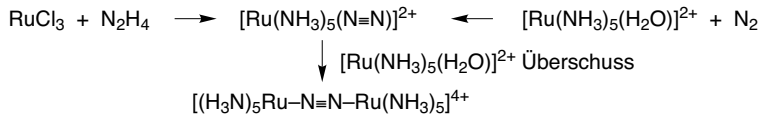
durch die Oxidation von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



oder von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  in der Koordinationssphäre eines Metallatoms.



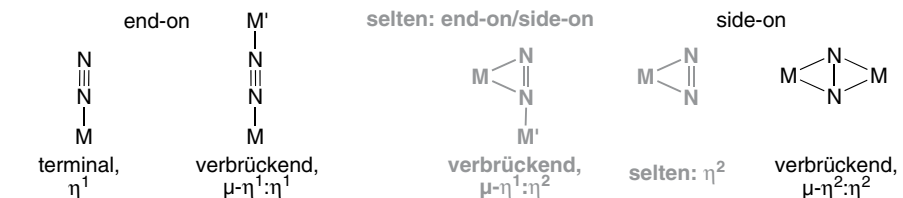
Die Darstellung der ersten  $\text{N}_2$ -Koordinationsverbindung gelang 1965 durch Umsetzung von  $\text{RuCl}_3$  mit Hydrazin in wässriger Lösung.



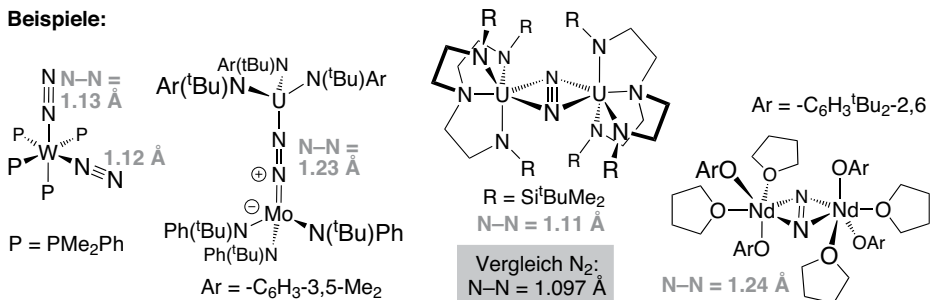
Die anfangs mit dieser Entdeckung verbundene fast euphorische Erwartung, dass mit der Metallkoordination der Stickstoff aktiviert werde und leicht zu reduzieren wäre, so dass man kurz vor einer energiesparenden Ammoniaksynthese stünde, hat sich bis heute erst ansatzweise erfüllt. Die Entdeckung führte jedoch zu einer regen Forschungstätigkeit, so dass heute einige hundert  $\text{N}_2$ -Komplexe bekannt sind.

**Koordination.** Distickstoff kann in einer  $\sigma$ -Koordination mit dem freien Elektronenpaar des Moleküls (end-on) an Metallatome koordinieren und zwar terminal oder verbrückend mit annähernd linearer  $\text{M}-\text{N} \equiv \text{N}(-\text{M})$ -Anordnung.

Die seitliche (side-on)  $\eta^2$ -Koordination an ein Metallatom über die  $\text{N}_2$ - $\pi$ -Bindung ist selten. Sie wurde für die Verbindung  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}](\text{N}_2)$  nachgewiesen. Häufiger ist eine verbrückende side-on-Koordination zwischen zwei Metallatomen ( $\mu-\eta^2:\eta^2$ ). Eine end-on/side-on Verknüpfung ist selten (Bsp. Tantalokomplex, s. u.).

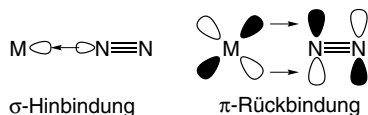


#### Beispiele:

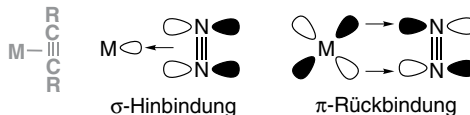


Die  $M-N_2$ -Bindung kann analog zur end-on-Metallanbindung einer terminalen CO-Gruppe (s. Abschn. 4.3.1.1) oder der side-on- $\pi$ -Koordination eines Alkins (s. Abschn. 4.3.4.2) als Kombination aus einer  $\sigma$ -Hinbindung und  $M(d) \rightarrow N_2(\pi^*)$ - $\pi$ -Rückbindungen angesehen werden.

Analogie zu  $M-C \equiv O$



Analogie zu

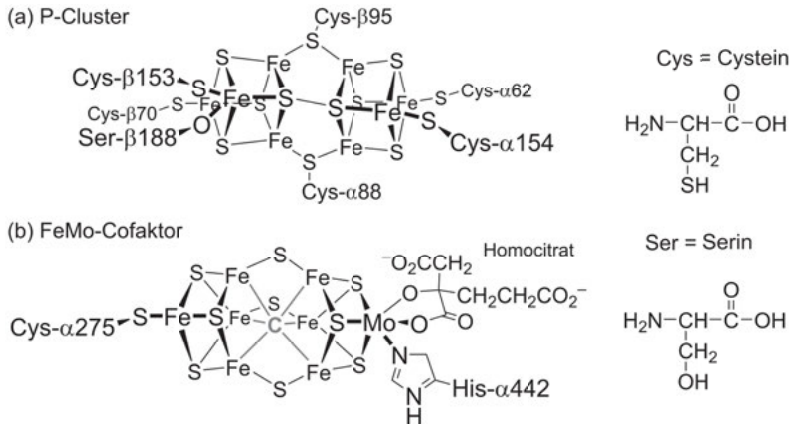


Das  $N_2$   $\sigma$ -Orbital liegt energetisch tiefer und das  $N_2$   $\pi^*$ -Orbital energetisch höher als die betreffenden Orbitale in den isoelektronischen CO- oder Alkinliganden, so dass bei  $N_2$  eine schlechtere Wechselwirkung mit den Metallorbitalen resultiert. Im Vergleich zu CO und  $RC \equiv CR$  ist  $N_2$  ein schwächerer  $\sigma$ -Donor und schlechterer  $\pi$ -Akzeptor (s. Abschn. 3.14).

Ähnlich dem CO-Liganden wird die  $N \equiv N$ -Bindungslänge von 1.097 Å im freien Molekül bei Koordination an ein Metallatom nur wenig auf etwa 1.12 Å verlängert. Erst eine zweifache side-on- oder end-on-Metallanbindung führt in der Regel zu einer deutlichen Verlängerung der  $N-N$ -Bindung und damit zu einer gewissen Aktivierung.

**Bedeutung.** Die Erforschung von Metall- $N_2$ -Komplexen hat die  $NH_3$ -Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren sowie durch  $N_2$ -Fixierung als technischen und biologisch-biochemischen Hintergrund. Beim **Haber-Bosch-Verfahren** wird aus  $N_2$  und  $H_2$  mit Hilfe eines Eisenkatalysators bei hoher Temperatur und hohem Druck Ammoniak erzeugt. Typische Temperaturen liegen zwischen 400–500 °C und Drücke zwischen 100–1000 bar. Unterschiede bei Anlagen bestehen hinsichtlich der Katalysatoren sowie der Erzeugung und Reinigung des Synthesegases. Als Katalysator wird metallisches  $\alpha$ -Eisen mit geringen Mengen oxidischer Materialien eingesetzt. Eine typische Zusammensetzung des Katalysator-Vorprodukts besteht aus  $Fe_3O_4$  (94.3% Masseanteil Magnetit, Ausgangsprodukt für  $\alpha$ -Eisen),  $K_2O$  (0.8%, aus  $K_2CO_3$ ; erhöht die Aktivität, senkt aber die Temperaturbeständigkeit),  $Al_2O_3$  (2.3%),  $SiO_2$  (0.4%) und  $CaO$  (1.7%, macht unempfindlich gegen Schwefel- und Chlorverbindungen). Die letzten drei Komponenten schützen vor Versinterung und erhöhen dadurch die Temperaturbeständigkeit des Katalysators. Die Reduktion des Magnetits ist von entscheidender Bedeutung für die Katalysatorqualität. Früher erfolgte die Reduktion im Druckreaktor der Ammoniak-Produktionsanlage, neuerdings führt man zum Teil eine Vorreduktion in separaten Anlagen durch. Die Eisenkatalysatoren sind pyrophor und reagieren äußerst empfindlich auf Katalysatorgifte. Diese verkleinern durch Chemisorption die aktive Oberfläche des Katalysators und senken so seine Aktivität. Katalysatorgifte sind O-, S-, P- und As-Verbindungen. Störend wirken auch Kohlenwasserstoffe sowie andere Inertgase wie Argon. Letztere behindern durch physikalische Adsorption die Diffusion von Stickstoff



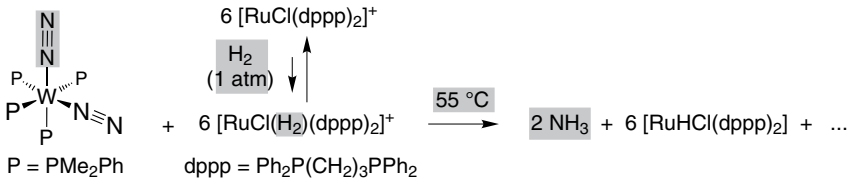


**Abb. 3.55:** Darstellung eines P-Clusters (a) und des FeMo-Cofactors (b) aus *Azotobacter vinelandii*. Die für die direkte Anbindung der Cluster an das Protein wichtigen Cystein-, Serin- und Histidin-gruppen sind angedeutet. Die Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\beta$  kennzeichnen die Proteinuntereinheiten. Eine Röntgenstrukturanalyse von *Azotobacter vinelandii* mit 1.16 Å Auflösung zeigte ein hexakoordiniertes Atom im  $\text{Fe}_6$ -Käfig des FeMo-Cofactors. Das interstitielle Atom wurde als  $\text{C}^{4-}$  identifiziert.

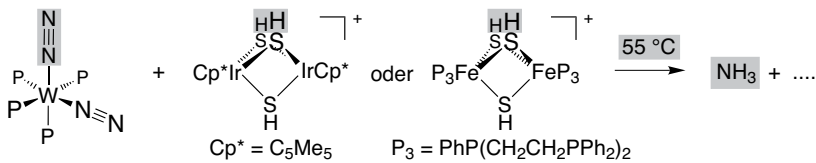
sich an der Schnittstelle zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten. Die FeMo-Cofaktoren sind innerhalb der  $\alpha$ -Untereinheiten lokalisiert. Die P-Cluster sind aus zwei  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cubaneneinheiten aufgebaut, die über zwei Cystein-Thiolatbrücken verbunden sind. Eine dritte Brücke kann durch eine S—S-Bindung oder durch ein gemeinsames S-Atom gebildet werden (Abb. 3.55). Die beiden etwa 70 Å voneinander entfernten FeMo-Cofaktoren stellen die aktiven Zentren des MoFe-Proteins dar, an denen die Bindung, Reduktion und Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Moleküls erfolgt. **Jeder Cofaktor besteht aus zwei Cubanfragmenten der Stöchiometrie  $\text{Fe}_4\text{S}_3$  und  $\text{MoFe}_3\text{S}_3$ , die über drei Sulfidbrücken verknüpft sind.** Das Molybdänatom sitzt am Ende dieses für ein Enzym ungewöhnlich großen und komplexen Clusters und ist über ein Hydroxid- und ein Carboxylat-Sauerstoffatom an Homocitrat koordiniert. Eisen-Schwefel-Cluster, hauptsächlich als  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  und  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ , finden sich in allen Formen des Lebens. Sie können oxidiert und reduziert, in Proteine inseriert oder daraus entfernt werden und die Proteinstruktur beeinflussen. Neben ihrer vorwiegenden Elektronentransferfunktion dienen sie als katalytische Zentren und Sensoren für Eisen und Sauerstoff (s. Kap. 5).

Für den Mechanismus der biologischen Stickstoffaktivierung nimmt man eine  $\text{N}_2$ -Bindung an den FeMo-Cofaktor des MoFe-Proteins an. Es erfolgt eine Elektronenübertragung zum Metall- $\text{N}_2$ -Komplex, der die Protonierung von  $\text{N}_2$  erleichtert und schließlich zur Reduktion zu  $\text{NH}_3$  führt. ATP ist die Energiequelle oder besser der Energieüberträger von der ursprünglichen Quelle, der Oxidation von Zucker zu  $\text{CO}_2$ . Der natürliche Prozess ist auf seine Weise auch sehr energieintensiv: Für die Umwandlung von 14 g  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  muss 1 kg Glucose oxidiert werden.

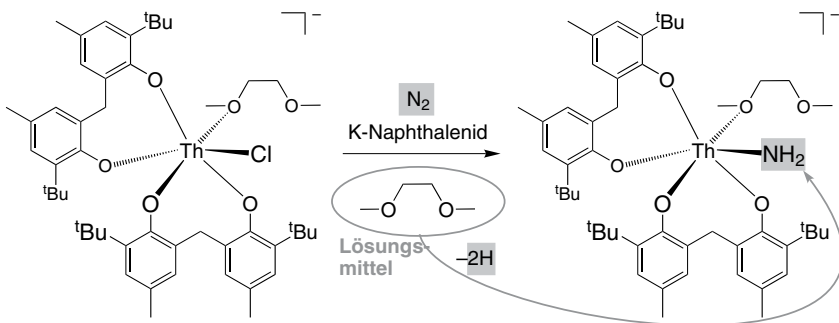
Mit Metall—N<sub>2</sub>-Komplexen gelingt mittlerweile unter milden Bedingungen eine stöchiometrische NH<sub>3</sub>-Synthese. Es können Teilschritte der N<sub>2</sub>-Reduktion nachvollzogen werden. Durch das Zusammenwirken von [RuCl(dppp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zur Aktivierung von H<sub>2</sub> (durch Bildung des H<sub>2</sub>-Addukts) und cis-[W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] wird unter milden Bedingungen NH<sub>3</sub> in 45%-Ausbeute erhalten.



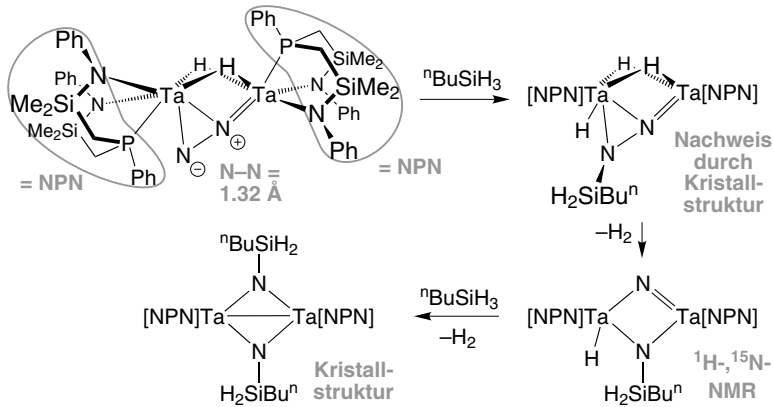
Auch als Hydrosulfidoligand gebundener Wasserstoff kann zur Protonierung von koordiniertem N<sub>2</sub> in cis-[W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] verwendet werden. Mit den Hydrosulfido-verbrückten Komplexen [Cp\*Ir(μ-SH)<sub>3</sub>IrCp\*]<sup>+</sup> oder [P<sub>3</sub>Fe(μ-SH)<sub>3</sub>FeP<sub>3</sub>]<sup>+</sup> wurde in 78% oder 38% Ausbeute NH<sub>3</sub> erhalten.



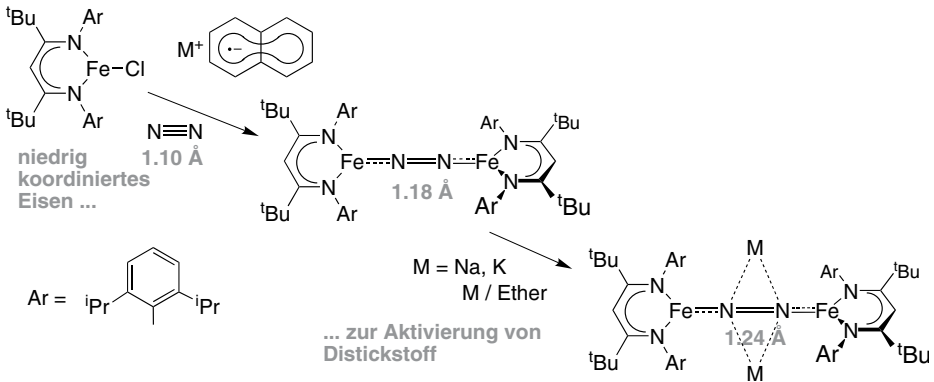
Die Reduktion des Thorium(IV)-Komplexes mit Kalium-Naphthalenid, KC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> führt zu einer niedervalenteren Zwischenstufe, die N<sub>2</sub> in Amid überführt, das sich als Ligand im Produktkomplex wiederfindet.



Die lange N—N-Bindung in der zweikernigen Tantalverbindung ([NPN]Ta)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub> (μ-η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>-N<sub>2</sub>) mit einer ungewöhnlichen end-on/side-on-Verbrückung wird durch Hydrosilylierung vollständig gespalten. Die Reduktion der N<sub>2</sub>-Gruppe zu den Silylimiden wird von der Oxidation der Hydridliganden zu H<sub>2</sub> begleitet (vgl. H<sub>2</sub>-Entwicklung bei Nitrogenasereaktion).

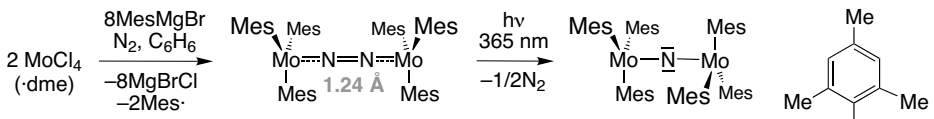


In Anlehnung an die Struktur des FeMo-Cofaktors in *Azotobacter vinelandii* wurde eine niedrig koordinierte Eisenverbindung erfolgreich für die Anbindung von  $\text{N}_2$  benutzt. Die Reduktion der dreifach koordinierten Fe-Verbindung mit Naphthalenid unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre führt zu einem Dimetall-Distickstoff-Komplex mit verbrückender, zweifacher end-on-Koordination. Dieser konnte mit Natrium- oder Kaliummetall unter Aufweitung der N—N-Bindung nochmals reduziert werden.

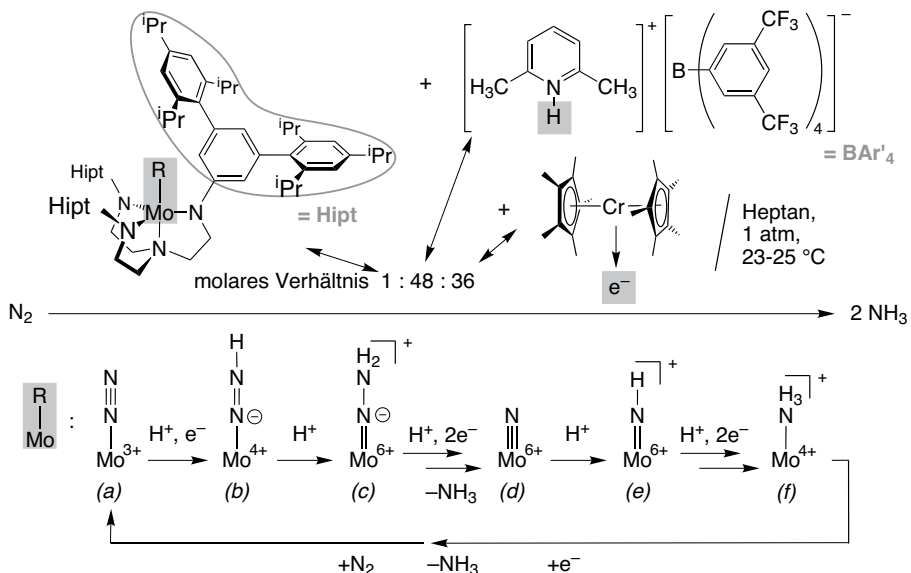


Aus einer zweifachen end-on-Koordination heraus kann die Spaltung der N—N-Bindung zu Metall-Nitrido-Komplexen gelingen. Bei der reduktiven Arylierung von  $\text{MoCl}_4$  mit  $\text{MesMgBr}$  ( $\text{Mes}$  = Mesityl) unter Stickstoff wird zunächst der Distickstoffkomplex erhalten. Durch UV-Bestrahlung wird darin die N—N-Bindung photochemisch gespalten und über einen noch nicht ganz geklärten Mechanismus der Dimolybdän-Nitrido-Komplex gebildet.

Photochemisch induzierte  $\text{N}_2$ -Spaltung

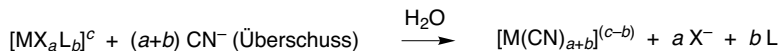


Die katalytische  $N_2$ -Reduktion zu  $NH_3$  (~ 4 Zyklen) gelang mit einem Molybdänkatalysator, mit (2,6-Lutidinium) $BAR'_4$  als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Elektronenlieferant (Reduktionsmittel). Neben dem Distickstoffkomplex (a) wurden als Zwischenstufen des vorgeschlagenen katalytischen Zyklus der Diiminidokomplex (b), der iso-Diiminokomplex (c), der Nitridokomplex (d), der Imidokomplex (e) und der Amminokomplex (f) isoliert. Die kationischen Komplexe (c), (e) und (f) wurden als Tetraarylborat-,  $BAR'_4$ -Salze erhalten. Sowohl mit dem Distickstoffkomplex (a) als auch mit den Zwischenstufen (b), (d) und (f) wurde der Katalysezyklus gestartet und führte zu sehr ähnlichen Ausbeuten (ca. 66%) nach im Mittel vier Durchläufen.



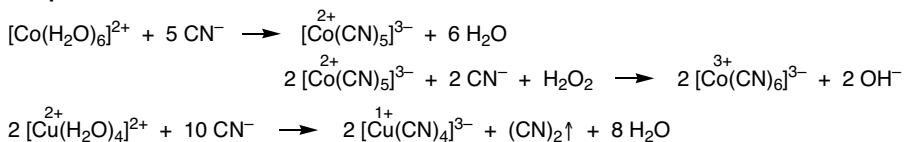
### 3.14 Cyanido-Metallkomplexe

**Synthese.** Cyanidokomplexe werden am häufigsten durch Zugabe von überschüssigem Cyanid (z. B. als NaCN oder KCN) zu einem Metallkomplex in wässriger Lösung synthetisiert. In vielen Fällen erfolgt eine vollständige Ligandensubstitution durch  $CN^-$ .

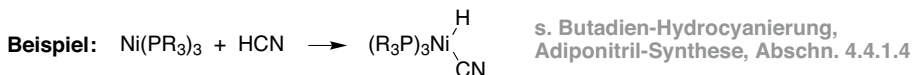


Oxidations- oder Reduktionsmittel können die  $CN^-$ -Substitutionsreaktion zwecks Änderung der Metall-Oxidationszahl begleiten. Cyanid kann auch selbst als Reduktionsmittel dienen. Es wird leicht zu Dicyan,  $(CN)_2$  oder Cyanat,  $CNO^-$  oxidiert.



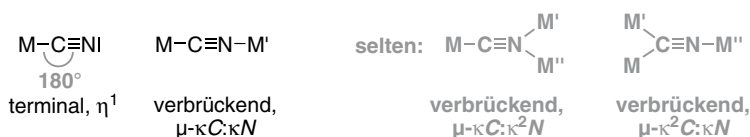
**Beispiele:**

Eine oxidative Addition von HCN oder Inter-Halogen-Pseudohalogen-Verbindungen XCN führt ebenfalls zu Cyanido-Metallkomplexen.



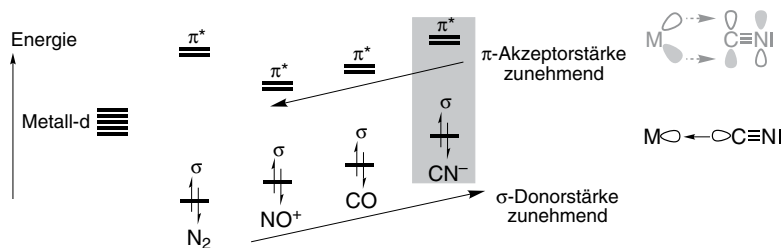
Cyanid bildet mit vielen Metallen homoleptische und thermodynamisch sehr stabile Cyanidometallatkomplexe (s. Abschn. 3.10.1). Mit dem kleinen Liganden werden in zahlreichen Fällen koordinativ gesättigte und bis zu 18-Elektronenkomplexe erhalten. Dabei kann ein weiter Bereich von Oxidationsstufen am Metallatom stabilisiert werden. Beispiele sind die tetraedrischen  $d^{10}$ -Komplexe  $[\text{M(CN)}_4]^{2-}$  (mit  $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ ), die analogen quadratisch-planaren  $d^8$ -Komplexe (mit  $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$ ), die oktaedrischen Komplexe  $[\text{M(CN)}_6]^{c-}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ), und die achtfach koordinierten Verbindungen  $[\text{M(CN)}_8]^{4-/5-}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (s. Abschn. 3.7).

**Koordination.** Der Cyanidligand kann terminal und verbrückend an Metallatome koordinieren. Für den terminalen Liganden wurden bis jetzt keine signifikanten Abweichungen von einer linearen  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Anordnung gefunden. Die weitgehend lineare  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}'$ -Brücke ist die häufigste Brückengeometrie. Andere Verbrückungen sind sehr selten.



Das Cyanidion bindet terminal ausschließlich über das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom an Metallatome. Cyanid bildet sehr starke  $\sigma$ -Donorbindungen mit Metallionen. Die Metall—CN-Bindung ist eine der thermodynamisch stabilsten Metall—Ligand-Bindungen. Cyanidverbindungen gehören mit zu den stabilsten bekannten Übergangsmetallkomplexen (s. Abschn. 3.10). Über seine guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften kann der Cyanidoligand Metallatome in formal hohen Oxidationsstufen stabilisieren. Das Cyanidion  $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$  ist isoelektronisch zu  $[\text{N}\equiv\text{N}]$ ,  $[\text{C}\equiv\text{O}]$  und  $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$ . Die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von  $\text{CN}^-$  sind aufgrund von Abstoßungseffekten durch seine negative Ladung bedeutend geringer als die von CO oder  $\text{NO}^+$  (s. auch Abschn. 4.3.1.1. u. 4). Anders als die Nitrosyl- und Carbonylliganden sind

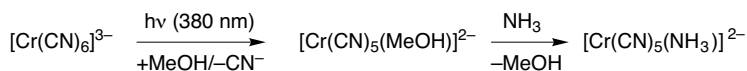
die Cyanidionen häufig ohne wesentliche  $d \rightarrow \pi^*$ -Rückbindungsanteile gebunden. Das Cyanidion ist ein hervorragender und oft nahezu reiner  $\sigma$ -Donorligand. Die besseren  $\sigma$ -Donor- und schlechteren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von  $\text{CN}^-$  gegenüber  $\text{CO}$  und  $\text{NO}^+$  sind auf die durch die negative Ladung höhere Energie der  $\sigma$ - und  $\pi^*$ -Orbitale zurückzuführen. Das  $\text{CN}^-$ - $\sigma$ -Orbital kann mit den energetisch näher liegenden Metall-d-Orbitalen besser überlappen. Die Wechselwirkung der hochliegenden  $\text{CN}^-$ - $\pi^*$ -Akzeptorniveaus mit den Metall-d-Orbitalen ist weniger effektiv.



Die hervorragenden  $\sigma$ -Donoreigenschaften bei nicht relevanten  $\pi$ -Donororbitalen machen  $\text{CN}^-$  (anders als z. B. die Halogenide) zu einem starken Liganden in der spektrochemischen Reihe (s. Abschn. 3.9.8). **Oktaedrische Cyanidometallatkomplexe weisen ausschließlich low-spin-Zustände auf.** Der quadratisch-planare  $d^7$ -Komplex  $[\text{Co}^{2+}(\text{CN})_4]^{2-}$  hat eine für diese Koordinationsgeometrie und Elektronenkonfiguration seltene low-spin-Anordnung, was ein Beleg für das starke Ligandenfeld von  $\text{CN}^-$  ist. Im tetraedrischen  $[\text{Mn}^{2+}(\text{CN})_4]^{2-}$ - $d^5$ -Komplex liegt wegen der gegenüber dem Oktaeder geringeren Kristallfeldaufspaltung beim Tetraeder (Abschn. 3.9.2) aber noch ein high-spin-Grundzustand vor.

Die guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften und die starke Metall-Ligand- $\sigma$ -Bindung bedingen auch den starken nephelauxetischen Effekt des Cyanidions, gleichbedeutend mit einem hohen Kovalenzanteil in der  $\text{M}-\text{CN}$ -Bindung (s. Abschn. 3.9.7), und den starken trans-Effekt (s. Abschn. 3.11.1).

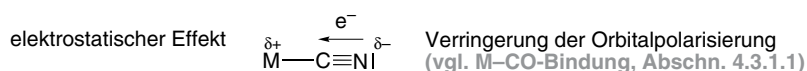
Aufgrund der guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften von  $\text{CN}^-$  und der starken Metall-CN-Bindung können nur wenige andere Liganden einen Cyanidoliganden direkt substituieren. Neben der Zersetzung durch starke Säuren gelingt eine direkte Substitution nur mit starken  $\pi$ -Akzeptorliganden wie  $\text{CO}$  und  $\text{NO}^+$  oder mit aromatischen Chelatliganden, wie 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin. Für viele Substitutionsreaktionen in Cyanido-Metallkomplexen benötigt man daher eine photochemisch induzierte Dissoziation eines oder mehrerer Cyanidoliganden (s. auch lichtinduzierte Liganden-Substitutionen in Abschn. 3.11.1).



(vgl. analoge intermediäre Einführung eines labilen Solvensmoleküls bei Carbonylkomplexen)

Ein niedriger pH-Wert (saures Medium) befördert die Cyanido-Substitution, da Protonierung die M—CN-Bindung schwächt und das Komplexbildungsgleichgewicht auf die Seite von HCN und M verschiebt (s. Abschn. 3.10.2). Im Komplex *trans*-[Cr(CN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> begünstigt zusätzlich der *trans*-Effekt der Cyanidoliganden die Substitution bei Protonierung, so dass die Bildung von *trans*-[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> ca. 1000mal schneller abläuft als die von *cis*-[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>.

Die Metallanbindung von CN<sup>-</sup> lässt sich mit der Schwingungsspektroskopie gut untersuchen. Die Streckschwingung von freiem Cyanid in wässriger Lösung liegt bei 2080 cm<sup>-1</sup> (C—N-Bindungslänge 1.16 Å). Terminale Cyanidokomplexe zeigen scharfe und intensive CN-Valenzschwingungen zwischen 2000 und 2200 cm<sup>-1</sup>. Die Erhöhung der Schwingungsfrequenz und damit die Stärkung der C—N-Bindung bei Komplexierung geht mit der fast ausschließlichen  $\sigma$ -Donor- und nur geringfügigen  $\pi$ -Akzeptorfunktion konform. Die positive Ladung eines Metallatoms am Kohlenstoffatom übt einen elektrostatischen Effekt auf den Cyanidoliganden aus. Durch Anziehung der Elektronendichte vom Stickstoff- zum Kohlenstoffatom wird die Polarisierung der C—N-bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale zum elektronegativeren Stickstoff-Ende verringert. Damit wird die Kovalenz der C—N-Bindung vergrößert, die Bindung gestärkt und die Schwingungsfrequenz erhöht.



Eine merkliche  $\pi$ -Rückbindung aus besetzten d-Orbitalen am Metallatom in die leeren  $\pi^*$ -Niveaus am Cyanidoliganden würde hingegen die C—N-Bindung schwächen und die Schwingungsfrequenz erniedrigen, wie es in der Regel beim Kohlenmonoxidliganden beobachtet wird (s. Abschn. 4.3.1.1). Vergleichende Studien an [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> und [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> zeigen, dass bei Metallatomen in niedriger Oxidationsstufe kleine Rückbindungsanteile vorliegen können.

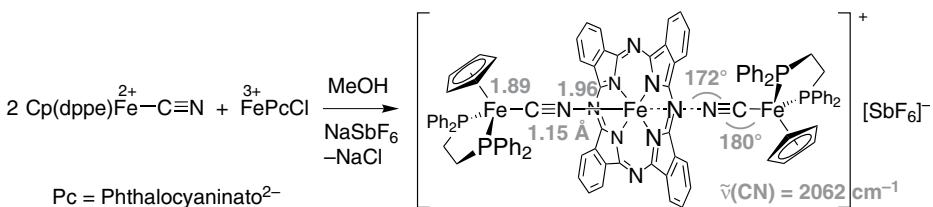
	[Fe <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	[Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
Fe—C [Å]	1.90	1.93
$\tilde{\nu}$ (C≡N) [cm <sup>-1</sup> ]	2098	2135

Die Verkürzung der Fe—C-Bindung und niedrigere CN-Schwingungsfrequenz bei Fe<sup>2+</sup> im Vergleich zu Fe<sup>3+</sup> wird als Argument für eine größere Rolle der  $\pi$ -Rückbindung in der niedrigeren Oxidationsstufe beim Eisenatom gesehen.

Die Veränderung der C—N-Schwingungsfrequenz bei Verbrückung ist etwas komplizierter. Die zusätzliche Koordination des Stickstoffatoms an eine Lewis-Säure in einer reinen  $\sigma$ -Donorbindung führt zu einer Erhöhung von  $\tilde{\nu}$ (C≡N): Vergleiche K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] mit 2130 cm<sup>-1</sup> und K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] · 4BF<sub>3</sub> mit Ni—C≡N—BF<sub>3</sub>-Brücke und

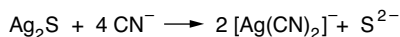
2250  $\text{cm}^{-1}$ . Der Effekt wird am besten über eine Kopplung der Schwingungen erklärt. Auch mit Metallatomen als Lewis-Säuren erhöht sich häufig die Schwingungsfrequenz (s. u.). In *Einzelfällen* kann es über die M—N-Bindung aber zu einer stärkeren  $\pi$ -Rückbindung kommen, so dass die C—N-Schwingungsfrequenz unter den Wert für die terminale Streckschwingung sinken kann (s. u.).

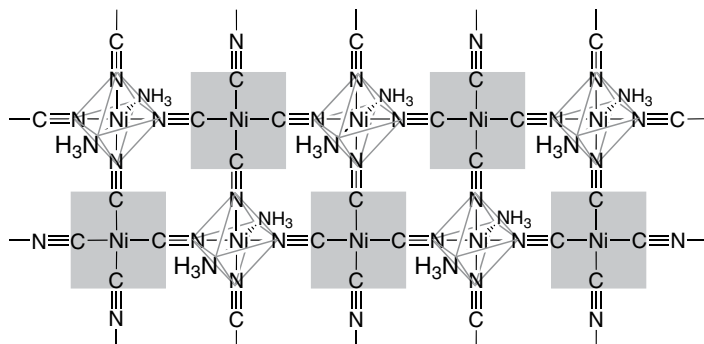
**Cyanid ist ein potentiell ambidenter Ligand.** Eine Anbindung M—N $\equiv$ C wird als Isocyanido bezeichnet (s. Abschn. 3.3). Terminales Cyanid ist aber (fast) immer Kohlenstoff-gebunden, und normalerweise bleibt die ursprüngliche M—CN-Bindung bei einer Verbrückung intakt.



Beispiel für eine Isomerisierung ist die Verbindung  $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , die als grünes Isomer mit  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Cr}^{\text{III}}$ -Brücken [ $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N}) = 2092 \text{ cm}^{-1}$ ] und als rotes Isomer mit  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$ -Einheiten [ $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N}) = 2168, 2114 \text{ cm}^{-1}$ ] vorliegt (Bindungsisomerie, Abschn. 3.8). Für die Festlegung der Cyanidbrücken zwischen unterschiedlichen Metallatomen eignet sich die Röntgenbeugung in einer Kristallstrukturuntersuchung nicht. Grund sind die ähnlichen Elektronendichten und damit die nur leicht unterschiedlichen Streufaktoren für die benachbarten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Die M—C- und M—N-Bindungsabstände bei verbrückenden Cyanidoliganden sind ebenfalls ähnlich. Unterscheidungskriterien liefern die Neutronenbeugung oder IR-spektroskopische Untersuchungen.

**Bedeutung.** Im Unterschied zu salzartigen Cyaniden wie KCN oder  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  ist bei den komplexen Cyaniden die Giftigkeit stark herabgesetzt. Die Cyanidionen können häufig erst nach Zerstörung des Komplexes als Ion nachgewiesen werden. Natrium-, Kalium- und Calciumhexacyanidoferrat(II) sind als Antibackmittelzusatz (gegen Verklumpen) bis zu 20 mg/kg für Kochsalmis zugelassen (E535, E536 und E538). Außerdem wird  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  bei der Blauschönung als Teil des Klär- und Stabilisierungsverfahrens (Weinschönung) in der Weinherstellung verwendet. Bei der Blauschönung werden Metallionen, z. B. Eisen, Zink und Kupfer, die zu Nachtrübungen im Wein führen können, durch den Zusatz des gelben Blutlaugensalzes gefällt. Der Name Blauschönung ist auf die Blaufärbung des Niederschlags durch das gefällte Eisen (Berliner Blau) zurückzuführen. Anwendung finden Cyanidokomplexe ferner bei der Gewinnung der Edelmetalle Gold und Silber durch Extraktion mit Alkalicyaniden und Solubilisierung als Cyanidometallate (Cyanidlaugerei).



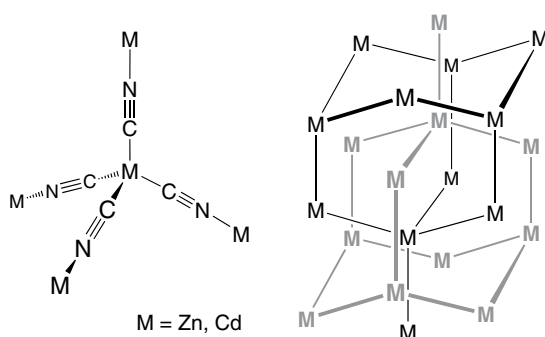


**Abb. 3.56:** Teil des zweidimensionalen Cyanido-Metall-Netzwerks, das alternierend aus quadratisch-planaren  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4$ -Einheiten und oktaedrischen  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NC})_4(\text{NH}_3)_2$ -Gruppen aufgebaut ist. Gastmoleküle sind nicht gezeigt. Für Nickel in der oktaedrischen Position kann auch Cadmium eingesetzt werden. Werden anstelle der  $\text{NH}_3$ -Gruppen verbrückende Aminliganden, z. B. 4,4'-Bipyridin eingesetzt, kommt es zu einer vertikalen Verknüpfung der zweidimensionalen Schichten.

Über die Anwendung von Berliner Blau,  $\{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\}_\infty$  als Antidot bei Vergiftungen durch Thallium und radioaktives Caesium, s. Abschn. 3.16.

Ein Großteil des Interesses an Cyanido-Metallverbindungen gilt ein-, zwei- und dreidimensionalen koordinationspolymeren Strukturen. Die Hofmann'schen Clathrate sind Wirt-Gast-Komplexe auf der Basis hauptsächlich zweidimensionaler Gitternetzwerkstrukturen aufgebaut durch Cyanidoverbrückung zwischen Metallatomen (Abb. 3.56). Als Gäste können organische Moleküle, insbesondere Aromaten, eingelagert und zum Teil auch reversibel adsorbiert werden.

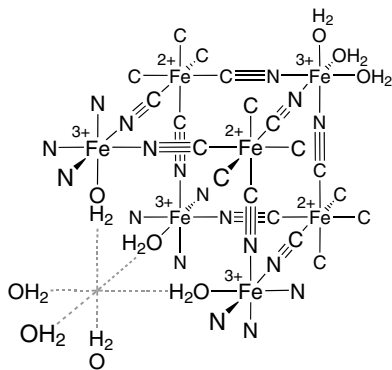
Mit tetraedrisch koordinierten Metallatomen, z. B. in  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  oder  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , werden Adamantan-artige, dreidimensionale Gitterstrukturen erhalten, die sich auch gegenseitig durchdringen können (Abb. 3.57).



**Abb. 3.57:** Strukturprinzip in  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  und  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ . Links ist die tetraedrische Baueinheit und rechts sind zwei unabhängige sich durchdringende Diamant-artige Gitter gezeigt. Die Verbindungsstriche zwischen den Metallatomen stehen jeweils für eine Cyanidbrücke.

Weiterhin kann Cyanid als Brückenligand in gemischtvalenten Verbindungen und zwischen Metallatomen mit ungepaarten Elektronen fungieren. **Zwei- und dreidimensionale koordinationspolymere Cyanido-Metall-Verbindungen mit gemischtvalenten Metallatomen zeigen bei relativ hohen Temperaturen ferro- und ferrimagnetische Ordnungsphänomene** (Magnetismus, s. Abschn. 2.7) (s. Abschn. 3.20, molekulare Magnete). Bedeutung kommt hier den komplexen Cyaniden aus der Berliner-Blau-Familie mit dem allgemeinen Formeltyp  $(M^I)A^{II}\cdot[B^{III}(CN)_n]$  zu. Das  $[B^{III}(CN)_n]^{(3-/-4-)}$ -Ion wirkt als mehrzähliger, verbrückender Komplexligand gegenüber den  $A^{II}$ -Kationen und bildet mit diesen eine starre dreidimensionale Struktur in der zwei magnetische Zentren alternieren. Das  $CN^-$ -Ion kann als einfacher magnetischer Mediator zwischen Metallionen gesehen werden. Beispiele für polymere Cyanido-Metallverbindungen mit höheren kritischen Temperaturen ( $T_c$ ) für eine ferromagnetische Ordnung sind  $Mn^{II}_2(H_2O)_5[Mo^{III}(CN)_7] \cdot n H_2O$  ( $T_c = 51$  K),  $K_2Mn^{II}_3(H_2O)_6[Mo^{III}(CN)_7]_2 \cdot n H_2O$  ( $T_c = 39$  bis  $72$  K),  $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2 H_2O$  ( $T_c = 103$  K), gemischtvalente Cr(II)-Cr(III)-Cyanide  $[Cr_{2,12}(CN)_6]$  ( $T_c = 270$  K) und  $[Cr_5(CN)_{12}] \cdot 10 H_2O$  ( $T_c = 240$  K).

**Berliner Blau,  $\{Fe_4[Fe(CN)_6]_3\}_\infty$  ist ein dreidimensionales, gemischtvalentes Koordinationspolymer.** Es kristallisiert in einem kubischen Gitter. Cyanid verbrückt zwischen oktaedrisch koordinierten Eisenatomen.  **$Fe^{2+}$  wird vom C-Atom,  $Fe^{3+}$  vom N-Atom des Brückenliganden koordiniert.** Für das 4:3-Verhältnis der  $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ -Atome bleibt ein Viertel der Gitterplätze der  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Gruppen unbesetzt. Die derart frei gewordenen Koordinationsstellen an  $Fe^{3+}$  sind mit  $H_2O$ -Liganden besetzt.

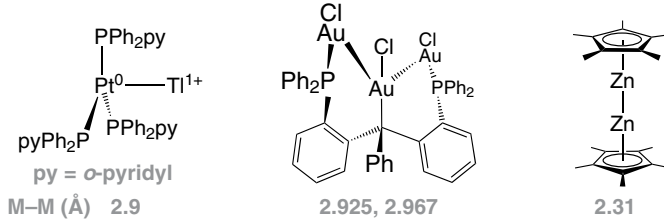


### 3.15 Metall—Metall-Bindungen und Metallcluster

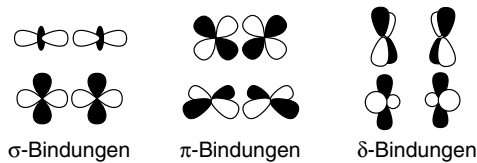
Eine **direkte** oder **nicht durch Liganden unterstützte Metall—Metall-Bindung** besitzt keine Brückenliganden. Klassische Beispiele sind Hg—Hg-Bindungen im

[Hg—Hg]<sup>2+</sup>-Kation und in Cl—Hg—Hg—Cl (Kalomel) oder M—M-Bindungen in einigen Metallcarbonylkomplexen wie (OC)<sub>5</sub>Mn—Mn(CO)<sub>5</sub> und Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> (s. Abschn. 4.3.1.1). In diesen Beispielen kann die M—M-Bindung näherungsweise als 2-Zentren/2-Elektronen- $\sigma$ -Bindung beschrieben werden.

Beispiele für direkte Metall-Metall-Einfachbindungen (s. auch Abschn. 4.2.6.3)

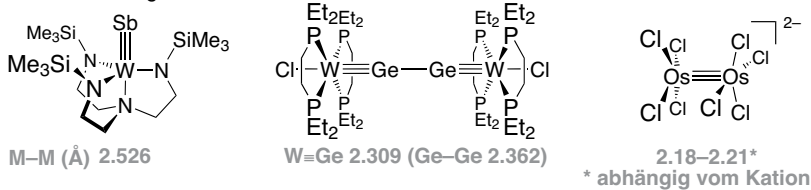


Eine Metall—Metall- $\sigma$ -Bindung kann durch  $\pi$ - und  $\delta$ -Überlappungen der d-Orbitale zu einer Mehrfachbindung erweitert werden.

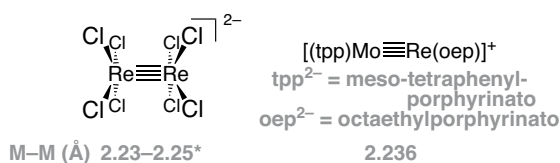


Beispiele für nicht durch Liganden unterstützte Metall—Metall-Mehrfachbindungen sind (s. auch Abschn. 4.2.6.3):

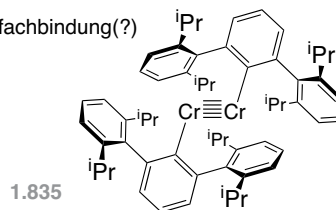
Dreifachbindungen



Vierfachbindungen

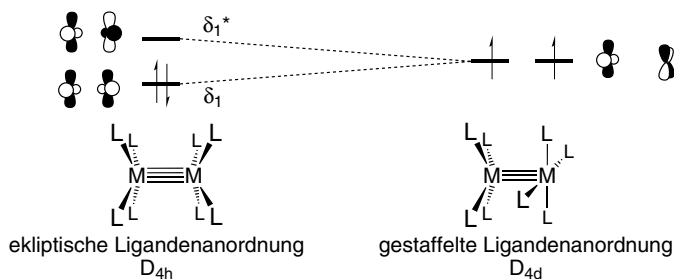


Fünffachbindung(?)



Zur theoretischen Deutung der Dreifachbindung in  $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  und der Vierfachbindung in  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  kann der Fragmentorbitalsatz für das  $C_{4v}$ -symmetrische  $\text{ML}_5$ -Fragment aus Abb. 3.33 verwendet werden. Für die gestaffelte Konformation in  $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  ( $D_{4d}$ -Symmetrie) ergibt sich anhand des Wechselwirkungsdiagramms in Abb. 3.58 aus der Kombination der beiden  $d^5\text{-Os}^{3+}$ -Fragmente die Elektronenkonfiguration  $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ , d. h. es bestehen zwischen den Metallatomen eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen.

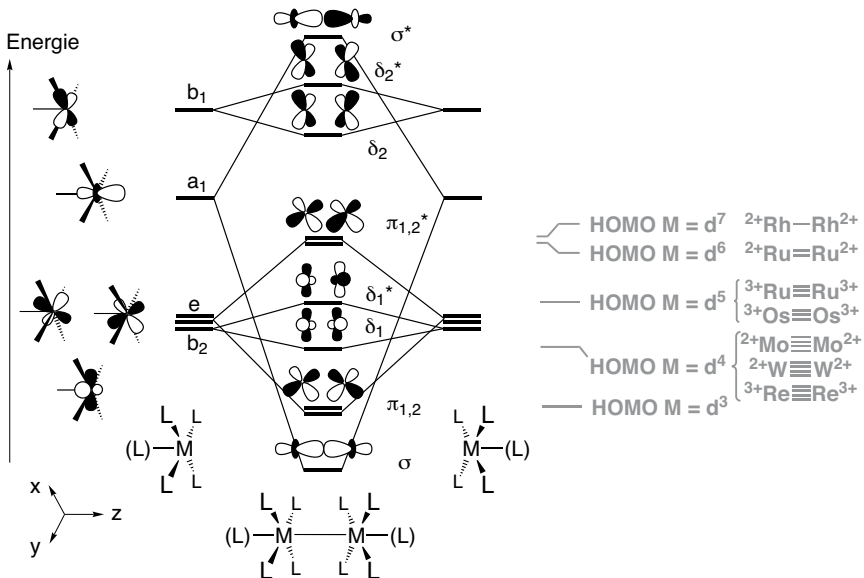
Die Bindungsordnung von vier im Octachlorido-dirhenat(III)-Anion  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  resultiert aus der ekliptischen Kombination zweier  $d^4\text{-Re}^{3+}$ -Fragmente zu einem zweikernigen Metallkomplex mit der d-Elektronenkonfiguration  $\sigma^2\pi^4\delta^2$ . Im UV-Photoelektronenspektrum (157 nm Anregung) werden für  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  drei aufgelöste Ionisierungen bei niedrigen Bindungsenergien (1.16, 2.32 und 2.96 eV) beobachtet, die den  $\delta$ -,  $\pi$ - und  $\sigma$ -M—M-Orbitalen zugeordnet werden (M—Cl- und Cl-Orbitale folgen ab 3.63 eV). Für die  $\delta$ -Wechselwirkung des  $xy$ - oder des  $x^2-y^2$ -Orbitals, die zu einer sehr kleinen, aber vorhandenen Aufspaltung in bindende und antibindende  $\delta_1/\delta_1^*$  oder  $\delta_2/\delta_2^*$ -Molekülorbitale führt, ist die ekliptische Ligandenkonformation wichtig. In einer gestaffelten,  $D_{4d}$ -symmetrischen Anordnung wäre aus Symmetriegründen keine Überlappung der  $\delta$ -Orbitale möglich. Dort hätte man jeweils zwei entartete, nichtbindende d-Niveaus. Im Fall von acht Elektronen für die  $M_2L_8$ -Einheit wären die  $\delta_1/\delta_1^*$ -Molekülorbitale dann nach der Hund'schen Regel einzeln besetzt. Beim Rheniumkomplex findet man eine ekliptische Konformation der Liganden mit  $D_{4h}$ -Symmetrie. Diese Beobachtung wird als Indiz für das Vorliegen einer Vierfachbindung in diesem klassischen Beispiel gewertet.



Eine Fünffachbindung im dimeren Chrom-terphenyl-Komplex kann aus der Überlappung der fünf d-Orbitale zu einer  $z^2-z^2$ - $\sigma$ -Bindung, zwei  $xz-xz$ - und  $yz-yz$ - $\pi$ - und zwei  $xy-xy$ - und  $(x^2-y^2)-(x^2-y^2)$ - $\delta$ -Bindungen resultieren (Bindung entlang der  $z$ -Achse). Die fünf bindenden Molekülorbitale sind vollständig mit den 10 Elektronen der beiden  $d^5\text{-Cr}^{1+}$ -Teilchen gefüllt. Die Cr-Ligand-Bindung würde dann hauptsächlich von den Cr-s- und p-Orbitalen gebildet.

Eine **indirekte** oder **durch Liganden unterstützte Metall—Metall-Bindung** besitzt Brückenliganden. Der Metall—Metall-Abstand in solchen Verbindungen kann





**Abb. 3.58:** Orbitalwechselwirkung des d-Blocks zweier flächenverknüpfter  $ML_5$ - oder  $ML_4$ -Fragmente in der ekliptischen Anordnung. Das  $\sigma$ -Orbital kann je nach Ligandenfeld, der Art der axialen Liganden und dem Metall—Metall-Abstand auch oberhalb des  $\pi$ -Niveaus liegen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeweils eine Kombination der beiden  $\pi$ -Orbitale gezeichnet. Eine Einmischung der leeren s- und p-Orbitale bleibt der Einfachheit halber unberücksichtigt. **Für die Bindungsordnung ist die  $d^x$ -Valenzelektronenzahl (Oxidationszahl) des Metallatoms entscheidend.**

$[Os_2Cl_8]^{2-}$ : Zwei  $d^5$ - $Os^{3+}L_4$ -Fragmente; Besetzung der Orbitale von  $\sigma$  bis  $\delta_1^*$  mit 10 Elektronen; obwohl hier eine gestaffelte Konformation vorliegt, kann das Wechselwirkungsdiagramm verwendet werden, denn die gleichzeitige Besetzung der bindenden und antibindenden Komponente der  $\delta$ -Überlappung oder richtiger von zwei entarteten  $\delta$ -Niveaus führt ohnehin zu keinem Bindungsbeitrag.

$[Re_2Cl_8]^{2-}$ : Zwei  $d^4$ - $Re^{3+}L_4$ -Fragmente; Besetzung der Orbitale von  $\sigma$  bis  $\delta_1$  mit 8 Elektronen.

$[Rh_2(\mu-O_2CMe)_4(H_2O)_2]$ : Zwei  $d^7$ - $Rh^{2+}L_4(L)$ -Fragmente; Besetzung von  $\sigma$  bis  $\pi_{1,2}^*$ ; Metall—Metall- $\sigma$ -Einfachbindung zwischen den  $a_1(z^2)$ -Orbitalen.

$[Ru_2(\mu-O_2CMe)_4(H_2O)_2]$ : Zwei  $d^6$ - $Ru^{2+}L_4(L)$ -Fragmente; Besetzung von  $\sigma$  bis  $\pi_1^*$ ; Doppelbindung.

$[Ru_2(\mu-O_2CMe)_4(O_2CMe)_2]$ : Zwei  $d^5$ - $Ru^{3+}L_4(L)$ -Fragmente; Besetzung von  $\sigma$  bis  $\delta_1^*$ ; Dreifachbindung.

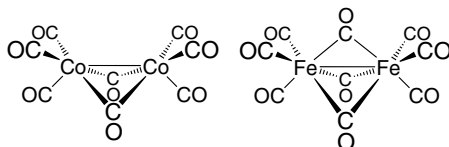
$[Mo_2(\mu-O_2CR)_4(thf)_2]$ : Zwei  $d^4$ - $Mo^{2+}L_4(L)$ -Fragmente; Besetzung von  $\sigma$  bis  $\delta_1$ ; Vierfachbindung.

$[W_2(hpp)_4]$ : Zwei  $d^4$ - $W^{2+}L_4$ -Fragmente; Besetzung von  $\sigma$  bis  $\delta_1$ ; Vierfachbindung.

sich einfach aus den geometrischen Zwängen der Ligandenbrücken ergeben und muss nicht mit einer bindenden Metall—Metall-Wechselwirkung einhergehen (s. u.). In der Konsequenz hat man für eine substantielle Metall—Metall-Bindung bei Liganden-Verbrückung nur indirekte Hinweise aus den magnetischen Eigenschaften der Verbindung in Kombination mit dem Metall—Metall-Abstand.

Beispiele für indirekte, Liganden-überbrückte Metall-Metall-Bindungen (s. auch Abschn. 4.2.6.3)

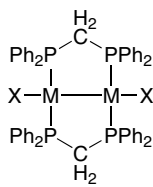
Einfachbindungen



u.a. Metallcarbonylkomplexe, s. Abschn. 4.3.1.1

M–M (Å) 2.54

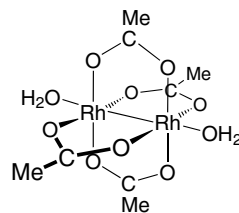
2.523



M	X
Pd	Br
Pt	Cl

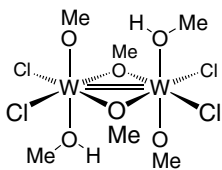
2.669

2.652

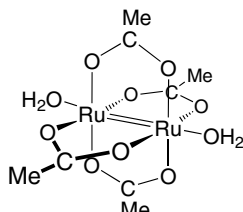


2.385

Doppelbindungen

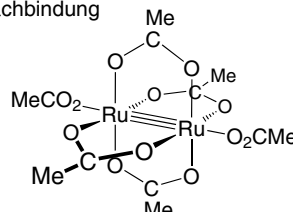


M–M (Å) 2.481



2.262

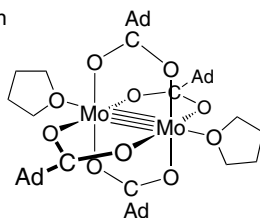
Dreifachbindung



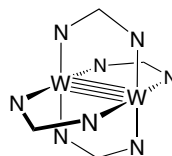
2.265

Vierfachbindungen

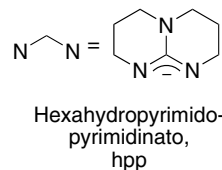
Ad =  
Adamantyl



M–M (Å) 2.087

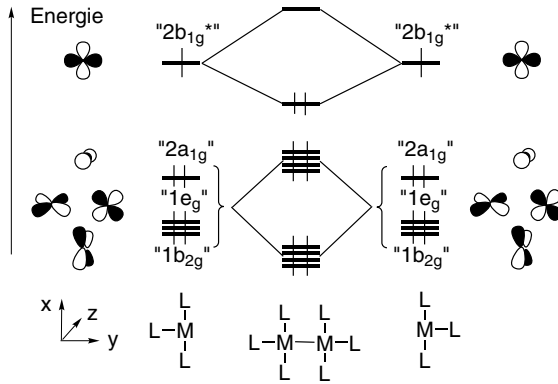


2.162



Bei  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  führen die zahlreichen besetzten antibindenden M–M-Orbitale zu repulsiven 4-Elektronen-Wechselwirkungen, so dass für die Stabilität der Metall–Metall-Bindung die Brückenliganden von grundsätzlicher Bedeutung sind. Der Vergleich von  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  mit einer formalen Doppelbindung und  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{O}_2\text{CMe})_2]$  mit einer gleichlangen formalen Dreifachbindung zeigt, dass bei verbrückten Metall–Metall-Bindungen die Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung problematisch sein kann. Für die Bindungsordnung ist die  $d^x$ -Valenzelektronenzahl (Oxidationszahl) des Metallatoms entscheidend. Ungerade  $d$ -Elektronenzahlen in gemischtvalenten zweikernigen M–M-Verbindungen ergeben einfach besetzte M–M-Orbitale und ungerade Bindungsordnungen, z. B.  $d^6\text{-}(\text{L})\text{L}_4\text{Ru}^{2+}\text{-Ru}^{3+}\text{L}_4(\text{L})\text{-}d^5 \sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^*1$ , Bindungsordnung 2.5 (s. Abb. 3.58). Der Komplex  $[\text{W}_2(\text{hpp})_4]$  hat als erste in Substanz hergestellte Verbindung eine niedrigere Ionisierungsenergie (Beginn 3.51 eV, Maximum 3.76 eV) als das am leichtesten zu ionisierende Element Caesium (3.89 eV).

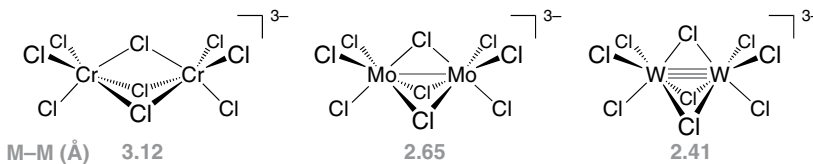
In  $[\text{M}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$  (M = Pd, Pt) liegt eine Wechselwirkung zweier  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischer  $\text{ML}_3$ -Fragmente vor, deren relevante Orbitale sich aus dem MO-Diagramm für die quadratisch-planare  $\text{ML}_4$ -Anordnung ergeben (Abb. 3.59; vgl.



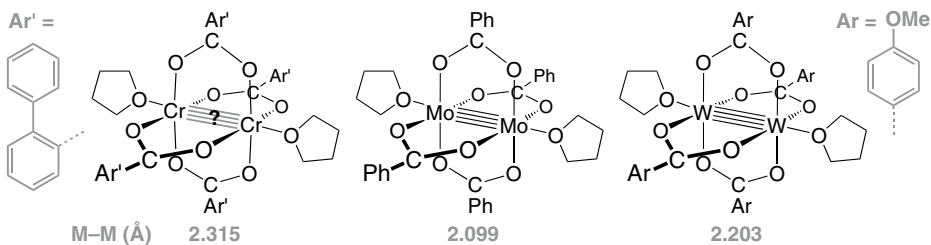
**Abb. 3.59:** Orbitalwechselwirkung des d-Blocks zweier  $d^9$ - $ML_3$ -Fragmente, z. B. in  $[M_2Cl_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Es resultiert eine Metall—Metall- $\sigma$ -Einfachbindung zwischen den  $x^2-y^2$ -Orbitalen. Die besetzten antibindenden M—M-Orbitale führen zu repulsiven 4-Elektronen-Wechselwirkungen, so dass für die Metall—Metall-Bindung die Brückenliganden von fundamentaler Bedeutung sind. Die  $ML_3$ -Grenzorbitale ergeben sich aus dem d-Block der quadratisch-planaren  $ML_4$ -Anordnung (vgl. Abb. 3.31) durch Entfernung eines Liganden (hier geändertes Koordinatensystem). Die  $D_{4h}$ -Symmetriebezeichnungen für  $ML_4$  wurden beibehalten. Die zwei senkrechten Striche bei den Orbitalen deuten eine vollständige Elektronenbesetzung aller Niveaus an. Eine Einmischung der leeren s- und p-Orbitale wurde der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

Abb. 3.31). Bei Entfernung eines  $\sigma$ -Liganden aus  $ML_4$  wird von den d-Orbitalen lediglich das  $2b_{1g}^*$ -Niveau etwas abgesenkt. Die Orbitalwechselwirkung der beiden so erhaltenen  $ML_3$ -Fragmente mit neun Elektronen an jedem  $d^9$ - $M^{1+}$ -Metallatom ergibt eine M—M-Einfachbindung aus der Überlappung der beiden  $x^2-y^2$ -Niveaus (Abb. 3.59).

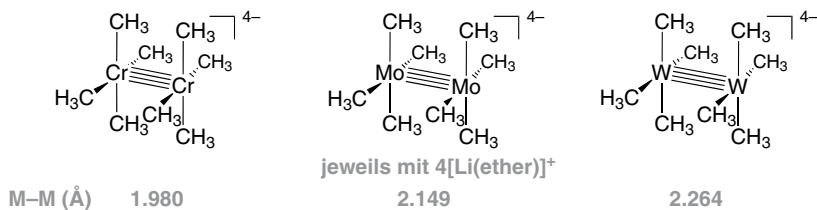
Wenn die M—M-bindenden und -antibindenden d-Orbitale in Abb. 3.58 und 59 energetisch sehr eng beieinander liegen (etwa innerhalb 1 eV), dann hängt die Metall—Metall-Bindung kritisch von der Elektronenkonfiguration ab, mit einer low- und high-spin-Anordnung als Grenzfällen. Für die Aufspaltung zwischen den M—M-bindenden und -antibindenden d-Orbitalen ist u. a. die Ausdehnung (Größe) der beteiligten Metallorbitale relevant. Die Reihe der zweikernigen isovalenzelektronischen, flächenverknüpften  $d^3$ — $d^3$ -bi-Oktaeder  $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  und  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  illustriert diesen Effekt (und ist ein weiteres Beispiel für indirekte Hinweise zum Vorliegen von Metall—Metall-Bindungen).



Die kontrahierten Cr-3d-Orbitale geben nur eine schwache Überlappung und dadurch nur eine kleine  $d-d^*$ -Aufspaltung. Antiferromagnetische Kopplung, d. h. ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spinzuständen mit  $S = 0, 1, 2, 3$  ist die Konsequenz und führt zur Metall—Metall-Abstoßung. Der Cr—Cr-Abstand in  $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  ist weiter als der Abstand der Mittelpunkte der von den Chloridoliganden gebildeten Oktaeder. Die größere  $d-d^*$ -Aufspaltung in  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  aufgrund der größeren und diffuseren Mo-4d-Orbitale bedingt die Paarung von zwei Elektronen in einer Metall—Metall-Bindung. Der Wolframkomplex mit den größten und diffusesten W-5d-Orbitalen zeigt die beste  $d-d$ -Wechselwirkung mit der größten  $d-d^*$ -Aufspaltung. Alle sechs  $M_2$ -Elektronen sind im low-spin-Zustand gepaart und bilden eine Metall—Metall-Dreifachbindung. Die Zunahme der Metall—Metall-Bindungsordnung von  $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  über  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  nach  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  spiegelt sich in der Abnahme der Metall—Metall-Abstände. Ebenso relativiert ein Vergleich in der Reihe der Tetra( $\mu$ -arylbenzoato)-bis(tetrahydrofuran)-dimetall-Komplexe die typischerweise getroffene Zuordnung der Cr—Cr-Bindung als Vierfachbindung. Auch hier ist der Cr—Cr-Abstand etwas größer als der Abstand der Mittelpunkte der von den O-Liganden gebildeten Quadrate.



Erst mit stärker Orbital-aufspaltenden Methyliliganden (sehr guter  $\sigma$ -Donor, starker Ligand) erhält man in den Octamethyldimetallat(II)-Anionen die kürzesten Abstände beim Chrom.



Als **Metallcluster** werden Verbindungen mit Metall—Metall-Bindungen bezeichnet. Das würde auch zweikernige M—M-Komplexe einschließen, allerdings impliziert der Begriff Metallcluster meistens mehr als zwei verbundene Metallatome. In einer erweiterten Definition werden inzwischen häufig auch Mehrkernkomplexe, die keine M—M-Bindungen aufweisen, als Cluster bezeichnet, z. B. Eisen-Schwefel-

Cluster (s. Abschn. 3.13 u. Kap. 5), bis hin zu einer Anhäufung gleichartiger (metallfreier) Atome oder Verbindungen, z. B. Wassercluster.

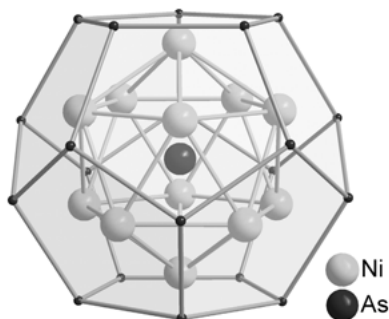
Zu den Metallclustern zählen die an anderen Stellen ausführlicher behandelten mehrkernigen **Metallcarbonyl**, z. B.  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  (s. Abschn. 4.3.1.1), und **Metallhalogenidcluster**, z. B.  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ ,  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$  (s. Abschn. 2.9.8.5). Auch Hauptgruppenmetall-**Zintl-Anionen**, z. B.  $[\text{Pb}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  oder  $[\text{As}_7]^{3-}$  (s. Abschn. 2.8.7.4) gehören zu Metallclustern.

Kennzeichen der Metallcarbonyl- und ähnlicher -cluster sind niedrige Metall-Oxidationsstufen  $\text{M}^z$  [ $\approx (-1) \leftarrow z \rightarrow \approx (+1)$ ] mit  $\pi$ -Akzeptorliganden ( $\text{CO}$ ,  $\text{PR}_3$ ) und eher späten, elektronenreichen Übergangsmetallen (Fe-, Co-, Ni-Triaden).

Gemeinsames Merkmal der Metallhalogenidcluster sind mittlere Oxidationsstufen ( $z = +2, +3$ ) mit  $\pi$ -Donorliganden (Halogenid  $\text{X}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{OR}^-$ ) und eher frühen 4d- und 5d-Übergangsmetallen (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re).

Festkörperverbindungen mit Zintl-Anionen wie  $\text{K}_2\text{Pb}_5$  lösen sich in Ethylendiamin(en), und die nackten Anionencluster können als  $[\text{Na}_4(\text{en})_7][\text{Sn}_9]$  oder in Gegenwart des Kryptanden 2,2,2-crypt (zur Komplexierung des  $\text{K}^+$ -Ions) als  $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Pb}_5]$  kristallisiert werden (s. Abschn. 2.8.7.1).

Auch gemischte Zintl-Anionen und Übergangsmetallcluster sind möglich. Aus einer Ethylendiamin-Lösung von  $\text{K}_3\text{As}_7$  und  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (cod = Cyclooctadien) in Gegenwart von  $[\text{Bu}_4\text{P}]\text{Br}$  fand eine Aufweitung des Zintl-Anions statt. Es wurde ein pentagonales  $\text{As}_{20}$ -Dodekaeder erhalten, das ein  $\text{Ni}_{12}$ -Ikosaeder umschließt. Im Zentrum der beiden platonischen Körper befindet sich dann noch ein einzelnes Arsenatom. Das Clusterion hat die Formeleinheit  $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$  (mit  $\text{Bu}_4\text{P}$ -Kationen). In der Zeichnung von  $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$  werden die beiden platonischen Körper hervorgehoben. Die Arsenatome des äußeren  $\text{As}_{20}$ -Dodekaeders sind verkleinert. Bindungen zwischen dem  $\text{As}_{20}$ -Dodekaeder und dem  $\text{Ni}_{12}$ -Ikosaeder wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.



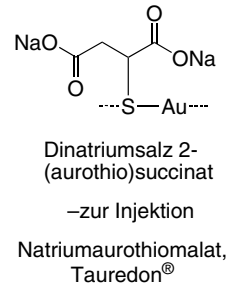
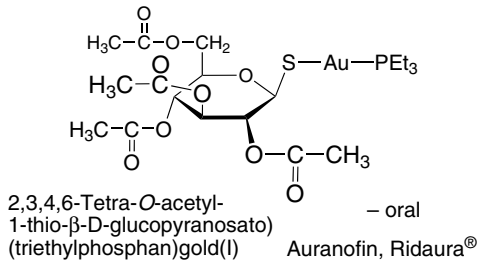
### 3.16 Medizinische Anwendungen von Metallkomplexen

Medizinische Anwendungen von Chelatliganden als Antidota gegen Schwermetallvergiftungen, von Gadolinium-Chelatkomplexen als Kontrastmittel in der Kern-

spintomographie und von  $^{99m}\text{T}$  Technetium-Chelatkomplexen als Radiopharmazeutika zur Diagnose wurden in Abschn. 3.10.5 beschrieben.

Die **Goldkomplexe** Auranofin und Natriumauriothiomalat werden als Wirkstoffe in den Medikamenten Ridaura<sup>®</sup> und Tauredon<sup>®</sup> bei der Behandlung der chronischen Polyarthrititis als **Antirheumatika** eingesetzt.

Goldkomplexe als Antirheumatika

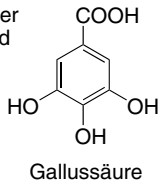


**Kolloidales Eisen(III)-hexacyanidoferrat(II), Berliner Blau** (engl. Prussian Blue, s. Abschn. 3.14), wird in oralen Dosen von bis zu 20 g/Tag als **Antidot bei Thalliumvergiftungen** und zur **Dekorporierung** bzw. Verhinderung der Resorption von **Radiocaesium** ( $^{137}\text{Cs}$ ) verwendet (Antidotum Thallii Heyl<sup>®</sup>, Radiogardase<sup>®</sup>-Cs). Eisen(III)-hexacyanidoferrat(II) wird im Verdauungstrakt nicht resorbiert und ist auch nicht toxisch. Zahlreiche Anwendungen an Menschen und Tieren in klinischen Studien und nach Nuklearunfällen, auch in hohen Dosen von bis zu 10 g und längeren Zeiträumen bis zu einem Monat, ergaben keinerlei Nebeneffekte, führten aber zu einer ausgezeichneten Verringerung der Caesiumwerte. Nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl 1986 wurde Berliner Blau in vielen europäischen Ländern als Futterzusatz bei Tieren eingesetzt. Eine größere Anwendung bei Menschen erfolgte nach einem Unfall mit einer medizinischen Radiotherapie-Strahlenquelle in Goiânia (Brasilien, 1987), bei der 1400 Curie  $^{137}\text{Cs}$  freigesetzt und 244 Menschen kontaminiert wurden. Die therapeutische Wirkung beruht wohl auf dem Austausch der noch im Kristallgitter des Berliner Blau vorhandenen  $\text{K}^+$ -Ionen gegen die im Darm im Rahmen der enterosystemischen Zirkulation ausgeschiedenen  $\text{Tl}^+$ - und  $\text{Cs}^+$ -Ionen. Der histologische Eisennachweis z. B. in Feinschnitten wird mit Kaliumhexacyanidoferrat(II) ebenfalls als Berliner Blau geführt.

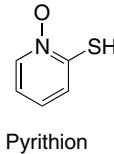
Der Komplex **Natriumpentacyanidonitrosylferrat**,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Nitroprussidnatrium, Natriumnitroprussiat, Nipruss<sup>®</sup>) wird als stark und schnell wirkender **Vasodilatator zur Senkung des arteriellen Blutdrucks** z. B. bei Hochdruckkrisen, während Operationen und bei frischen Herzinfarkten eingesetzt. Das Medikament lässt durch die Freisetzung von NO (s. Abschn. 4.3.1.4) die glatte Muskulatur, d. h. unter anderem die der Blutgefäße, erschlaffen und bewirkt dadurch eine kurzfristige Senkung des Blutdrucks. Das Mittel wird intravenös und zur Vermeidung einer Cyanidintoxikation gleichzeitig mit Natriumthiosulfat appliziert (Bildung von  $\text{SCN}^-$ ).

In **Heilsalben** und **Zäpfchen** zur Behandlung von Hautentzündungen und Hämorrhoiden kann basisches **Bismutgallat** als Bismutester der Gallussäure (zusammen mit Zinkoxid) zum Einsatz kommen (Combustin<sup>®</sup> Heilsalbe, Hämo-ratio-pharm<sup>®</sup> u. a. Hersteller). Das basische Bismutgallat wirkt als Adstringens und Antiseptikum. Das fungizid und bakterizid wirkende **Pyrithion** wird **als Zinkkomplex in Antischuppen-Präparaten** verwendet.

als BiO(OH)-Ester  
in Heilsalben und  
Zäpfchen

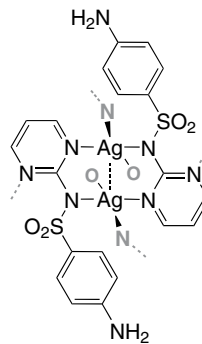


als Zinkkomplex  
in Antischuppen-  
Präparaten



**Silbersulfadiazin** wird als Salbe (Brandiazin<sup>®</sup>, Flammazine<sup>®</sup>) bei schweren Verbrennungen zur Vorbeugung gegen bakterielle Infektionen eingesetzt. Aus der unlöslichen koordinationspolymeren Verbindung werden langsam die antimikrobiell wirkenden Ag<sup>+</sup>-Ionen freigesetzt.

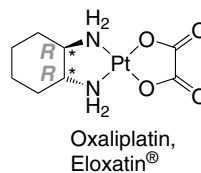
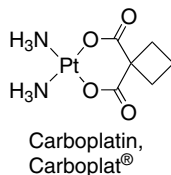
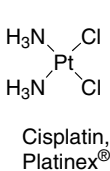
Silberverbindung gegen Mikroben und  
Pilzinfektionen



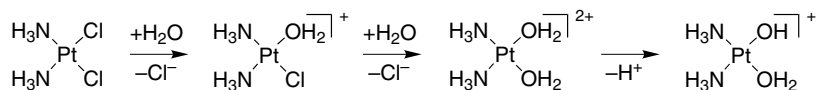
Silber-Sulfadiazin-Koordinationspolymer,  
N1-(2-Pyrimidinyl)sulfanilamid-Silbersalz,  
Brandiazin<sup>®</sup>, Flammazine<sup>®</sup>

Die Komplexe **cis-Diammindichloridoplatin(II)** (**Cisplatin**, Platinex<sup>®</sup> u. a. Namen) und **cis-Diammin(1,1-cyclobutandicarboxylato)platin(II)** (**Carboplatin**, Carbo-plat<sup>®</sup> u. a. Namen) sind cytostatisch wirksam und werden zur Behandlung von Eierstock-, Gebärmutterhals-, Hoden-, Prostata-, Harnblasen- und kleinzelligen Bronchialkarzinomen sowie Tumoren im Kopf-Hals-Bereich eingesetzt.

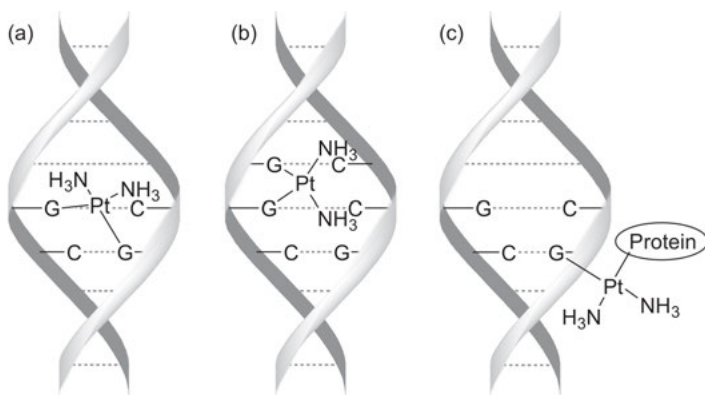
Platinkomplexe in der Tumorthherapie



Der Vorteil von Carboplatin gegenüber Cisplatin liegt in einer geringen Nierentoxizität. **Oxaliplatin**,  $\{(1R,2R)\text{-}1,2\text{-Cyclohexadiamin-}N,N'\}\text{(oxalato-}O,O'')\text{platin(II)}$  (Eloxatin<sup>®</sup>) ist ein Cytostatikum der 3. Generation gegen das colorektale Karzinom (Dickdarmkrebs). Die Mittel werden intravenös verabreicht. Als intakte neutrale Moleküle diffundieren die Platinkomplexe durch die Zellmembranen in das Cytoplasma, wo als wichtiger und geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt eine Hydrolyse zu kationischen Spezies erfolgt.

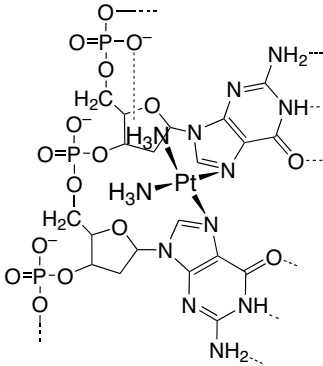


Das Diamminplatin-Fragment bleibt dabei unverändert. Die erhaltenen drei kationischen Komplexe sind alle cytostatisch und können zum Polyanion der Desoxyribonukleinsäure (DNA) diffundieren mit der sie cytotoxische Addukte bilden. Wichtig ist die cis-Stellung der Amminliganden, die analoge trans-Verbindung ist deutlich weniger aktiv. **Über die Bildung von Pt–DNA-Addukten verhindern die Platin-Cytostatika die weitere Replikation und Transkription der DNA und damit die Zellvermehrung.** Es handelt sich meistens um Quervernetzungen zwischen den Nucleobasen Guanin–Guanin oder Adenin–Guanin innerhalb eines Strangs des DNA-Doppelstrangs. Aber auch inter-Strang-Verknüpfungen scheinen möglich (Abb. 3.60). Die Struktur eines Cisplatin–DNA-Hauptaddukts einer doppelsträngigen DNA wurde durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen aufgeklärt (Abb. 3.61).



**Abb. 3.60:** Schematische Darstellungen der bevorzugten Bindungsarten von cis-Diamminplatin(II)-Fragmenten an die DNA zur Verhinderung weiterer Replikation und Transkription: (a) inter-Strang-, (b) intra-Strang- und (c) DNA–Protein-Verknüpfung (G = Guanin, C = Cytosin, gestrichelte Linien sollen die Wasserstoffverbrückung der Stränge andeuten). Die Donoratome sind planar um das Platinatom angeordnet.

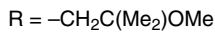




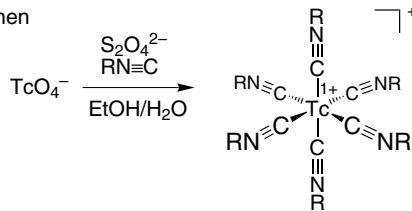
**Abb. 3.61:** Skizze der cis-Diamminplatin-Bindungsstelle an die Guanin-Nucleobasen in einer doppelsträngigen DNA. Aus Gründen der Einfachheit ist nur der Strang gezeigt, an den das Platin in einer intra-Strang-Verknüpfung bindet. Die Kristallstrukturanalyse zeigt die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung von einem der Amminliganden zum terminalen Sauerstoffatom der einem Guaninrest benachbarten Phosphatgruppe. Die intra-Strang-Adduktbildung des cis-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Fragments führt zu einer Krümmung des DNA-Doppelstrangs, ohne jedoch die Watson-Crick-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basenpaaren (hier angedeutet durch die von den Guaninringen ausgehenden gestrichelten Linien) zu zerstören. Die Platin-modifizierten Guanin-Cytosin-, aber auch die benachbarten Basenpaare werden um 8 bis 37° verdreht, bleiben aber H-Brücken gebunden.

Der **Hexaisocyanidokomplex** des  $\gamma$ -Strahlers <sup>99m</sup>Tc (<sup>99m</sup>Tc-Sestamibi) wird in der nuklearmedizinischen Diagnostik zur visuellen Darstellung der Herzdurchblutung (Cardiolite®) und von Brusttumoren (Miraluma®) eingesetzt. Lipophile, kationische Komplexe verhalten sich wie Kaliummimetica und werden vom Herzmuskel aufgenommen (weitere radiopharmazeutische <sup>99m</sup>Tc-Chelatkomplexe s. Abschn. 3.10.5).

Technetiumkomplexe zur nuklearmedizinischen Diagnostik



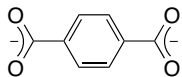
<sup>99m</sup>Tc-Sestamibi,  
Cardiolite®, Miraluma®



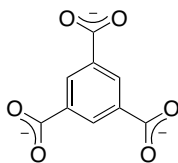
### 3.17 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), poröse Koordinationspolymere

Koordinationspolymere sind aus Metallatomen oder mehrkernigen Metallatom-Baueinheiten und Brückenliganden aufgebaute Koordinationsverbindungen, die sich „unendlich“ in ein, zwei oder drei Dimensionen (1D, 2D, 3D) erstrecken. Im Unterschied zu polymeren Metallcyanid-Netzwerken (vgl. Abb. 3.56, 3.57 und die Struktur von Berliner Blau in Abschn. 3.15) sollte bei Koordinationspolymeren im engeren Sinne in wenigstens einer Dimension ein *organischer* Brückenligand vorliegen (s. nachfolgende Beispiele). Wenn diese Metall-Ligand-Netzwerke potentiell poröse Materialien sind, spricht man von Metall-organischen Gerüstverbindungen, MOFs (metal-organic frameworks)<sup>3</sup> oder porösen Koordinationspolymeren, PCPs. Die Porosität wird in der Regel nach Entfernung der vorhandenen Lösungsmittel-Templat-Moleküle durch Messung einer Stickstoff- (oder Argon-)Sorptionisotherme bei 77 K (78 K) und der daraus erfolgenden Berechnung einer inneren Oberflächen- und Porengrößenverteilung ermittelt. Die nachfolgend genannten inneren Oberflächen sind auf Basis der Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Theorie aus N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen ermittelt und auf 1.0 g Material bezogen (spezifische Oberfläche).

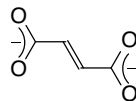
Typische Brückenliganden  
in MOFs:



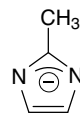
Benzol-1,4-dicarboxylat  
(Terephthalat), bdc<sup>2-</sup>



Benzol-1,3,5-tricarboxylat  
(Trimesat), btc<sup>3-</sup>



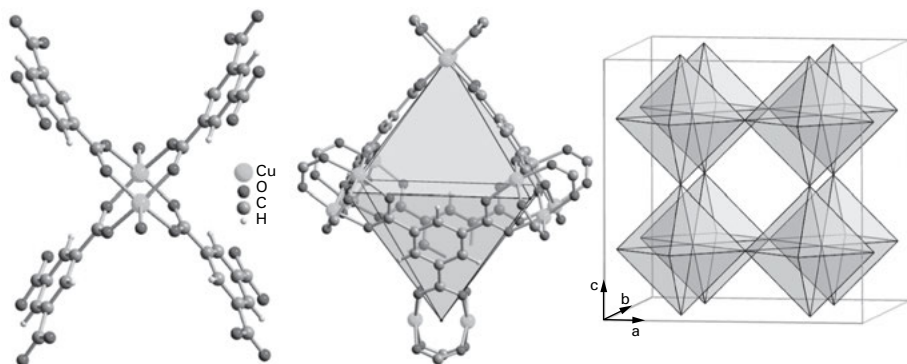
Fumarat,  
fum<sup>2-</sup>



2-Methyl-  
imidazolat (im<sup>-</sup>)

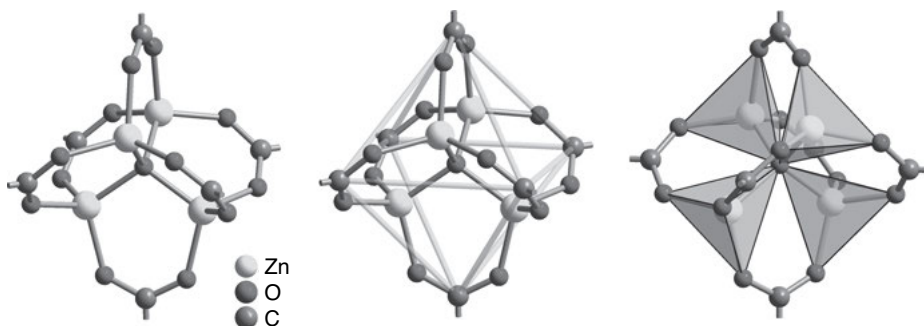
**Strukturen.** Mit Cu-btc, MOF-5, MIL-101, UiO-66, MIL-53, Al-fum, CAU-10-H und ZIF-8 werden nachfolgend mehrere prototypische MOFs vorgestellt. Die Verbindung 3D-[Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (auch HKUST-1 oder Cu-btc genannt) enthält als Metallatom-Baugruppe zwei Kupferatome (eine {Cu<sub>2</sub>-Hantel), die durch vier Carboxylatgruppen wie in Kupferacetat ([Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>]) zu einer „Schaufelrad-Einheit“ (engl. paddle-wheel) überbrückt werden. Die Metallatom-Baugruppe wird auch als „sekundäre Baueinheit“ (secondary building unit, SBU) bezeichnet. Cu-btc ist bis 240 °C stabil. Die Kristallwassermoleküle und die Aqualiganden können ohne Zusammenbruch der Wirtstruktur entfernt werden.

<sup>3</sup> Der Begriff „metal-organic“ bezeichnet hier *keine Organometall*-Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung, sondern die Anbindung von Metallatomen an *organische* Brückenliganden über Heteroatom(O, N, u. a.)-Donoratome.

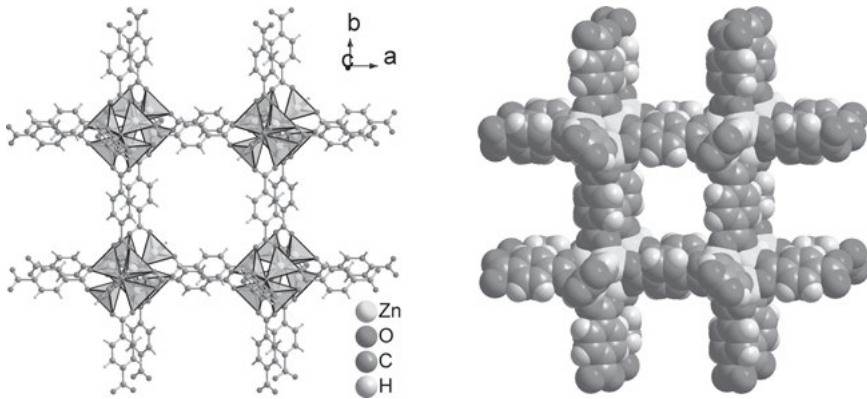


$\{\text{Cu}_2(\text{btc})_4\}$ -Baueinheit und Packungsdiagramm der kubischen Elementarzelle von 3D- $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  (HKUST-1,  $a = 26.34 \text{ \AA}$ ). Die  $\{\text{Cu}\}_2$ -Hanteln sitzen an den Ecken eines Oktaeders. Vier btc-Liganden überspannen jeweils gegenüberliegend vier der acht Flächen des Oktaeders. Diese Oktaeder bilden über die Eckenverknüpfung ein poröses 3D-Netzwerk. Das Netzwerk wird entlang  $a$ ,  $b$  und  $c$  von Kanälen durchzogen. Die Kristallwassermoleküle in den Kanälen sind nicht gezeigt.  $\text{N}_2$ -Adsorptionsmessungen ergeben eine spezifische innere Oberfläche von  $\sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Auf der Basis von hydrothermal erhaltenen vierkernigen und tetraedrischen  $\{\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\}$ -Baueinheiten und aromatischen *para*-Dicarboxylat-Liganden wie Benzol-1,4-dicarboxylat ( $\text{bdc}^{2-}$ , Terephthalat) kann eine Reihe von gleichartig aufgebauten (iso-retikulären) MOF-Strukturen, darunter 3D- $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ , MOF-5, mit abstimmbarer Porengröße zwischen  $3.8$  und  $29 \text{ \AA}$  erhalten werden. Die Carboxylatgruppen überspannen die sechs Kanten des  $\{\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\}$ -Tetraeders. Die Mittelpunkte der sechs Tetraederkanten sind gleichzeitig die Eckpunkte eines Oktaeders (vgl. Abb. 3.6), sodass die Dicarboxylat-Brücken rechtwinklig zueinander orientiert sind.

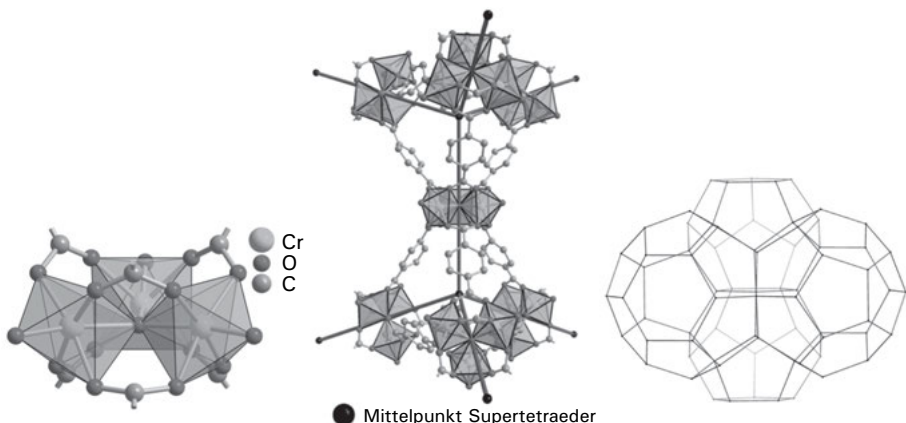


Vierkernige, tetraedrische  $\{\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\}$ -Baueinheit von MOF-5, mit verbrückenden Carboxylatgruppen. Die C-Atome der Carboxylatbrücke liegen in den Eckpunkten eines Oktaeders. Jedes Zn-Atom ist tetraedrisch von vier O-Atomen koordiniert.



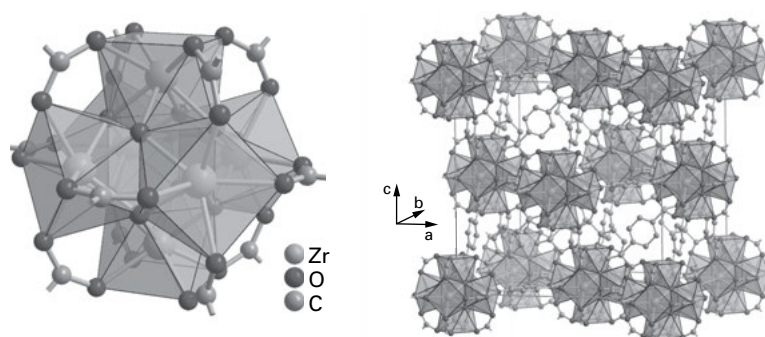
Packungsdiagramm von 3D-[Zn<sub>4</sub>O(bdc)<sub>3</sub>], MOF-5 in Kugel-Stab- und raumerfüllender Darstellung ohne Kristall-Lösungsmittelmoleküle. Das Netzwerk wird entlang a, b und c von Kanälen durchzogen. Die spezifische innere Oberfläche ist ~ 2900 m<sup>2</sup>/g.

Das mesoporöse Material 3D-[Cr<sub>3</sub>(O)(bdc)<sub>3</sub>(F,OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], MIL-101Cr (MIL für Materials Institute Lavoisier) wird aus dreikernigen {Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(F,OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}-Einheiten aufgebaut, deren Kanten von je zwei Carboxylatgruppen der Terephthalatliganden überbrückt sind. Je ein terminaler Aqua-, Fluorido- oder Hydroxido-Ligand, die miteinander fehlgeordnet sind, ergänzt die oktaedrische Cr(III)-Koordinations-sphäre. In der Kristallpackung werden aus vier dieser Baueinheiten und den Terephthalatliganden Supertetraeder gebildet, die zu großen sphärischen Käfigen verknüpft werden. Diese Käfige haben pentagonale (~ 12 Å Durchmesser) und hexagonale (~ 15–16 Å) Öffnungen. Die Hohlräume dieser Käfige haben 29 Å und 34 Å Durchmesser.



Aufbau von MIL-101 aus dreikernigen trigonalen {Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(O<sub>2</sub>C-)<sub>6</sub>(F,OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}-Baueinheiten an den Ecken von Supertetraedern und deren Eckenverknüpfung zu Zeolith-artigen porösen 3D-Netzwerken mit sphärischen Hohlräumen (Teilbilder sind nicht maßstäblich zueinander). Die spezifische innere Oberfläche kann über 4000 m<sup>2</sup>/g erreichen.

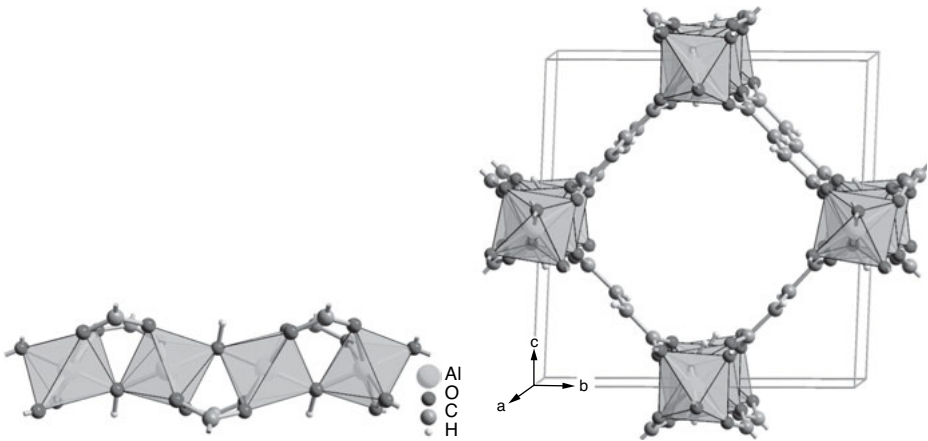
In UiO-66 (UiO = Universität in Oslo) werden sechs  $Zr^{4+}$ -Ionen mit je vier  $\mu_3$ -Oxido und  $\mu_3$ -Hydroxido-Anionen zu sechskernigen sekundären Baueinheiten gruppiert, mit den Zr-Atomen an den Eckpunkten einen Oktaeders. Die zwölf Kanten des Oktaeders werden von Carboxylatgruppen des Benzol-1,4-dicarboxylat-Liganden überspannt, so dass jedes Zr-Atom quadratisch-antiprismatisch von acht Sauerstoffatomen koordiniert ist. Die Formeleinheit für UiO-66 ist  $3D-[Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6]$ . Die SBUs haben immer 12 Nachbarn, die wie in der kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Mit analogen *para*-Dicarboxylat-Liganden, z. B. 4,4'-Biphenyl-dicarboxylat ergeben sich iso-retikuläre UiO-Netzwerke.



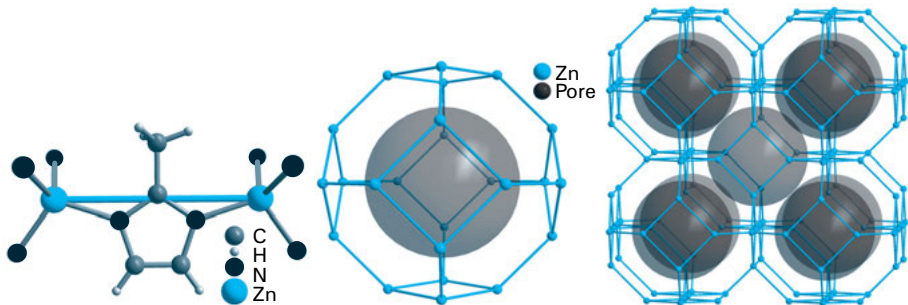
Sechskernige  $\{Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_4-OH)_4(O_2C-)_{12}\}$ -SBU in 3D-UiO-Netzwerken. Die  $\mu_3$ -O- und  $\mu$ -OH-Liganden überlappen wechselweise die acht Dreiecksflächen des  $\{Zr_6\}$ -Oktaeders. Die über die *para*-Dicarboxylat-Liganden verknüpften SBUs bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung (vgl. Abb. 2.6). Die spezifische innere Oberfläche ist ca.  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Aluminium-MOFs MIL-53Al, Al-fumarat (Al-fum) und CAU-10-H (CAU = Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) sind alle aus leicht gewinkelten Strängen von *trans*-eckenverknüpften  $\{AlO_6\}$ -Oktaedern aufgebaut. In den Strängen sind die  $Al^{3+}$ -Atome durch die Sauerstoffatome von  $\mu$ -Hydroxido- und Carboxylatbrücken verbunden. Die Dicarboxylat-Liganden verbinden jeden Strang mit vier Nachbarsträngen, so dass in dem 3D-Gerüst mikroporöse rhombische Kanäle entstehen. Die Dicarboxylat-Liganden sind Terephthalat bei MIL-53, Fumarat bei Al-fum und Benzol-1,3-dicarboxylat (Isophthalat) bei CAU-10-H. Die gemeinsame Formeleinheit ist  $3D-[Al(\mu-OH)(dicarboxylat-Ligand)]_2$ . Das MOF MIL-53 wird mit gleicher Struktur von  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  aufgebaut.

Aus  $Zn^{2+}$  und Imidazol-Liganden werden dreidimensionale zeolithische Imidazol-*frameworks* (ZIFs) mit der Formel  $3D-[Zn(\text{imidazol})_2]$  erhalten. ZIFs sind eine der wenigen porösen MOFs, in denen einzelne Metallatome durch Liganden



*Trans*-eckenverknüpfter  $\{Al(\mu-OH)(O_2C-)_2\}$ -Strang und daraus resultierendes 3D-Gerüst mit parallelen Kanälen in nur einer Richtung (hier entlang *a*). Gezeigt ist ein Ausschnitt aus dem Gerüst von Al-fumarat. Der Querschnitt der 1D-Kanäle ist  $5.7 \times 6.0 \text{ \AA}^2$ . Die Gerüststrukturen von MIL-53AI und CAU-10-H sind mit Benzol-1,4- bzw. -1,3-dicarboxylat (Terephthalat bzw. Isophthalat) analog aufgebaut. Die spezifischen inneren Oberflächen sind  $1080 \text{ m}^2/\text{g}$  für Al-fum,  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  für MIL-53 und  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  für CAU-10-H.



Baugruppe in ZIF-8 mit  $\beta$ -Käfig (Mitte) und Sodalith-Struktur (rechts). Die durch die Kugel im Inneren des  $\beta$ -Käfigs dargestellte Pore hat einen Durchmesser von  $12 \text{ \AA}$ ; die sechseckigen Ringe als Porenöffnungen haben einen Durchmesser von  $3.4 \text{ \AA}$ . Die BET-Oberfläche liegt bei ca.  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ .

verbrückt sind. In ZIFs ist jedes Zn-Atom von vier N-Atomen aus vier Imidazolat-Liganden umgeben. Die Verknüpfung führt zu Zeolith-artigen Strukturen, in denen das Zn-Atom die Position von Al/Si und die Imidazolat-Brücke die Position der O-Brücken im Zeolith einnimmt. Das bekannteste ZIF ist ZIF-8 mit 2-Methylimidazolat als Ligand.

**Eigenschaften.** MOFs sind kristalline mikro- bis mesoporöse Materialien (mikroporös  $< 2 \text{ nm}$ , mesoporös von  $2$  bis  $50 \text{ nm}$  Porendurchmesser). Im Unterschied zu den amorphen mesoporösen Materialien Silicagel und Aktivkohlen besitzen

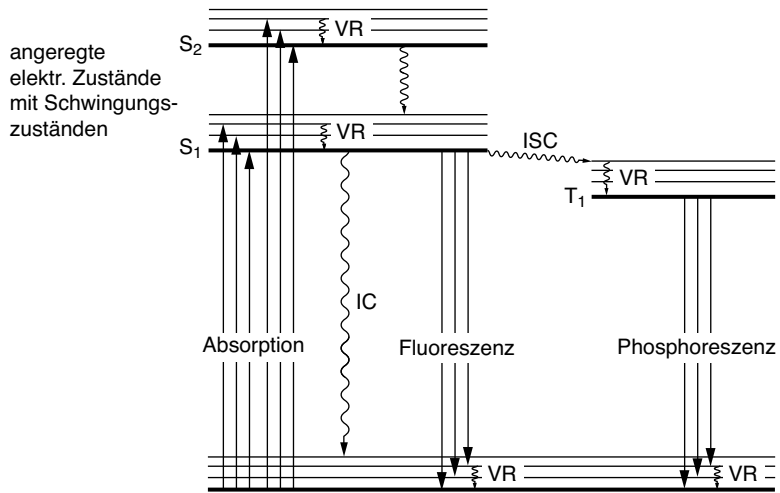
MOFs aufgrund ihrer Kristallinität definierte, identische Porensysteme. Im Unterschied zu den ebenfalls kristallinen und damit einheitlichen mikroporösen Zeolithen mit nur begrenzten Baueinheiten kann bei MOFs die Porengröße und -form, die Hydrophilie/Hydrophobie, die innere Oberflächenfunktionalität bis hin zur Chiralität durch die organischen Brückenliganden vielfältig maßgeschneidert werden. Ca. 200 Zeolith-Strukturen stehen mittlerweile ca. 20 000 MOF-Strukturen gegenüber. Die BET-Oberfläche für Zeolithe, Silicagel und Aktivkohlen liegt maximal bei ca. 1000 m<sup>2</sup>/g, während für MOFs Werte von 2000–4000 m<sup>2</sup>/g reproduzierbar und einsetzbar sind. Aus der Synthese sind die Poren der MOF-Gerüste mit Lösungsmittel gefüllt, denen ein Templat-Effekt zukommt. Vor Nutzung der Porosität müssen die Lösungsmittel-Gastmoleküle entfernt werden, was durch Evakuieren erfolgt, gegebenenfalls nach einem Austausch von schwerer flüchtigen gegen leichter flüchtige Lösungsmittel. Auf diese Weise wird das MOF zunächst aktiviert. Die Porosität der MOFs wird für die Speicherung, selektive Adsorption und Trennung von Gasen (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) und Dämpfen (H<sub>2</sub>O), für Wirkstoffspeicherung und -freisetzung, für größen- und enantioselektive heterogene Katalysen und generell als organische Zeolith-analoge Wirtstrukturen intensiv untersucht. Einige MOFs werden in Erwartung von Anwendungen bereits industriell im Technikumsmaßstab hergestellt.

### 3.18 Lumineszenz bei Metallkomplexen

Lumineszenz ist der Oberbegriff für die Emission von Licht im sichtbaren, UV- und IR-Spektralbereich aus Substanzen durch Übergang eines Elektrons aus einem energetisch höheren in einen unbesetzten, energetisch tieferen Zustand. Lumineszenz kann in Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden werden. Fluoreszenz ist die schnelle Emission (innerhalb 10<sup>-10</sup> bis 10<sup>-7</sup> s nach Anregung) meistens aus dem ersten angeregten Singulett-S<sub>1</sub>-Zustand in angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands S<sub>0</sub>. Bei der Phosphoreszenz erfolgt die Strahlungsemission verzögert (mit ≥ 10<sup>-3</sup> s) aus einem längerlebigen Triplettzustand T<sub>1</sub>, der durch Interkombinationsübergänge (intersystem crossing) aus dem S<sub>1</sub>-Zustand besetzt wurde (s. Jablonski-Diagramm).

Nach der Anregung unterscheidet man Photolumineszenz (Anregung des Elektrons durch elektromagnetische UV-, Röntgen- oder γ-Strahlung), Chemolumineszenz (Anregung durch chemische Reaktion), Thermolumineszenz (thermische Elektronenanregung mit zunehmender Proben temperatur) und Radiolumineszenz (Anregung durch auftreffende Elektronen oder α-Teilchen). In Metallkomplexen können die Elektronenübergänge bei Anregung (Absorption) und Lumineszenz Metall-zentriert/lokalisiert (Mz, d–d), Ligand-zentriert (Lz, π–π\*) oder Charge-Transfer-Übergänge (Metall → Ligand, MLCT oder Ligand → Metall, LMCT) sein (vgl. Abschn. 3.9.4).

Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zu Fluoreszenz und Phosphoreszenz:

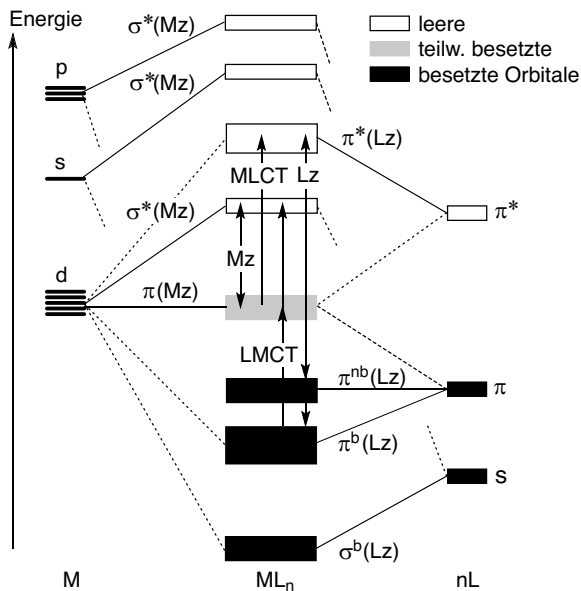


elektronischer Grundzustand  $S_0$  mit Schwingungszuständen

VR = Vibrationsrelaxation

IC = innere Umwandlung (internal conversion)

ISC = Interkombinationsübergang (intersystem crossing)

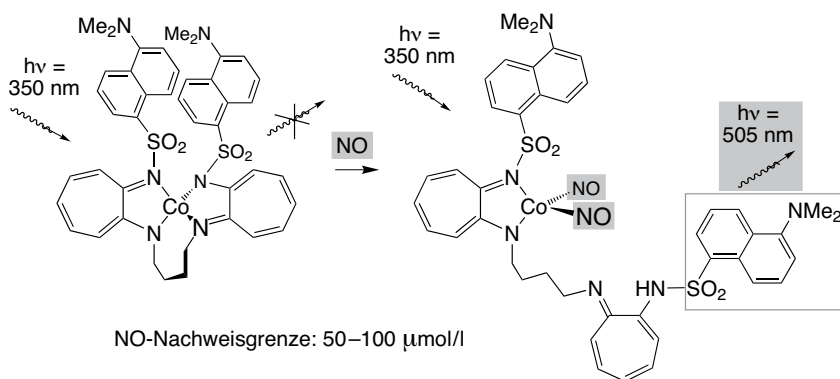




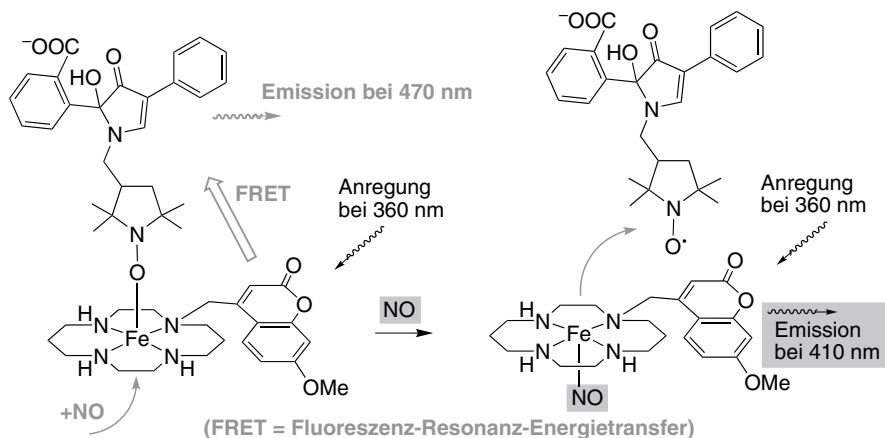
Elektronisch angeregte Koordinationsverbindungen spielen in interdisziplinären Arbeiten inzwischen eine Schlüsselrolle. **Lumineszierende Metallkomplexe sind wichtig in der Sensorik und der bioanalytischen Chemie.** Komplexe mit Übergangsmetallen und Lanthanoiden besitzen häufig einzigartige spektroskopische, photo-physikalische oder andere (magnetische, elektrochemische) Eigenschaften, die für sensorische und diagnostische Anwendungen genutzt werden können (s. auch paramagnetische Gd-Komplexe und radioaktive  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Komplexe als Diagnostika in der Medizin, Abschn. 3.10.5).

Metall-zentrierte Lumineszenz wird meistens bei Lanthanoid- und Actinoid-Komplexen genutzt (s. unten). **Die folgenden Beispiele behandeln Liganden-zentrierte Lumineszenzprozesse, die durch Metallionen moduliert werden.**

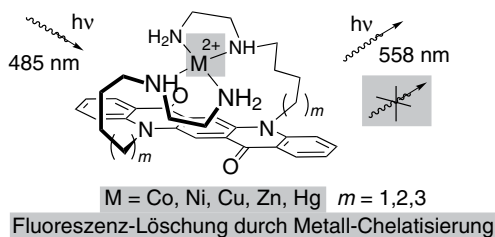
**Beispiele NO-Sensoren.** Der Cobalt(II)-Komplex mit zwei Dansylgruppen (Dansyl = 5-Dimethyl-amino-1-naphthalin-sulfonyl) ermöglicht in Gegenwart von Sauerstoff den Nachweis von NO. Stickstoffmonoxid reagiert mit dem nur schwach fluoreszierenden Komplex unter Dissoziation eines Fluorophor-Molekülarms. Das gebildete Cobalt-dinitrosyladdukt zeigt eine intensive Fluoreszenz, da die Lumineszenz des einen Arms nicht mehr durch das Metallion gelöscht wird. Es wird eine Nachweisgrenze für NO von 50–100  $\mu\text{mol/l}$  erreicht.



Der mit dem Fluorophor Methoxycumarin substituierte Eisen–Cyclam-Komplex fungiert über die Verdrängung des ebenfalls Fluoreszenz-markierten Tetramethylpyrrolidin-*N*-oxid-Derivates als NO-Sensor. Ohne Gegenwart von NO erfolgt über einen Fluoreszenz- (oder Förster-)Resonanz-Energietransfer (FRET) die Lumineszenz aus dem Pyrrolidin-*N*-oxid-Derivat bei 470 nm. Nach Abspaltung dieser Gruppe durch NO kommt die Emission aus dem Methoxycumarin-Fluorophor bei 410 nm. Es konnten NO-Konzentrationen von weniger als 100 nmol/l detektiert werden.

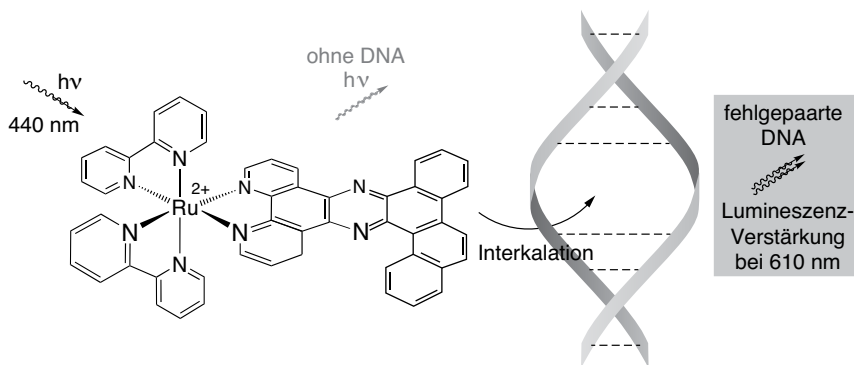


**Beispiele Metall-Sensoren.** Metallkoordination an die Ethylendiamingruppen des Chinacridonderivats löscht die Lumineszenz des Metall-freien Chinacridon-Fluorophors. Die Metall-Chelateinheit steht nicht in einer konjugierten Wechselwirkung zum Fluorophor. Selbst schwache Fluoreszenzlöcher wie  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  können detektiert werden. Die ursprüngliche Fluoreszenz liegt im sichtbaren Bereich bei 558 nm, und die Löschung kann mit bloßem Auge verfolgt werden. Das Angebot stärkerer Chelatliganden sollte entsprechend ihrer Konzentration die Fluoreszenz des Chinacridonderivats wieder ansteigen lassen.

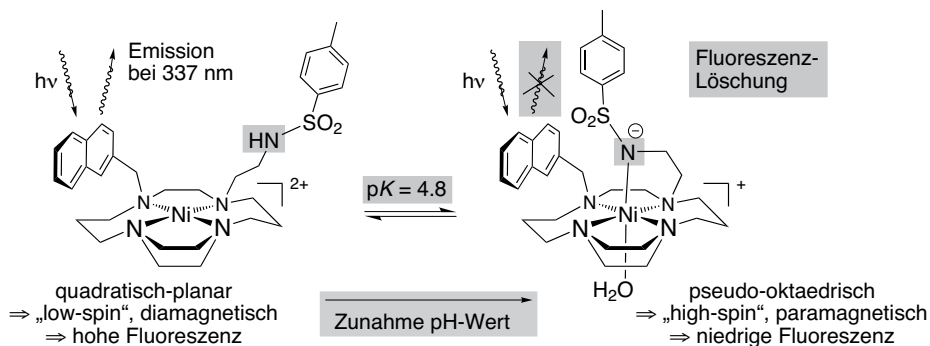


Der Tetraazacyclododecan-Ligand mit einer Xanthenongruppe ist ein selektiver Fluoreszenzindikator für Zinkionen in Gegenwart von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ . Die Fluoreszenz der Sonde kann durch sichtbares Licht über einen weiten pH-Bereich angeregt werden und steigt mit der Zinkkonzentration. Die Verwendung von sichtbarem Licht für die Fluoreszenzaktivität bei dieser Verbindung wäre nützlich für die Messung von Zinkkonzentrationen in lebenden Zellen ohne den Einsatz von biologisch schädigender UV-Strahlung.

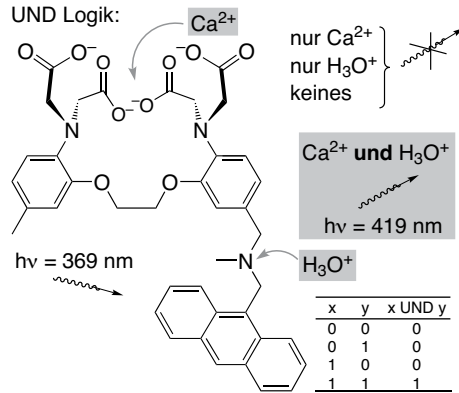




**Beispiel pH-Sensor.** Im Nickelkomplex des Tetraamin-Makrocyclus, funktionalisiert mit Sulfonamid- und Naphthylgruppe, führt eine pH-Erhöhung zur Deprotonierung der Aminogruppe zum Amidoliganden, der dann an das Nickelatom koordiniert. Die Änderungen in der Nickelgeometrie von planar-quadratisch nach pseudo-oktaedrisch zieht eine Änderung in der Elektronenkonfiguration, des Spinzustandes und damit der Fluoreszenz nach sich. Im quadratisch-planaren  $d^8$ -Komplex, der bei niedrigen pH-Werten überwiegt, sind alle Elektronen gepaart, und die Naphthyl-Fluoreszenz wird nicht beeinflusst. Die oktaedrische Form bei höheren pH-Werten hat zwei ungepaarte Elektronen und löscht die Fluoreszenz des Naphthyl-Fluorophors. pH-Änderungen werden so über eine pH-kontrollierte Fluoreszenzemission angezeigt (vgl. die Temperatur-Fluoreszenz-Korrelation an einem ähnlichen Ni-Gleichgewicht in Abschn. 3.9.3).

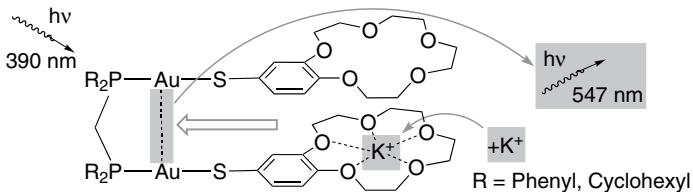


**Beispiele für logische Schalter.** Die UND-Schaltlogik von Computern konnte mit einem Tetraacetato- und Anthracenylmethylenamin-enthaltenden Komplexliganden nachgestellt werden. Der Ligand zeigt eine Fluoreszenzantwort (nach Anregung) des Anthracenyl-Fluorophors, wenn  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen gleichzeitig zugegen sind. Liegt nur eines oder keines der beiden Ionen vor, tritt keine Fluoreszenz auf.



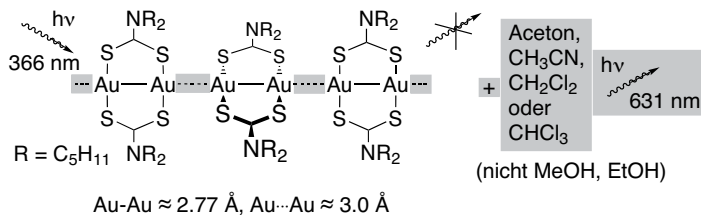
### Die folgenden Beispiele beinhalten *Charge-Transfer Lumineszenz*

**Beispiel Metall-Sensor.** Ein zweikerniger Gold(I)-Komplex kann für die Detektion von Kaliumionen genutzt werden. Zugabe von  $\text{K}^+$  und seine Koordination im Benzo-15-krone-5-Ring „schaltet“ die Gold–Gold-Wechselwirkung an, die dann zu einer intensiv roten Lumineszenz führt. Die Anregung bewirkt einen Ligand zu Metall-Metall-Bindung Ladungstransfer (LMMCT) vom Thiolatliganden in schwach Au–Au-bindende Orbitale, aus denen dann wiederum die Lumineszenz erfolgt.

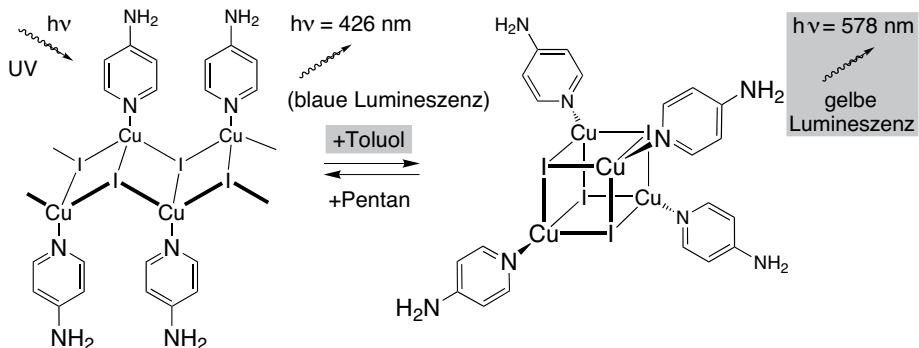


**Beispiele Sensoren für organische Moleküle.** Flüchtige organische Verbindungen können mit Gold(I)-Dimeren, die sich zu einer linearen Kette anordnen, oder mit einem Iodido(4-picolin)kupfer(I)-Polymer detektiert werden. Die solvatfreie Gold(I)-Dithiocarbamatverbindung besteht aus diskreten Goldclustern ohne intermolekulare Gold-Gold-Kontakte ( $\text{Au}\cdots\text{Au} > 8.1 \text{ \AA}$ ), ist farblos und nicht-lumineszierend. Die Wechselwirkung der Metallkomplexe mit polaren, aprotischen organischen Lösungsmitteldämpfen führt zu einer Struktur- und Farbänderung des Feststoffs und einem „Anschalten“ der Lumineszenz. Als Solvat-Verbindung ist der Feststoff leuchtend orange mit intensiver Photolumineszenz. Protische Lösungsmittel zeigen diesen Effekt nicht. Der Farb- und Lumineszenzwechsel durch Trocknung oder Lösungsmittelbedampfung ist im Feststoff reversibel. Kristalle des lösungsmittelhaltigen Feststoffs zeigen die Goldclustere in einer linearen Kette an-

geordnet, mit kurzen intermolekularen Au...Au-Kontakten. Es kann von einer LMMCT-Anregung vom Dithiocarbamatliganden in schwach Au–Au-bindende Orbitale, aus denen dann wiederum die Lumineszenz erfolgt, ausgegangen werden.



Bei der Iodido(4-picolin)kupferverbindung wird die Änderung der Emissionseigenschaften wahrscheinlich von einem reversiblen Strukturwechsel von polymerer Kette zum Cuban-Tetramer begleitet. Mit Toluol ändert sich die blaue Lumineszenz des polymeren Feststoffs in die bekannte gelbe Lumineszenz des vierkernigen, strukturell charakterisierten  $[\text{CuI}(\text{pyridin})]_4$  oder hier  $[\text{CuI}(4\text{-picolin})]_4$  Cubans. Flüssiges Pentan extrahiert das Toluol aus dem Feststoff und die blaue Lumineszenz wird zurückerhalten. Die gelbe Lumineszenz wird auf einen angeregten Zustand aus einem gemischten Iodid-zu-Kupfer Charge-Transfer (LMCT) und Kupfer  $d \rightarrow (s,p)$  Cluster-zentrierten angeregten Zustand zurückgeführt.



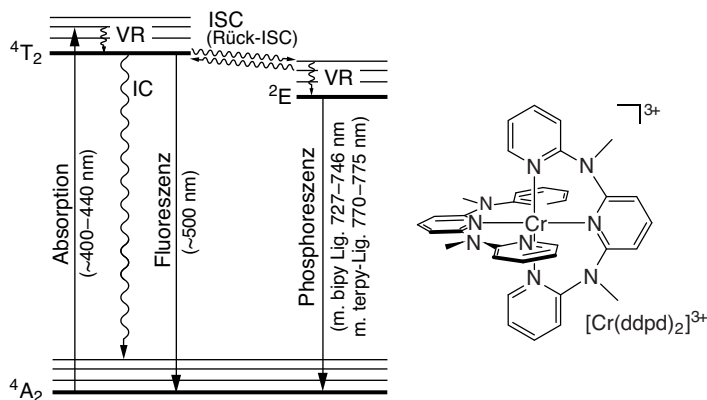
### Metallzentrierte Lumineszenz

#### – bei Chrom(III)-Komplexen:

Tris(2,2'-bipyridin)chrom(III) und verwandte  $[\text{Cr}(\text{N}\cap\text{N})_3]^{3+}$ -Diimin-Komplexe phosphoreszieren im roten bis nahen IR-Bereich zwischen 727–746 nm, Bis(terpyridin)chrom(III)-Komplexe um 770–775 nm. Die **Phosphoreszenz** resultiert aus dem Spin-verbotenen  ${}^2\text{E}(t_{2g}^3) \rightarrow {}^4\text{A}_2(t_{2g}^3)$ -Übergang (aber mit relativ scharfer Emissionsbande) nach Spin-erlaubter  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ - und  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ -Absorptionsanregung

(~ 400–440 nm) mit **Energietransfer durch Interkombinationsübergang (ISC) und Schwingungsrelaxation (VR) zu  $^2E$**  (analog zum Rubin-Laser; vgl. dazu Abb. 3.22).

Vereinfachtes Jablonski-Diagramm für  $\text{Cr}^{3+}$ -Komplexe:



Aufgrund von innerer Umwandlung (IC), **Fluoreszenz  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  und Rück-ISC**, wegen **nur geringer Energiedifferenz zwischen  $^4T_2$  und  $^2E$** , sind die Phosphoreszenzquantenausbeuten mit  $< 10^{-3}$  oft nur gering. Je stärker das Ligandenfeld, desto größer wird die Energiedifferenz zwischen  $^4T_2$  und  $^2E$  (s. Abb. 3.22) und verringert damit das Rück-ISC. Im Komplex  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$  mit zwei Terpyridin-artigen Liganden steigt dadurch die Quantenausbeute in wässriger Lösung auf 0.1.

#### – bei Lanthanoid(III)-Komplexen:

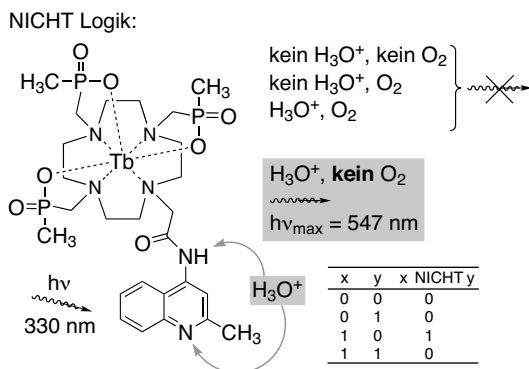
Die kontrahierten und abgeschirmten f-Orbitale sind kaum an den Lanthanoid-Ligand-Wechselwirkungen beteiligt. **Die metallzentrierten  $f \rightarrow f$ -Übergänge werden daher nur wenig durch die chemische Umgebung der Lanthanoid- ( $\text{Ln}^{3+}$ -)Ionen beeinflusst, sodass vorhersagbare und scharfe Emissionsbanden erhalten werden.** Analog zu den  $d \rightarrow d$ -Übergängen sind  $f \rightarrow f$ -Übergänge mit  $\Delta l = 0$  verboten, sodass die Übergangskoeffizienten für Absorption und Lumineszenz klein sind. Die Besetzung der angeregten  $\text{Ln}^{3+}$ -Zustände wird daher besser durch Interkombinationsübergänge (ISC) von angeregten Ligandenzuständen als durch direkte Anregung der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen selbst erreicht. Man bezeichnet das als **Antennen-Effekt**, die Liganden **für den  $S^* \rightarrow T^* \rightarrow \text{Ln}^*$ -Energietransfer** als Antennen-Liganden.

Lumineszierende Lanthanoidkomplexe enthalten oft  $\text{Tb}^{3+}$  oder  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Tb} = \text{Terbium}$ ,  $\text{Eu} = \text{Europium}$ ) mit grünen bzw. roten  $4f \rightarrow 4f$ -Emissionen. Bei der Emission von  $^5D_1$  in die  $^7F_1$  Zustände von  $\text{Tb(III)}$  und  $\text{Eu(III)}$  handelt es sich mit  $\Delta S \neq 0$  um Phosphoreszenz. Für  $\text{Tb}^{3+}$  wird die intensivste Lumineszenzbande bei ca. 544 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), für  $\text{Eu}^{3+}$  bei ca. 616 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) beobachtet.





neneffekt des protonierten Chinolinrests eine effektive Besetzung des Tb- $^5D_4$ -Zustands. Die Tb-Emission wird bei Gegenwart von Protonen und der Abwesenheit von Disauerstoff angeschaltet.

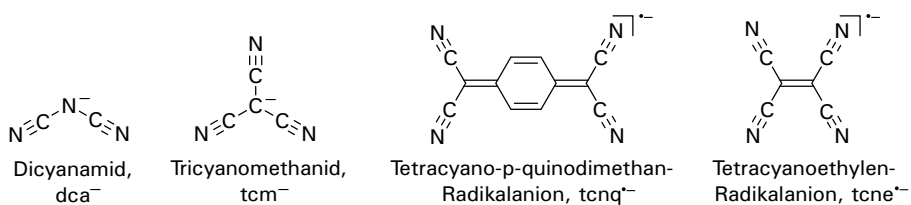


### 3.19 Molekulare Magnete

Zu molekularen magnetischen Materialien rechnen Koordinationspolymere und Metall-organische Netzwerke (MOFs), die weitreichende magnetische Ordnungsphänomene zeigen sowie Spin-gekoppelte mehrkernige molekulare Metallkomplexe. Letztere werden auch als Einzelmolekülmagnete („single-molecule magnets“, SMMs) bezeichnet. Magnetische Ordnungszustände sind Ferro-, Ferri- und (verkanter) Antiferromagnetismus. Sie basieren auf einer Wechselwirkung (Kopplung) der Spins der (meistens) paramagnetischen Metallatome (s. Abschn. 2.7.3–2.7.6). Die Spin-Spin Wechselwirkung führt unterhalb einer charakteristischen kritischen Temperatur zum Ordnungszustand (Curie-Temperatur  $T_C$  oder Néel-Temperatur  $T'_N$ , s. Abschn. 2.7.3). In molekularen magnetischen Materialien sind die Spinträger paramagnetische Metallatome (meistens) und/oder organische Radikale. Wenn nicht Metallatom und Radikal-Brückenligand das Netzwerk bilden, sind die Metallatome durch diamagnetische Brückenliganden verbunden, die die magnetische Wechselwirkung übertragen müssen. Diese Spin-Austausch-Wechselwirkung kann in ein oder zwei Richtungen in einem Koordinationsnetzwerk sehr stark sein, gleichzeitig aber schwach in der oder den verbleibenden Dimensionen. Da magnetische Ordnungszustände in Materialien dreidimensional sind, resultiert insgesamt so oft nur eine niedrige kritische Temperatur. **Die magnetischen Effekte werden bei molekularen magnetischen Materialien meistens nur bei tiefen bis sehr tiefen Temperaturen (bis hin zu wenigen Kelvin) beobachtet. Bei Normaltemperatur sind es oft einfache Paramagnete, mit magnetisch isolierten Spinträgern.** Ziel der Forschung zu molekularen magnetischen Materialien ist neben einem erweiterten

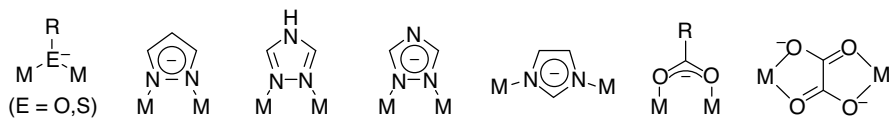
grundlegenden Verständnis zum Magnetismus (z. B. bezüglich magnetischer Frustration) das Finden von ‚Metall-organischen‘ Materialien mit Remanenzmagnetisierung bei so hoch wie möglichen Curie-Temperaturen.

Koordinationspolymere und Koordinationsnetzwerke mit signifikanten magnetischen Ordnungsphänomenen besitzen zwischen den Metallatomen z. B. verbrückende Cyanid-(CN<sup>-</sup>)-Liganden (Berliner-Blau Analoga, s. Abschn. 3.12), Azid-(N<sub>3</sub><sup>-</sup>)-Liganden, Dicyanamid-(N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, dca<sup>-</sup>)-Liganden, Tricyanomethanid-(C(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup>, tcm<sup>-</sup>)-Liganden oder anionische Radikalliganden wie das Tetracyano-*p*-quinodimethan-Radikalanion (tcnq<sup>-</sup>) oder das Tetracyanoethylen-Radikalanion (tcne<sup>-</sup>).



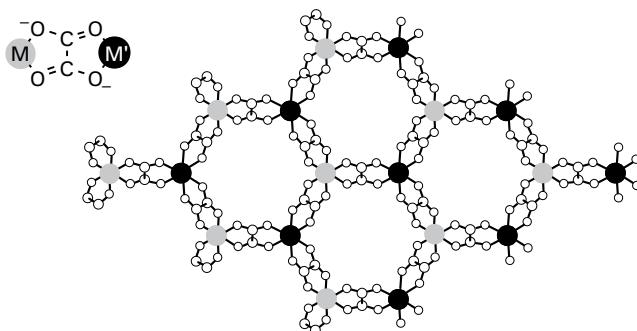
Die Liganden dca<sup>-</sup> und tcm<sup>-</sup> ergeben mit zweiwertigen Metallionen Koordinationsnetzwerke mit den Formeln [M(dca)<sub>2</sub>], [M(dca)(tcm)] und [M(tcm)<sub>2</sub>]. Über die M-N-C≡N-Verbrückung von dca<sup>-</sup> ergibt sich eine weitreichende magnetische Ordnung. End-zu-End-Verbrückung von dca<sup>-</sup> und tcm<sup>-</sup> (M-N≡C-N/C-C≡N-M) führt dagegen nur zu schwachen elektronischen Wechselwirkungen. Das Tetracyanoethylen-Radikalanion tcne<sup>-</sup> kann bis zu vier Metallatome verbrücken wie in 3D-[M<sup>II</sup>(μ<sub>4</sub>-tcne)<sub>2</sub>] (M = V, Mn, Fe, Co, Ni) mit 3D-[V(tcne)<sub>x</sub> · yCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (x ~ 2, y ~ 0.5) als Magnet bei Raumtemperatur.

Stärkere Kopplungen über diamagnetische Liganden sind weiterhin mit ein- bis drei-atomigen Brückenliganden wie Alkoxid, Thiolat, Pyrazolat, Triazol/Triazolot, Carboxylat, Imidazolot und Oxalat möglich.

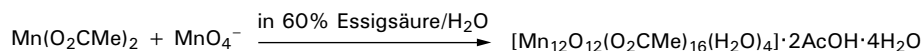


Heterometallische 2D- und 3D-Metalloxalatnetze und -gitter zeigen (bei tiefer Temperatur) weitreichende ferro-, ferri- oder verkantete antiferromagnetische Ordnungen (Magnetismus, s. Abschn. 2.7). Im Allgemeinen werden 2D-Schichtstrukturen mit [M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Einheiten erhalten, wenn das Gegenion [ER<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ist (E = N, P; R = Alkyl). 3D-Gerüststrukturen ergeben sich mit Tris-Chelat-[M(2,2'-bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+/3+</sup>-Kationen. Verbindung mit M<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup> verhalten sich als Ferromagnete, während M<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup> antiferromagnetisch zu Ferrimagneten (M<sup>II</sup> = Fe, Co) oder verkanteten Antiferromagneten (M<sup>II</sup> = Mn) koppelt.

Koordinationspolymere mit magnetischen Eigenschaften



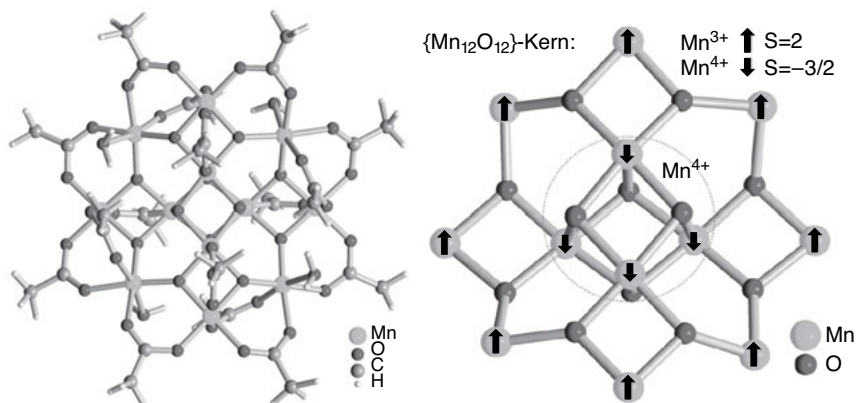
**Einzelmolekülmagnete** („single-molecule magnets“, **SMMs**) sind mehrkernige Metall-Ligand-Moleküle mit paramagnetischen Übergangsmetallatomen. In den meisten SMMs sind drei bis ca. 30 Metallionen durch kurze Einzelatom-Brücken ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OCH}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) und/oder durch Carboxylat-Brücken ( $\text{RCOO}^-$ ) verbunden. Mit der Verbindung Bis(phthalocyaninato)holmat(III),  $[\text{HoPc}_2]^-$ , wurde auch ein Einzel-Metallion-SMM beschrieben. Die Verbindung  $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CHCl}_3$  ist ein torusförmiger SMM mit ca. 4.2 nm Durchmesser. **SMMs zeigen magnetische Hysterese und langsame magnetische Relaxationsgeschwindigkeiten von Einzeldomänen-Superparamagneten ohne weitreichende Kooperativität zwischen den Molekülen. Jedes Molekül ist ein getrenntes magnetisches Partikel.** Die nach außen gerichteten organischen Reste der Carboxylatliganden schirmen die Partikel voneinander ab. Die Aktivierungsbarriere für die magnetische Relaxation sind nicht die weitreichenden zwischenatomaren Wechselwirkungen wie in klassischen Festkörpermagneten, sondern eine Nullfeldaufspaltung mit Anisotropiebarriere U. Voraussetzungen für den Aufbau von SMMs sind damit Metallionen mit einer großen Zahl von ungepaarten Elektronen für einen hohen high-spin-Grundzustand, eine große Nullfeldaufspaltung und vernachlässigbare magnetische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die bekanntesten SMMs sind  $\text{Mn}_{12}$ -Komplexe mit der Formel  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Der  $\text{Mn}_{12}$ -Acetatkomplex „ $[\text{Mn}_{12}\text{Ac}]$ “ wird aus Mangan(II)-acetat und Permanganat(VII) in konz. essigsaurer Lösung erhalten:



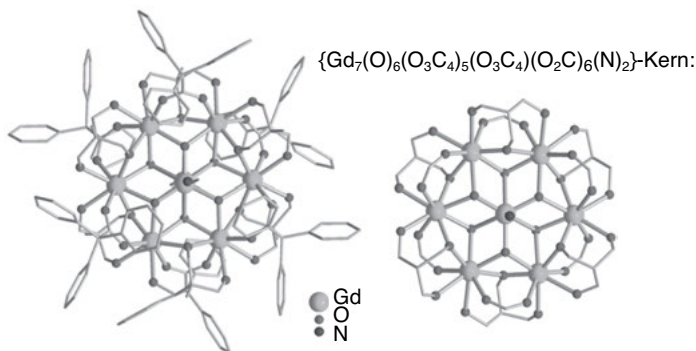
Der Acetatligand kann gegen andere Carboxylatgruppen ausgetauscht werden. Das Gleichgewicht bei der Substitution wird durch Entfernung der freigesetzten Essigsäure als Azeotrop mit Toluol vollständig in Richtung des Produkts verschoben.



Die  $\text{Mn}_{12}$ -Komplexe  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  mit acht  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen ( $d^4$ ,  $S = 2$ ) und vier  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen ( $S = 3/2$ ) haben einen high-spin-Grundzustand mit  $S = 10$ . Die vier  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen bilden mit vier  $\mu_3$ -Oxido-Ionen ein Heterocuban-Fragment. Die Spins der  $\text{Mn}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen sind entgegengerichtet, so dass sich  $S = 8 \times 2 - 4 \times 3/2 = 10$  ergibt. Die Komplexe sind Magnete unterhalb von 3 K.



Der Gadolinium(III)-komplex  $[\text{Gd}_7(\text{OH})_6(\text{thmeH}_2)_5(\text{thmeH})(\text{tpa})_6(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{thmeH}_3 = \text{Tris}(\text{hydroxymethyl})\text{ethan}$ ,  $\text{tpaH} = \text{Triphenylessigsäure}$ ) mit sieben ungepaarten Elektronen ( $f^7$ ) an jedem  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion erreicht bei 2 K den maximalen Spin  $S = 7 \times 7/2 = 49/2$ . Mit dieser SMM-Verbindung und dem magnetokalorischen Effekt wurde eine Kühlung auf 0.2 K demonstriert.



### 3.20 Methoden zur Untersuchung von Metallkomplexen

Es werden hier nur kurze Hinweise für die Bedeutung von Untersuchungsmethoden in der Koordinationschemie gegeben, ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Bei vielen der nachfolgenden Methoden kann die Temperatur variiert werden, um dynamische Phänomene (z. B. Ligandenaustausch, Spingleichgewicht, Elek-

tronentransfer, Reaktionskinetik) zu untersuchen und Aktivierungsenergien, Geschwindigkeitskonstanten oder Enthalpien zu erhalten.

Generell ist bei der Interpretation der Messdaten zu beachten, in welcher Phase (fest, gelöst, gasförmig) die Verbindung vorliegt und in welchem Zeitfenster der Messvorgang erfolgt. Ein fluktuierendes Verhalten von Metallkomplexen manifestiert sich häufig nur in Lösung, nicht aber im festen Zustand. Eine schnellere Fluktuation als das Zeitfenster der Methode zeigt bei der Messung eine gemittelte Form, einen gemittelten Wert für die Verbindung. Ist die Dynamik langsam im Vergleich zum Zeitfenster, dann werden die Grenzformen der Verbindung gemessen. Im Zeitbereich der Methode treten Bandenverbreiterungen auf.

**CHN-, Elementar-, Metallanalyse.** Hinweise auf Komplexzusammensetzung, Metall : Ligand-Verhältnis.

**Infrarot- und Raman-Schwingungsspektroskopie.** (s auch Abschn. 1.1.2.2) Bandenlagen (Wellenzahl,  $\text{cm}^{-1}$ ) und relative Bandenintensitäten (%-Absorption) von Liganden können sich bei Metallanbindung ändern (neue Banden, Aufspaltung von Banden). Aus dem Vergleich der Spektren des freien Liganden und des Metallkomplexes können Hinweise auf die Koordinationsart erhalten werden (Bsp.  $\text{O}_2$ -Liganden, Abschn. 3.12), insbesondere, wenn aus analogen Komplexen die Koordination über Kristallstrukturanalyse abgesichert wurde. Aus der Frequenz und Zahl der wenig gekoppelten Valenzschwingungen von Carbonyl- u. ä. Liganden lassen sich Aussagen zur Metall→Ligand- $\pi$ -Rückbindung und zur Symmetrie des Carbonylkomplexes ableiten (s. Abschn. 4.3.1.1).

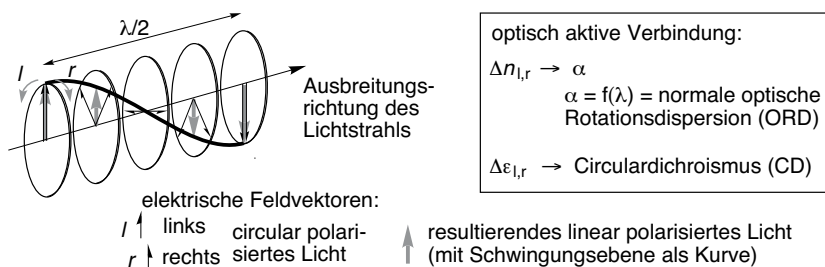
**NMR-Spektroskopie.** (s. auch Abschn. 1.1.2.1) Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der NMR-Spektroskopie sind in der Regel diamagnetische Komplexe. Paramagnetische Metallkomplexe zeigen oft sehr starke Bandenverbreiterungen und eine große Änderung der chemischen Verschiebungen. Wichtige NMR-Kerne bei Metallkomplexen sind  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  neben evtl.  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  und zunehmend auch  $^{15}\text{N}$  in organischen Liganden. Relevante Spin-1/2-Metallkerne sind  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{107/109}\text{Ag}$ ,  $^{111/113}\text{Cd}$ ,  $^{117/119}\text{Sn}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{203/205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ . Bei höherer Symmetrie um das Metallatom können auch Spin-3/2- und -5/2-Kerne sinnvolle NMR-Informationen liefern; Beispiele sind  $^{27}\text{Al}$  (5/2),  $^{65}\text{Cu}$  (3/2),  $^{91}\text{Zr}$  (5/2).

Die Zahl der Signale (Peaks) gibt die Zahl der (chemisch) unterschiedlichen X-Atome an. Eine Integration der Signale entspricht dem Verhältnis der unterschiedlichen X-Atome; bei  $^1\text{H}$ -entkoppelten Spektren von Heterokernen ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  u. a.) allerdings nicht mehr gut anwendbar. Die chemische Verschiebung ( $\delta$  in ppm) korreliert mit der Umgebung des Kerns. Eine Peakverbreiterung zeigt dynamische Phänomene im Zeitfenster der NMR-Spektroskopie an ( $10^{-3}$ – $10^{-8}$  s). Signalaufspaltungen (in Hz) sind auf Kopplungen mit anderen (1/2-)Kernspins zurückzuführen und liefern Aussagen zur Zahl und Geometrie der Nachbarkerne. Beispiel: Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Platin-bis(triarylphosphan)-Komplexen zeigt eine  $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplung größer als 3000 Hz eine *cis*-, kleiner als 3000 Hz eine *trans*-Stellung der Phosphanliganden an.

**ESR/EPR-Spektroskopie.** (ESR = Elektronenspinresonanz, EPR = elektronenparamagnetische Resonanz) Messung der paramagnetischen Eigenschaften von Atomen oder Molekülen im Magnetfeld. Die ungepaarten Elektronen koppeln mit den magnetischen Momenten der Atomkerne im Molekül, so dass aus der resultierenden Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien Aussagen zur Molekülstruktur möglich werden. ESR erlaubt z. B. die Charakterisierung von elektronisch labilen Übergangsmetallverbindungen oder die Identifizierung der Ligandensphäre von Metallproteinen.

**UV/Vis-Spektroskopie.** Die elektronischen Übergänge (in Wellenlänge nm oder Wellenzahl  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $d \rightarrow d$ ,  $f \rightarrow f$ , Metall $\leftrightarrow$ Ligand-Charge-Transfer) geben Aussagen zur elektronischen Situation in Metallkomplexen (Kristall-/Ligandenfeldaufspaltung, Ligandenstärke, s. Abschn. 3.9.4 u. 7). Die Intensität der Extinktion ist direkt proportional zur Konzentration (Lambert-Beer'sches Gesetz). Mit einem Zeitfenster von  $10^{-14}$  s ist es eine sehr schnelle Methode für kinetische Untersuchungen.

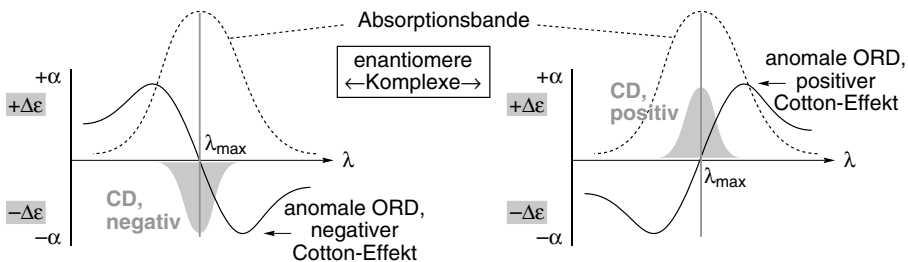
**CD-Spektroskopie.** (CD = Circulardichroismus) Optische Aktivität kann durch die Drehung der Ebene von linear polarisiertem monochromatischem Licht bei Durchtritt durch eine Lösung verifiziert werden. Die Lichtebene wird durch eine optisch aktive Verbindung, in der ein Enantiomer alleine vorliegt oder überwiegt, gedreht. Für ein Verständnis der Ebenendrehung bei linear polarisiertem Licht kann man sich einen solchen Lichtstrahl als eine Überlagerung eines rechts- und links-circular polarisierten Strahls mit gleicher Amplitude und gleicher Phase vorstellen.



Bei einem circular polarisierten Lichtstrahl dreht sich der elektrische Feldvektor einmal um  $360^\circ$  innerhalb einer Wellenlänge. Rechts- und links-circular polarisiertes Licht sind wie Spiegelbilder, also enantiomorph zueinander. Dementsprechend sind auch die physikalischen Wechselwirkungen der beiden circular polarisierten Strahlen mit den enantiomeren Molekülen verschieden. Die wichtigsten Unterschiede sind ein veränderter Brechungsindex für das links- und rechts-drehende Molekül ( $n_l$  und  $n_r$ ) und ein anderer molarer Extinktionskoeffizient ( $\varepsilon_l$  und  $\varepsilon_r$ ). Aus den verschiedenen Brechungsindizes resultiert eine unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit für den links- und rechts-circular polarisierten Strahl. Damit ergibt sich die optische Drehung mit dem Drehwinkel  $\alpha$ . Durch die anderen Extink-

tionskoeffizienten werden die beiden Teilwellen unterschiedlich stark absorbiert. Sie weisen nach Durchtritt durch die Probe eine andere Amplitude auf, so dass aus der Überlagerung der circularen Anteile kein linear, sondern ein elliptisch polarisiertes Licht resultiert. Die Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r$ , heißt **Circulardichroismus** (CD). Sowohl der Drehwinkel  $\alpha$  als auch der Circulardichroismus sind eine Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  des polarisierten Lichts. Die Abhängigkeit des Drehwinkels  $\alpha$  von der Wellenlänge wird **normale optische Rotationsdispersion** (ORD) genannt.

Der Circulardichroismus wird vor allem bei elektronischen Übergängen im sichtbaren oder ultravioletten Bereich des Spektrums beobachtet. In diesem Bereich wird auch die ansonsten stetige Ab- oder Zunahme der Drehwertänderung gestört. Die spezifische Drehung ändert sich stark, wenn man sich einer Absorptionsbande nähert. Es treten ein lokales Minimum, ein Nulldurchgang und ein Maximum für den Drehwinkel im Bereich einer Absorptionsbande auf (Abb. 3.63). Der Grund ist, dass sich in diesem Bereich die Brechungsindizes schnell mit der Wellenlänge ändern. Diese Anomalie in der Rotationsdispersionskurve bezeichnet man als **anomale optische Rotationsdispersion** (anomale ORD). Sie wurde von dem französischen Physiker Aimé Cotton erstmals beschrieben und nach ihm **Cotton-Effekt** genannt. Unter dem Begriff Cotton-Effekt werden teilweise CD und ORD zusammengefasst. Das Vorzeichen des Circulardichroismus im Bereich der Absorptionsbande oder die Reihenfolge, in der Minimum und Maximum der optischen Rotationsdispersion in Richtung kürzerer Wellenlänge durchlaufen werden, erlauben im Vergleich von analogen Substanzen die Festlegung der absoluten Konfiguration



**Abb. 3.63:** Idealisierte Kurven für den Circulardichroismus (CD) und die anomale optische Rotationsdispersion (ORD) im Bereich einer isolierten Absorptionsbande für zwei Moleküle mit entgegengesetzter absoluter Konfiguration. CD ist die Differenz der Extinktionskoeffizienten  $\Delta\varepsilon$  und ORD die Abhängigkeit des Drehwinkels  $\alpha$  von der Wellenlänge  $\lambda$ . Die anomale ORD, d. h. das Auftreten von Maxima und Minima im Bereich der Absorptionsbande, wird Cotton-Effekt genannt. Ein positiver Cotton-Effekt liegt vor, wenn von längeren zu kürzeren Wellenlängen zuerst ein lokales Maximum und dann ein Minimum durchschritten wird. Der Nulldurchgang der anomalen ORD, d. h. die Umkehrung der Drehrichtung des polarisierten Lichts erfolgt bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Für ein Enantiomerenpaar unterscheiden sich CD und anomale ORD nur im Vorzeichen und nicht im Betrag. Bei nahe benachbarten Absorptionsbanden überlagern sich die ORD-Kurven.

von chiralen Verbindungen. Der Verlauf der CD- und der ORD-Kurve für den Bereich der Absorptionsbanden von zwei enantiomeren Chromophoren ist spiegelbildlich zur Abszisse (Abb. 3.63).

Als Regel gilt, dass analoge Verbindungen die gleiche absolute Konfiguration haben, wenn die entsprechenden elektronischen Übergänge Cotton-Effekte (ORD und CD) mit dem gleichen Vorzeichen zeigen (vgl. Abb. 3.43). Probleme bereiten aber die Voraussetzung der „entsprechenden“ elektronischen Übergänge und die Auflösung von Spektren mit überlappenden Cotton-Effekten.

**Mößbauer-Spektroskopie.** Die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen aus einer radioaktiven Quelle des zu untersuchenden Elements (notwendige Voraussetzung) ermöglicht über die Isomerieverschiebung (IS oder  $\delta$  in mm/s) eine Aussage zur Oxidationsstufe und chemischen Umgebung des absorbierenden Kerns. Energieunterschiede zwischen Quelle und Absorber werden durch eine Relativbewegung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (Doppler-Effekt) kompensiert. Es genügen Geschwindigkeiten zwischen  $\pm 10$  mm/s, um z. B. die Hyperfeinstruktur des wichtigsten Mößbauer-Kerns  $^{57}\text{Fe}$  (nur 2.5 % natürliche Häufigkeit) aufzulösen. Eine Quadrupolaufspaltung (QS in mm/s), d. h. ein Dublett der Resonanzlinie tritt bei unsymmetrischer Ladungsverteilung der d-Elektronen (z. B.  $\text{Fe}^{2+}$ -d<sup>6</sup>-high-spin oder  $\text{Fe}^{3+}$ -d<sup>5</sup>-low-spin im Oktaeder) oder einer unsymmetrischen Ligandengeometrie auf. Bei Eisenverbindungen können so z. B. temperaturabhängige Spingleichgewichte verfolgt werden (s. Abschn. 3.9.7). Eine magnetische Wechselwirkung der Atome äußert sich in einer magnetischen Hyperfeinaufspaltung, bei  $^{57}\text{Fe}$  in einer Sextett-Struktur. Intensiver untersucht und als Strahlenquellen genutzt werden neben  $^{57}\text{Fe}$  (entsteht aus  $^{57}\text{Co}$ ),  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  (entsteht aus  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ),  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{127}\text{I}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$  und  $^{195}\text{Pt}$ .

**Massenspektrometrie.** Die Probe wird mit verschiedenen Methoden in die Gasphase überführt und ionisiert. Die Ionen werden entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung ( $m/z$ ) getrennt und registriert. Unzersetzt verdampfbare Neutralkomplexe, z. B. Metallcarbonyle, Metallocene u. a. metallorganische Verbindungen, können gut aus der Festsubstanz identifiziert werden. Für die Untersuchung thermisch empfindlicher Moleküle eignen sich Felddesorptionsprozesse, mit der Elektrospray-Ionisation (ESI) als moderner Ausprägung. Nicht unzersetzt verdampfbare Metallkomplexe und Komplexionen werden als Lösung in ein ESI-MS eingebracht. Die ESI erfolgt aus homogener Lösung unter Normaldruck und bei Raumtemperatur. Durch Sprühen der Analytlösung werden Nebel von kleinen geladenen Tröpfchen erzeugt, aus denen anschließend Ionen gebildet werden. Es lassen sich weitere im Rahmen von Komplexgleichgewichten vorliegende Spezies erkennen und so das Verhalten eines Komplexes in Lösung untersuchen. Eine gewisse Vorsicht ist allerdings bei der Interpretation geboten, da solche Spezies auch erst während der Elektrospray-Ionisation entstehen können und eine Quantifizierung sehr schwierig ist.

**Magnetische Messungen.** Neben ESR/EPR-, Mößbauer-Spektroskopie und Neutronenbeugung werden zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mag-



netische (Gouy- oder Faraday-)Waagen oder Vibrations- sowie SQUID-Magnetometer (superconducting quantum interference device) verwendet. SQUID-Magnetometer eignen sich besonders für eine präzise Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$ , da sie kleinste Änderungen des magnetischen Flusses  $\Phi$  in Vielfachen des magnetischen Flussquantums  $\Phi_0 = h/(2e)$  detektieren können. Hieraus folgt als Messgröße das magnetische Moment  $\mu$  der untersuchten Probe in einem Magnetfeld der Stärke  $H$ . Mithilfe des Moments wird die Volumenmagnetisierung  $M_V$  und die Volumensuszeptibilität  $\chi_V$  bestimmt, welche allgemein eine richtungsabhängige Größe ist. Bei hohen Feldern und niedrigen Temperaturen ist zwischen der magnetischen Suszeptibilität gemäß  $M_V = \chi_V \cdot H$  und der differentiellen Suszeptibilität ( $\chi_{V,d} = \partial M_V / \partial H$ ) zu unterscheiden. Aus der Volumensuszeptibilität  $\chi_V$  folgt die Massensuszeptibilität  $\chi_g$  sowie die molare Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  (s. Abschn. 2.7). Diese Werte werden meist noch im CGS-Einheitensystem angegeben.

Um die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  eines Stoffes analysieren zu können, muss die aus den Rohdaten ermittelte Suszeptibilität um den durch den apparativen Aufbau (Probenhalter, usw.) hervorgerufenen Anteil korrigiert werden, der vorab durch Leermessungen charakterisiert wird. Liegt der Fokus der Analyse wie in den meisten Fällen auf den para- und ferri- bzw. ferromagnetischen Eigenschaften eines Stoffes, muss sein diamagnetischer Anteil  $\chi_{dia}$  gemäß  $\chi_{para} = \chi - \chi_{dia}$  ( $\chi_{dia} < 0$ ) berücksichtigt werden, um einen Vergleich der experimentellen  $\chi_{para}$ -Werte z. B. mit dem Curie-Gesetz zu ermöglichen.  $\chi_{dia}$  kann oftmals aus tabellierten Inkrementen berechnet werden.

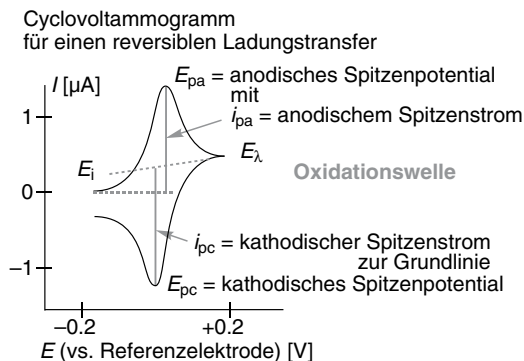
Die paramagnetischen Anteile  $\chi_{para}$  werden in der Magnetochemie typischerweise als molare Magnetisierung  $M_{mol}$  in Abhängigkeit vom angelegten Feld  $H$  bei konstanter Temperatur  $T$  (auch in Form einer Hysteresekurve) sowie als Produkt aus molarer Suszeptibilität und Temperatur  $\chi_{mol} \cdot T$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Magnetfeld analysiert. Diese Auftragungen helfen, viele magnetische Charakteristika des Stoffes auf den ersten Blick zu erkennen. Eine Alternative zu  $\chi_{mol} \cdot T$  ist das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  (in Bohr'schen Magnetonen  $\mu_B$ ), das im CGS- und im SI-Einheitensystem gleiche Werte annimmt:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = \sqrt{\frac{3k}{\mu_0 N_A \mu_B^2} \chi_{mol} \cdot T} = \frac{797.73}{\sqrt{\text{m}^3 \text{K mol}^{-1}}} \sqrt{\chi_{mol,SI} \cdot T} = \frac{2.8279}{\sqrt{\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}}} \sqrt{\chi_{mol,CGS} \cdot T}$$

Der Faktor  $4\pi$  in  $\chi_{mol,SI} = 4\pi \chi_{mol,CGS}$  ergibt sich durch den Wechsel vom SI- zum CGS-Einheitensystem. Nur für den Grenzfall des Curie-Paramagnetismus sind  $\mu_{eff}$  (vgl. Curie-Gesetz) und  $\chi_{mol} \cdot T$  temperaturunabhängig, im Allgemeinen sind diese Größen jedoch temperaturabhängig.

**Cyclovoltammetrie.** In einem üblichen cyclovoltammetrischen Experiment wird ausgehend von einem Anfangspotential  $E_i$  dieses über die Zeit bis zu einem Umkehrpotential  $E_\lambda$  geändert und von dort zeitlich linear wieder zum Ausgangswert zurückgeführt. Die Vorschub- oder Potentialänderungsgeschwindigkeit in

mV/s bis V/s ist dabei eine wichtige Variable. Der gemessene Strom  $I$  (in  $\mu\text{A}$ ) als Funktion des Potentials ist das Cyclovoltammogramm.



Metallkomplexe mit stabilisierenden organischen Liganden lassen sich häufig reversibel oxidieren und/oder reduzieren. Die Redoxreaktionen können metall- oder ligandenzentriert sein, was durch Vergleich z. B. mit den Redoxreaktionen des freien Liganden ermittelt werden kann. Die Zahl der übertragenen Elektronen  $n$  ergibt sich aus  $n = i_{pa}/i_{pc}$ . Bei einer Oxidationswelle ( $E_{\lambda} > E_i$ ) zeigt ein positiveres (höheres) Halbstufenpotential  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ , dass der Komplex im Vergleich schwieriger zu oxidieren ist. Bei einer Reduktionswelle ( $E_{\lambda} < E_i$ ) zeigt ein negativeres (niedrigeres) Halbstufenpotential im Vergleich eine schwierigere Reduktion an. Mit der Cyclovoltammetrie können die Donor- und Akzeptororbitale für Einelektronen-Transferreaktionen lokalisiert werden.

Im Vergleich von Komplexen desselben Metalls mit verschiedenen Liganden lassen die Redoxpotentiale sich mit den Molekülorbitalen des Komplexes und dem elektronenziehenden oder -schiebenden Charakter von funktionellen Gruppen korrelieren. Eine Zunahme des Redoxpotentials  $E_{1/2}$  einer Oxidationswelle entspricht einer Abnahme der Orbitalenergie des (höchsten) besetzten Donororbitals aus dem das entfernte Elektron stammt, z. B. durch stärker elektronenziehende Gruppen. Elektronenziehende Gruppen begünstigen die reduzierte Form  $[\text{ML}]^{c+}$  eines Komplexes gegenüber der oxidierten Form, d. h. der Komplex ist schwieriger zu  $[\text{ML}]^{(c+1)+}$  zu oxidieren. Gleichzeitig erleichtern elektronenziehende Gruppen die Reduktion eines Komplexes, d. h. diese erfolgt bei weniger negativen Potentialen. Das Potential einer Reduktionswelle korreliert mit der Energie des (niedrigsten) unbesetzten Akzeptororbitals in das das Elektron gelangt.

Ein Cyclovoltammogramm liefert nicht nur das Redoxpotential als thermodynamischen Parameter, sondern auch Aussagen zur Kinetik von Elektrodenreaktionen, die die heterogenen und homogenen Elektronentransferschritte und angekoppelten chemischen Reaktionen umfassen. Die Cyclovoltammetrie eignet sich weiterhin zur Charakterisierung von reaktiven Zwischenstufen.

**Röntgenbeugung.** Die **Einkristallstrukturanalyse** durch Röntgenbeugung (Kristallstrukturanalyse) ist die zur Untersuchung der Kristall- und Molekülstruktur kristalliner Substanzen am häufigsten verwendete Methode. Mit ihr lässt sich die räumliche Anordnung der Atome in einkristallinen Festkörpern mit Hilfe von Röntgenstrahlen ermitteln. Die Wellenlängen von Röntgenstrahlen (z. B. Mo-K $\alpha$ -Linie mit  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) entsprechen den Atomabständen in Kristallgittern (1–3  $\text{\AA}$ ). Die Röntgenstrukturanalyse basiert auf der Beugung (Diffraktion) und Interferenz der Röntgenstrahlen an den Elektronen der Gitteratome. Grundlage ist die Bragg'sche Gleichung. Als Ergebnis erhält man eine Verteilung der Elektronendichte.

Wasserstoffatome sind mit Röntgenbeugung neben schweren (Metall-)Atomen allerdings nur schlecht erfassbar. Im Periodensystem benachbarte Elemente (z. B. C und N) können ebenfalls kaum unterschieden werden (Alternative: Neutronenbeugung, s. u.).

Bei röntgenkristallinen (nicht aber bei amorphen) Pulvern kann die **Röntgen-Pulverdiffraktometrie** als Beugungsverfahren zur schnellen Identifizierung („Fingerprint“), Charakterisierung und gegebenenfalls auch Strukturbestimmung dienen. Das Ergebnis der Messung ist ein Pulverdiffraktogramm (Auftragung der Intensität der Reflexe als Funktion des Beugungs-(Bragg-)Winkels  $2\theta$ ). Pulveruntersuchungen kann man bei tiefen oder hohen Temperaturen aber auch unter Druck in Diamant-Stempelzellen durchführen. Dadurch können z. B. Phasenumwandlungen detektiert werden.

Der Vergleich eines anhand einer größeren Probenmenge gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem simulierten Diffraktogramm aus Einkristalldaten ermöglicht eine Überprüfung, ob der verwendete Einkristall repräsentativ für die Gesamprobe und diese phasenrein war.

Gelingt es nicht, hinreichend große und qualitativ gute Einkristalle zu züchten, so kann man versuchen, anhand eines hochaufgelösten Pulverdiffraktogramms mit Hilfe eines Strukturmodells über Rietveld-Methoden die Strukturparameter zu verfeinern.

**Neutronenbeugung.** Von Kernreaktoren gelieferte thermische Neutronen besitzen ähnliche Wellenlängen und vergleichbare Querschnitte für die Streuung an Materie wie Röntgenstrahlung, weshalb mit ihnen gleichartige Beugungsexperimente zur (Kristall-)Strukturuntersuchung möglich sind. Röntgenstrahlen werden an den Elektronen gestreut, so dass die Streuintensität stark mit der Ordnungszahl ansteigt und mit dem Streuwinkel stark abfällt. Neutronen werden an den Atomkernen gestreut. Dadurch wird eine aus Kernwechselwirkungskräften resultierende Kernstreuung und bei paramagnetischen Atomen eine magnetische Streuung aufgrund von Dipol–Dipol-Wechselwirkungen erzeugt. Mit der Neutronenbeugung können magnetische Strukturen z. B. von Antiferromagnetika und Ferrimagnetika, insbesondere Form und Größe der magnetischen Elementarzelle und die Richtung der magnetischen Momente bestimmt werden. Der Neutronen- kann im Gegensatz zum Röntgenstrahl wegen seines eigenen magnetischen Vektors zwischen Atomen bzw. Ionen unterschiedlicher Spinausrichtung differenzieren.

Die Streufaktoren steigen nur sehr wenig und unregelmäßig mit der Ordnungszahl an. Elemente ähnlicher Ordnungszahl ( $\Delta Z \leq 3$ ) aber mit verschiedenen Streufaktoren können so unterschieden werden. Wasserstoffatome sind, insbesondere als Deuteriumatome (D deutlich höherer Streufaktor als H), mit Neutronenbeugung auch neben schweren Atomen gut messbar. Die Neutronenbeugung besitzt eine unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Isotopen desselben Elements, z. B. Wasserstoff und Deuterium. Isotopenverteilungen können ermittelt werden.

**Thermische Analysemethoden.** Thermische Analysen bezeichnen Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt wird. Methoden und Techniken beruhen auf Vorgängen, die mit Enthalpieänderungen verbunden sind. Die Probe wird nach einem festgelegten Programm erhitzt oder abgekühlt. Die physikalischen Eigenschaften des Stoffs werden als Funktion der Temperatur in einem Thermogramm aufgezeichnet. Es werden darin Änderungen der Aggregatzustände, Phasenänderungen und der Ablauf chemischer Reaktionen angezeigt.

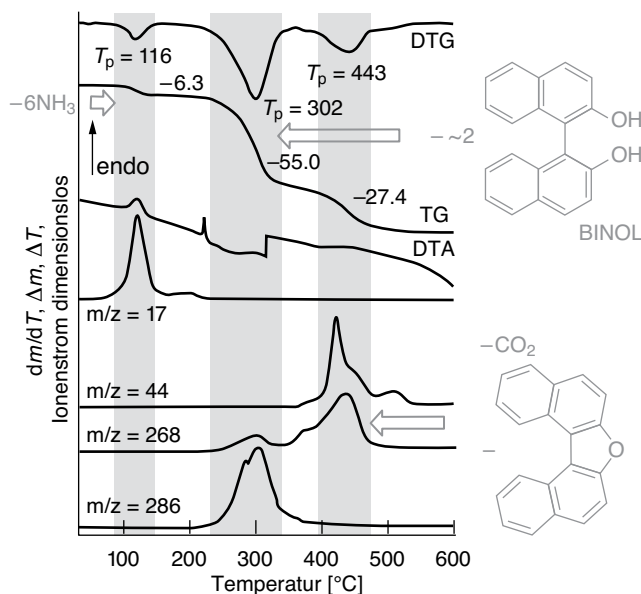
Bei der **Thermogravimetrie (TG)** oder **thermogravimetrischen Analyse (TGA)** wird die Massen- („Gewichts-“)änderung der Probe im Verlauf eines Temperaturprogramms gemessen. Eine Massenänderung tritt ein, wenn bei thermischer Probenreaktion durch Trocknung oder Zersetzung (Oxidation) flüchtige Bestandteile, z. B. Wasser, Kohlendioxid, freie Liganden usw. gebildet werden (Abb. 3.64).

Jede Stufe in einem solchen Thermogramm entspricht einer bestimmten Reaktion und kann der Freisetzung eines Stoffs oder der Bildung eines neuen Stoffs zugeordnet werden. Die Stufenhöhe entspricht der Massendifferenz. Zur genauen Identifizierung des freigesetzten gasförmigen Stoffs ist es möglich, die Thermogravimetrie mit einem Massenspektrometer zu koppeln (TG/MS) (Abb. 3.64).

Wird unter Luft- oder Sauerstoffatmosphäre gemessen, sind neben Zersetzungen auch Oxidationsreaktionen denkbar, die sowohl zu einer Gewichtsabnahme, als auch zu einer Gewichtszunahme führen können.

Die **Differentialthermogravimetrie (DTG)** zeichnet die 1. Ableitung der TG-Kurve auf, mit besser zu erkennenden Umwandlungstemperaturen als Peak-Temperaturen ( $T_p$ ) (Abb. 3.64).

In der **Differenz-Thermoanalyse (DTA)** wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer bekannter Vergleichs-Proben gemessen. Beide durchlaufen das gleiche Temperatur-Zeit-Programm, d. h. befinden sich im gleichen Ofen, mit gleichem Heizelement, aber separaten Thermoelementen. Die Vergleichssubstanz zeigt im untersuchten Temperaturbereich keine thermischen Effekte. Die Aufheizgeschwindigkeit wird so gewählt, dass die Temperatur der Vergleichssubstanz linear mit der Zeit ansteigt. Die jeweilige Temperatur von Probe und Vergleichssubstanz wird gemessen. Die thermischen Effekte in der Probe führen zu einer Temperaturdifferenz. Positive Signale bedeuten eine Umwandlung der Probe unter



**Abb. 3.64:** DTG-, TG-, DTA- und MS-Trend-scan-Kurven für die Verbindung  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}[\text{BINOLAT}]^{2-}$  ( $\text{BINOL})_2$  ( $m/z = 17$ :  $\text{NH}_3$ ,  $m/z = 44$ :  $\text{CO}_2$ ,  $m/z = 268$ : Dinaphthofuran und  $m/z = 286$ : BINOL). Die Zahlenwerte zu den Kurven beziehen sich auf die Peak-Temperatur ( $T_p$ ) in °C (DTG) und auf den Massenverlust in % (TG). Die TG- und DTG-Kurven zeigen drei Masseverluste. Alle entsprechen endothermen Vorgängen, wie die DTA-Kurve illustriert. Der erste TG-Masseverlust (Peak-Temperatur  $T_p = 116$  °C) entspricht dem Verlust aller Amminliganden (MS-trend-scan  $m/z = 17$ ;  $\Delta m_{\text{exp}}$ : 6.3,  $\Delta m_{\text{theo}}$ : 6.4 %). Im nächsten TG-Schritt ( $T_p = 302$  °C) gehen die beiden freien BINOL-Moleküle verloren ( $m/z = 286$ ,  $\Delta m_{\text{exp}}$ : 55.0,  $\Delta m_{\text{theo}}$ : 54.9 %). Das letzte TG-Ereignis ( $T_p = 443$  °C) entspricht dem gleichzeitigen Verlust von BINOLAT als BINOLAT- $\text{O}^{2-}$  ( $m/z = 268$ , äquivalent zum Derivat Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]furan) und Kohlenstoffdioxid ( $m/z = 44$ ) ( $\Delta m_{\text{exp}}$ : 27.4,  $\Delta m_{\text{theo}}$ : 25.0 %; berechnete Werte sind nur für das Furan, ohne  $\text{CO}_2$ ). Das  $\text{CO}_2$  kann durch partielle Oxidation des BINOLATs gebildet werden. Die Intensität der Peaks im Massenspektrum gibt keine Aussage zu den relativen Mengen von Dinaphthofuran und  $\text{CO}_2$ .

Aufnahme von Energie (Wärme), d. h. eine endotherme Reaktion (Abb. 3.64). Negative Signale entsprechen einer Umwandlung der Probe unter Freisetzung von Energie (Wärme), d. h. einer exothermen Reaktion.

Die Signalfäche korreliert mit der Masse der reaktiven Substanz, der thermischen Leitfähigkeit und der Reaktionsenthalpie. Schärfe und Form des Signals hängen mit der Art der Umwandlung zusammen. Ein relativ scharfes Signal kennzeichnet einen physikalischen Übergang, ein breites Signal eine chemische Veränderung und ein teilweise gezackter Kurvenverlauf eine Zersetzung der Probe.

Bei der **dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC)** wird die Differenz der Energiezufuhr zu einer Probensubstanz und einem bekannten Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen. Beide Proben haben ihr eigenes Heiz- und Thermoelement. In sehr kurzen Zeitabständen

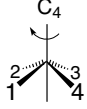
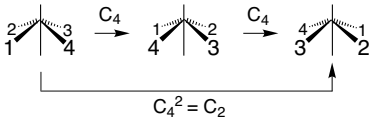

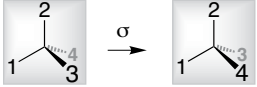

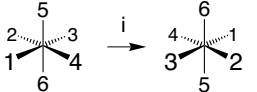
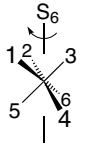
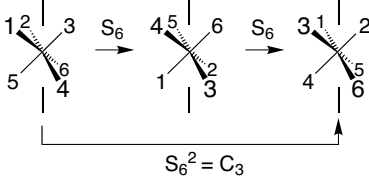
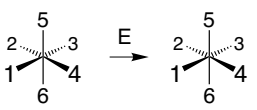
werden die Temperaturen an beiden Messzellen verglichen. Die Temperaturdifferenzen führen über einen Regelkreis zu einer Änderung der Heizleistung, so dass beide Proben auf gleicher Temperatur gehalten werden (Temperaturausgleich). Die dazu erforderliche Wärmerate  $dH/dT$  wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es werden Reaktionen und Umwandlungen aufgrund von Temperaturdifferenzen registriert. Die Methode ist besonders geeignet für quantitative Untersuchungen von Enthalpieänderungen (endotherm und exotherm), die damit konkret in J/g oder J/mol erfasst werden können (s. Beispiel zum Spinübergang in Abschn. 3.9.7).

## 3.21 Anhang

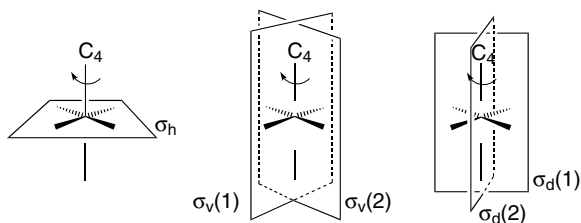
### 3.21.1 Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

An dieser Stelle kann nur eine kurze Einführung in die Gruppentheorie gegeben werden. Für eine vertiefte Behandlung wird auf die weiterführende Literatur verwiesen. Die Molekülsymmetrie ist eine **Punktsymmetrie**. Es finden sich, anders als bei der Kristallsymmetrie, keine translatorischen Symmetrieelemente. Man unterscheidet bei der Punktsymmetrie zwischen den **Symmetrieelementen** und den sich daraus ergebenden **Symmetrieeoperationen**. Es gibt vier grundlegende Symmetrieelemente: Drehachsen  $C_n$ , Spiegelebenen  $\sigma$ , Symmetrie- oder Inversionszentrum  $i$  und Drehspiegelachsen  $S_n$  (Tab. 3.21).

Tab. 3.21: Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen.

Symmetrieelement – geometrisches Objekt –	Beispiel	Symmetrieeoperation – mathematische Operation –	Beispiel
1) Linie → Drehachse, $C_n$		eine oder mehrere Drehungen um diese Achse $C_n^{(1)}, C_n^{(2)}, \dots, C_n^{(n-1)}$	$C_4, C_4^2 (= C_2)$ und $C_4^3$ sind die Symmetrieeoperationen, die sich aus einer $C_4$ -Achse ergeben. 
2) Ebene → Spiegelebene, $\sigma$ ( $\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$ ) <sup>a)</sup>		Spiegelung in der Ebene $\sigma$	
3) Punkt → Symmetriezentrum oder Inversionszentrum, $i$		Spiegelung aller Atome am Zentrum, Punktspiegelung $i$	
4) Drehachse gekoppelt mit senkrechter Spiegelebene <sup>b)</sup> → Drehspiegelachse, $S_n$		eine oder mehrere Wiederholungen der Sequenz: Drehung gefolgt von Spiegelung in einer Ebene senkrecht zur Drehachse $S_n^{(1)}, S_n^{(2)}, \dots, S_n^{(n-1)}$	$S_6, S_6^2 (= C_3), S_6^3 (= i), S_6^4 (= C_3^2)$ und $S_6^5$ sind die Symmetrieeoperationen, die sich aus einer $S_6$ -Achse ergeben 
–	–	Identität E, keine Veränderung des Moleküls	

<sup>a)</sup> Die Spiegelebenen werden üblicherweise noch mit einem kleinen Index versehen, der ihre Lage zur Hauptdrehachse anzeigt. Der Index  $h$  – horizontal ( $\sigma_h$ ) bezeichnet eine Spiegelebene senkrecht zur Hauptachse, die Indizes  $v$  – vertikal ( $\sigma_v$ ) und  $d$  – diedrisch ( $\sigma_d$ ) Spiegelebenen, die die Hauptachse enthalten. Der Unterschied zwischen den letzten beiden besteht darin, dass es sich um zwei verschiedene Sätze von Spiegelebenen handelt. Vertikale Spiegelebenen können nicht durch Symmetrieeoperationen in diedrische überführt werden. So enthält die Punktgruppe  $D_{4h}$  (siehe nachfolgende Skizze) jeweils zwei vertikale und zwei diedrische Spiegelebenen. Innerhalb des Satzes sind die Spiegelebenen über die  $C_4$ -Operation ineinander überführbar [ $\sigma_v(1) \rightarrow \sigma_v(2)$  usw.]. Bei der Punktgruppe  $D_{4h}$  ist es beliebig, welcher der beiden Sätze als vertikale und welcher als diedrische Spiegelebene bezeichnet wird. In anderen Punktgruppen, bei denen *nur ein Satz* von Spiegelebenen vorliegt, spricht man in der Regel von vertikalen Spiegelebenen ( $\sigma_v$ ), es sei denn, die Spiegelebenen des *alleinigen Satzes* sind gleichzeitig Winkelhalbierende von  $C_2$ -Achsen. Dann bezeichnet man sie als diedrische Spiegelebenen ( $\sigma_d$ ).



b) Bei Vorliegen einer Drehsymmetrieachse  $S_n$  können gleichzeitig noch eine Drehachse gleicher Zähligkeit ( $C_n$ ) und eine dazu senkrechte Spiegelebene ( $\sigma_h$ ) als separate Symmetrieelemente vorliegen. Dies ist in den Punktgruppen  $C_{nh}$  und  $D_{nh}$  der Fall. In den Punktgruppen  $D_{nd}$  und  $S_n$  dagegen liegen Drehsymmetrieachsen vor, aber die gedankliche Drehachse und senkrechte Spiegelebene, aus denen sie sich aufbauen, sind keine eigenständigen Symmetrieelemente.

Bei einer Drehachse  $C_n$  und Drehsymmetrieachse  $S_n$  ergibt sich der Drehwinkel aus der Zähligkeit, d. h. dem Index  $n$  gemäß  $\frac{360^\circ}{n} = \text{Drehwinkel}$ . Eine zweizählige Drehachse  $C_2$  führt zu einer Drehung um  $180^\circ$ . Eine  $C_3$ -Achse gibt eine Drehung um  $120^\circ$  für die Operation  $C_3$  und um  $240^\circ$  für die Operation  $C_3^2$ . Eine vierzählige Achse  $C_4$  entspricht einer Drehung um  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  oder  $270^\circ$  für die Symmetrieeoperationen  $C_4$ ,  $C_4^2 (= C_2)$  und  $C_4^3$ . Die Drehachse mit der höchsten Zähligkeit wird immer als Hauptachse gewählt. Symmetrieeoperationen zu verschiedenen Symmetrieelementen können identisch sein (s. Tab. 3.21). So ist die  $S_6$ -Achse colinear mit einer  $C_3$ -Achse, die Symmetrieeoperationen  $S_6^2 = C_3$  und  $S_6^4 = C_3^2$  sind damit identisch. Außerdem ist hier die Symmetrieeoperation  $S_6^3$  gleich der Punktspiegelung am Inversionszentrum  $i$ .

Die Gesamtheit aller Symmetrieeoperationen für ein Molekül oder allgemein einen geometrischen Körper bildet eine **Punktgruppe**. Für eine Punktgruppe gilt die mathematische Gruppendefinition (Gültigkeit des Assoziativgesetzes, Abgeschlossenheit bezüglich der inneren Verknüpfung, neutrales Element, inverses Element zu jedem Element). Die Punktgruppen werden mit den so genannten **Schönflies-Symbolen**  $C_{2v}$ ,  $D_{4h}$ ,  $O_h$ ,  $T_d$  usw. gekennzeichnet. Die in den Punktgruppen enthaltenen Symmetrieeoperationen sind in **Charaktertafeln** tabelliert. Für die Zuordnung einer Punktgruppe zu einem Molekül oder allgemein einem geometrischen Gebilde kann das Schema in Abb. 3.65 verwendet werden.

Die oberste Reihe jeder Charaktertafel enthält ganz links das Schönflies-Symbol für die Gruppe und dann die Symmetrieeoperationen, die in Klassen zusammengefasst sind (Tab. 3.22). So gehören z. B. die Symmetrieeoperationen  $C_4$  und  $C_4^3$  in der Punktgruppe  $D_{4h}$  (s. u.) zu einer Klasse. Es ergibt sich so der Eintrag  $2C_4$ , d. h. 2 Operationen finden sich in der Klasse  $C_4$ . Wie oben dargelegt, gehören auch jeweils die beiden  $\sigma_v$ - oder  $\sigma_d$ -Spiegelebenen zu einer Klasse, sodass sich damit die Eintragungen  $2\sigma_v$  oder  $2\sigma_d$  erklären. Die Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen einer Gruppe ist die Gruppenordnung.



- 1) Das Molekül gehört zu einer speziellen Gruppe:
  - a) Lineares Molekül:  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$
  - b) Liegen *mehrere* Achsen höherer Ordnung vor: T,  $T_h$ ,  $T_d$ , O,  $O_h$ , I,  $I_h$
- 2) Existieren *keine* Dreh- oder Drehspiegelachsen:  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_i$
- 3) Es gibt es nur *eine*  $S_{2n}$ -Achse ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ): ( $S_2 = C_i$ )  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$ , ...
- 4) Es gibt *eine*  $C_n$ -Achse (unabhängig von evtl. vorliegender  $S_{2n}$ -Achse)

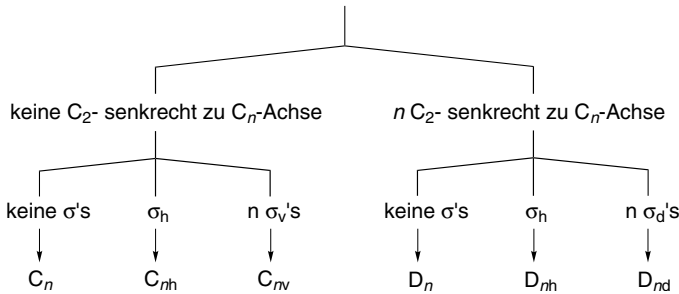


Abb. 3.65: Schema zur Symmetrieeinordnung von Molekülen und geometrischen Körpern.

Tab. 3.22: Allgemeine Darstellung zum Aufbau und der Bedeutung einer Charaktertafel (siehe dazu auch die Charaktertafel für  $C_{2v}$ ).

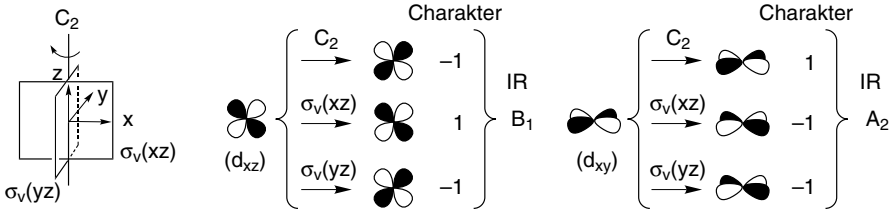
Punktgruppen-Schönflies-Symbol	Klassen der Symmetrieeoperationen und Zahl der Operationen je Klasse (s. Tab. 3.21)	Symmetrie der p-Orbitale; Infrarot-Aktivität der irreduziblen Darstellung	Symmetrie der d-Orbitale; Raman-Aktivität der irreduziblen Darstellung
Symmetriesymbol der irreduziblen Darstellung (A, B, E, T, s. Tab. 3.23)	(Zahlenblock) Charaktere der irreduziblen Darstellungen Zahlenreihe = irreduzible Darstellung	p-Orbitale x, y, z; die p-Orbitale verhalten sich wie die IR-aktiven Translationskomponenten; Rotationskomponenten $R_x$ , $R_y$ , $R_z$	d-Orbitale xy, xz, yz, $z^2$ , $x^2-y^2$ ; die d-Orbitale verhalten sich wie die Komponenten der Raman-aktiven Polarisierbarkeit

Neben der obersten Reihe besteht jede Charaktertafel aus vier Bereichen (Tab. 3.22). Im Hauptblock mit den Zahlen finden sich die Charaktere der **irreduziblen Darstellungen (Repräsentationen)** zu den jeweiligen Klassen. Jede Zahlenreihe ist eine irreduzible Darstellung. Die Zahl der Klassen ist gleich der Zahl der irreduziblen Darstellungen, sodass das Zahlenschema immer quadratisch sein muss. Den irreduziblen Darstellungen und der Gruppentheorie kommt eine große Bedeutung in der Atom- und Molekülspektroskopie zur Klassifizierung von Zuständen und zur Aufstellung von Auswahlregeln zu. Die **Charaktere** leiten sich aus einer Matrixdarstellung der Symmetrieeoperationen her. Anschaulich kann man sa-

Tab. 3.23: Symmetriesymbolik der irreduziblen Darstellungen, der Schwingungen und Orbitale.

		Bedeutung
Symbol	A, a	eindimensionale Darstellung, symmetrisch bezüglich der Drehung um die Hauptachse, rotationssymmetrisch
	B, b	eindimensionale Darstellung, antisymmetrisch bezüglich der Drehung um die Hauptachse
	E, e	zweidimensionale Darstellung, zweifach entartete Schwingungen oder Orbitale, Auftreten in Molekülen mit einer Drehachse $C_n$ und $n \geq 3$
	T, t (F, f)	dreidimensionale Darstellung, dreifach entartete Schwingungen oder Orbitale, Auftreten in Molekülen mit mehr als einer $C_3$ -Achse (z. B. Tetraeder, Oktaeder)
Index, unten	1	symmetrisch bezüglich $\sigma_v$ oder einer $C_2$ -Achse senkrecht zur Hauptachse
	2	antisymmetrisch bezüglich $\sigma_v$ oder einer $C_2$ -Achse senkrecht zur Hauptachse
	g	symmetrisch bezüglich Punktspiegelung $i$
	u	antisymmetrisch bezüglich Punktspiegelung $i$
Index, oben	'	symmetrisch bezüglich $\sigma_h$ , wenn kein Symmetriezentrum vorliegt
	"	antisymmetrisch bezüglich $\sigma_h$ , wenn kein Symmetriezentrum vorliegt
	+ -	symmetrisch bezüglich $\sigma_v$ in linearen Molekülen antisymmetrisch bezüglich $\sigma_v$ in linearen Molekülen

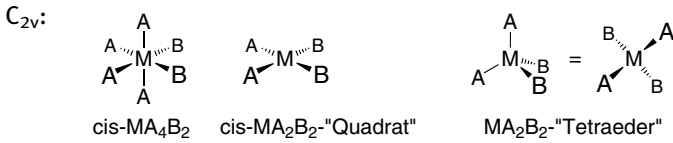
gen, dass der Charakter angibt, wie sich eine Schwingung oder ein Orbital des Moleküls in Bezug auf eine Symmetrieoperation verhält. Der Eintrag 1 drückt zum Beispiel ein symmetrisches Verhalten,  $-1$  ein antisymmetrisches Verhalten aus (s. u.). Jeder irreduziblen Darstellung in der Punktgruppe wird entsprechend ihrer Dimension und ihrem Symmetrieverhalten (vgl. Tab. 3.23) ein Symmetriesymbol (A, B, E, T) zugeordnet, das sich in der ganz linken Spalte befindet. Bei der Symmetriebeschreibung von Schwingungen und Orbitalen werden die entsprechenden Kleinbuchstaben verwendet (a, b, e, t). Diesen Buchstabensymbolen können noch tief- oder hochgestellte Indizes (<sub>1, 2, g, u, ', ", +, -</sub>) angefügt sein (Tab. 3.23). Sodann gibt es noch zwei Bereiche rechts vom Zahlenblock. In diesen Bereichen sind Sätze von algebraischen Funktionen oder Vektoren – also auch die Winkelfunktion von Orbitalen – angegeben, die als Basis für die jeweilige irreduzible Darstellung dienen können. Im ersten Bereich findet man die sechs Symbole  $x, y, z, R_x, R_y, R_z$ . Die ersten drei stehen für die Koordinaten  $x, y, z$  oder für die p-Orbitale oder die IR-aktiven Translationskomponenten, während die  $R$ s für die Rotationen um die jeweiligen Achsen stehen. Im ganz rechten Bereich sind formal die Quadrate und binären Produkte der Koordinaten ihren Symmetrieeigenschaften zugeordnet. Die jeweiligen d-Orbitale mit diesen Indizes werden entsprechend transformiert. Hin-



**Abb. 3.66:** Schematische Darstellung der Transformation ausgewählter Orbitale in der Punktgruppe  $C_{2v}$  und ihre Zuordnung zu einer irreduziblen Darstellung (IR).

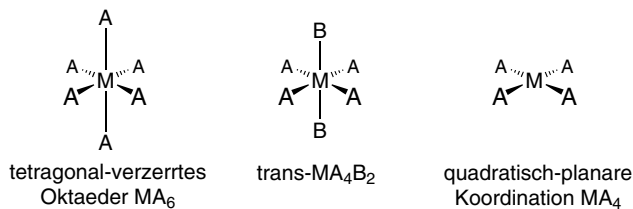
weis: Das s-Orbital am Zentralatom wird immer gemäß der total symmetrischen irreduziblen Darstellung ( $A$ ,  $A_1$ ,  $A'$  oder  $A_{1g}$ , je nach Punktgruppe) transformiert, da es keine Winkelabhängigkeit aufweist. Abb. 3.66 verdeutlicht die Transformation von ausgewählten Orbitalen für die Punktgruppe  $C_{2v}$ .

Die Charaktertafeln für die in der Koordinationschemie wichtigen Punktgruppen  $C_{2v}$ ,  $D_{4h}$ ,  $O_h$ ,  $T_d$  sind im Folgenden wiedergegeben. Zur jeweiligen Punktgruppe sind Beispiele für Koordinationspolyeder angegeben.



Schönflies-Symbol	Symmetrieeoperationen					
	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$C_{2v}$						
$A_1$	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	$y, R_x$	$yz$

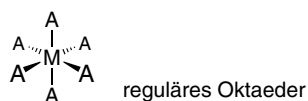
↑ Symmetriesymbol der irr. Darst.      ↑ Charaktere der irreduziblen Darstellung (Repräsentationen)      ↑ Symm. der p-Orbitale, IR-Aktivität      ↑ Symm. der d-Orbitale, Raman-Aktivität

$D_{4h}$ :

$D_{4h}$	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		

 $T_d$ :

$T_d$	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		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E	2	-1	2	0	0	$(R_x, R_y, R_z)$ $(xy, xz, yz)$	
$T_1$	3	0	-1	1	-1		
$T_2$	3	0	-1	-1	1		

 $O_h$ :

$O_h$	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		
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	$(x, y, z)$	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

### 3.21.2 Systematische Ermittlung von Russell-Saunders-Termen

**Beispiel Kohlenstoffatom.** Die Elektronenkonfiguration des C-Atoms ist  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Vollständig gefüllte Schalen oder Unterschalen sind für das Auffinden der Terme unwichtig, da für sie immer  $M_L = 0$  und  $M_S = 0$  gilt. Zu berücksichtigen sind also nur die beiden p-Elektronen. Für die p-Unterschale ist  $l = 1$  und jedes p-Elektron kann die  $m_l$ -Werte +1, 0 und -1 annehmen. Die möglichen  $M_L$ -Werte liegen daher zwischen +2 und -2 ( $M_L = \sum m_{li}$ ) (s. Abschn. 3.9.7). Für jedes der beiden p-Elektronen ist außerdem  $m_s = +1/2$  oder  $-1/2$ , sodass die möglichen  $M_S$ -Werte +1, 0 und -1 sind ( $M_S = \sum m_{si}$ ). In Tab. 3.24 sind alle erlaubten Kombinationen von  $m_l$  und  $m_s$  den  $M_L$ - und  $M_S$ -Werten zugeordnet. Die 15 möglichen Kombinationen ergeben sich anschaulich aus den Besetzungsvariationen der drei p-Orbitale mit zwei Elektronen. Dabei muss nur auf das Pauli-Prinzip geachtet werden, dass nicht beide Elektronen ein Orbital mit gleichem Spin besetzen. Die Gesamtzahl der möglichen Mikrozustände  $N$  ergibt sich nach

$$\frac{[2(2l+1)]!}{x! [2(2l+1) - x]!} \quad \text{mit } l = \text{Nebenquantenzahl und } x = \text{Elektronenzahl}$$

$m_l$	+1	0	-1	Kurznotation	$M_L$	$M_S$
	↑↓			$(1^+, 1^-) \Rightarrow$	2	0
	↑	↑		$(1^+, 0^+) \Rightarrow$	1	1
		↑	↓	$(0^+, -1^-) \Rightarrow$	-1	0
	usw.					

Aufgrund seiner Entartung von  $(2S + 1) \cdot (2L + 1)$  bildet jeder  $^{2S+1}L$ -Term in der Tabelle eine Anordnung von Mikrozuständen, die aus  $(2S + 1)$ -Spalten und  $(2L + 1)$ -Zeilen besteht. Ein  $^1D$ -Term mit  $S = 0$  und  $L = 2$  ist  $1 \cdot 5 = 5$ -fach entartet. Zu ihm gehören fünf  $M_L/M_S$ -Kombinationen in einer Spalte mit fünf Zeilen (hellgrau unterlegt in Tab. 3.24). Ein  $^3P$ -Term mit  $S = 1$  und  $L = 1$  ist  $3 \cdot 3 = 9$ -fach entartet. Er be-

**Tab. 3.24:**  $M_L/M_S$ -Zustände für die Elektronenkonfiguration  $p^2$ . Als Eintragungen in die Tabelle sind noch die einzelnen  $m_l$ -Werte angegeben, die dann den  $M_L$ -Wert ergeben. Entsprechendes gilt für die  $m_s$ -Werte, von denen der Übersichtlichkeit halber +1/2 und -1/2 nur mit einem hochgesetzten + und - gekennzeichnet sind. Zur Schattierung siehe Text.

$M_L$	$M_S$			
	+1	0	0	-1
2			(1 <sup>+</sup> , 1 <sup>-</sup> )	
1	(1 <sup>+</sup> , 0 <sup>+</sup> )		(1 <sup>-</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> , 0 <sup>-</sup> )
0	(1 <sup>+</sup> , -1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup> )	(1 <sup>+</sup> , -1 <sup>-</sup> )	(1 <sup>-</sup> , -1 <sup>-</sup> )
-1	(-1 <sup>+</sup> , 0 <sup>+</sup> )		(-1 <sup>-</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>-</sup> , 0 <sup>-</sup> )
-2			(-1 <sup>+</sup> , -1 <sup>-</sup> )	

steht aus *neun*  $M_L/M_S$ -Kombinationen in *drei* Spalten mit je *drei* Zeilen (dunkelgrau unterlegt). Der  $^1S$ -Term ( $S = 0, L = 0$ ) ist nicht entartet und besitzt nur *eine* Anordnungsmöglichkeit der Elektronen, d. h. eine  $M_L/M_S$ -Kombination (keine Schattierung). Die  $M_L/M_S$ -Kombinationen für  $p^2$  führen zu den drei Zuständen  $^3P, ^1D$  und  $^1S$ .

**Beispiel Übergangsmetallatom mit einer  $d^2$ -Konfiguration.** Zu berücksichtigen sind zwei d-Elektronen. Für die d-Unterschale ist  $l = 2$  und jedes d-Elektron kann die  $m_l$ -Werte  $+2, +1, 0, -1$  und  $-2$  annehmen. Die möglichen  $M_L$ -Werte liegen daher zwischen  $+4$  und  $-4$  ( $M_L = \sum m_{li}$ ). Für jedes der beiden d-Elektronen ist außerdem  $m_s = +1/2$  oder  $-1/2$ , sodass die möglichen  $M_S$ -Werte wiederum  $+1, 0$  und  $-1$  sind ( $M_S = \sum m_{si}$ ). In Tab. 3.25 sind alle erlaubten Kombinationen von  $m_l$  und  $m_s$  den  $M_L$ - und  $M_S$ -Werten zugeordnet. Es gibt

$$N = \frac{[2(2l+1)]!}{x! [2(2l+1) - x]!} = \frac{10!}{2! \cdot 8!} = 45 \quad \begin{array}{l} \text{mögliche } M_L/M_S\text{-Mikrozustände für} \\ l = 2 \text{ und } x = 2. \end{array}$$

Man beginnt die Auflösung der Mikrozustände immer mit der oder den längsten Spalten. In Tab. 3.25 findet man *eine* ( $2S + 1 = 1$ ) Spalte, die aus *neun* ( $2L + 1 = 9$ )

**Tab. 3.25:**  $M_L/M_S$ -Zustände für die Elektronenkonfiguration  $d^2$ . Als Eintragungen in die Tabelle sind noch die einzelnen  $m_l$ -Werte angegeben, die dann den  $M_L$ -Wert ergeben. Entsprechendes gilt für die  $m_s$ -Werte, von denen der Übersichtlichkeit halber  $+1/2$  und  $-1/2$  nur mit einem hochgesetzten  $+$  und  $-$  gekennzeichnet sind. Zur Schattierung siehe Text.

$M_L$	$M_S$								
	+1			0			-1		
4									
3									
2									
1									
0									
-1									
-2									
-3									
-4									

$M_L$	$M_S$								
	+1			0			-1		
4									
3									
2									
1									
0									
-1									
-2									
-3									
-4									

Zeilen besteht. Diese  $(1 \cdot 9)$ -Anordnung gehört einem  ${}^1G$ -Term ( $L = 4$ ). Außerdem ist die  $(1 \cdot 1)$ -Anordnung eines  ${}^1S$ -Terms zu erkennen. Denkt man sich diese grau unterlegten Zustände heraus, so verbleibt die nachstehende Tabelle. Als längste Spalten finden sich hier solche, die aus *sieben* ( $2L + 1 = 7$ ) Zeilen aufgebaut sind und zwar deren drei ( $2S + 1 = 3$ ) (hell schattierte Bereiche). Diese  $(3 \cdot 7)$ -Anordnung aus 21 Mikrozuständen gehört zu einem  ${}^3F$ -Term ( $L = 3$ ). Des Weiteren verbleiben noch eine  $(1 \cdot 5)$ -Anordnung (dunkle Schattierung) und eine  $(3 \cdot 3)$ -Anordnung (keine Unterlegung). Erstere entspricht einem  ${}^1D$ -Term, letztere einem  ${}^3P$ -Term. Zu einer  $d^2$ -Konfiguration gehören somit die Terme:  ${}^3F$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1D$  und  ${}^1S$ . In Tab. 3.26 sind die Russel-Saunders-Terme für die Elektronenkonfigurationen  $d^1$ - $d^9$  angegeben, der erste Term ist jeweils der Grundterm. Der Gleichartigkeit in den Termen für  $d^n$  und  $d^{10-n}$  liegt die Elektron-Loch-Analogie zugrunde.

**Tab. 3.26:** Russel-Saunders-Terme für die Elektronenkonfigurationen  $d^1$ - $d^9$ .

Konfiguration	$2S+1L$ -Terme
$d^1, d^9$	${}^2D$
$d^2, d^8$	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
$d^3, d^7$	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, 2x{}^2D, {}^2P$
$d^4, d^6$	${}^5D, {}^3H, {}^3G, 2x{}^3F, {}^3D, 2x{}^3P, {}^1I, 2x{}^1G, {}^1F, 2x{}^1D, 2x{}^1S$
$d^5$	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, 2x{}^2G, 2x{}^2F, 3x{}^2D, {}^2P, {}^2S$

