

Komplexchemie II

Gliederung

- Lewis-Säure-Base-Konzept
- Valenzbindungs-Theorie
- Ligandenfeld-Theorie
- Molekülorbital-Theorie

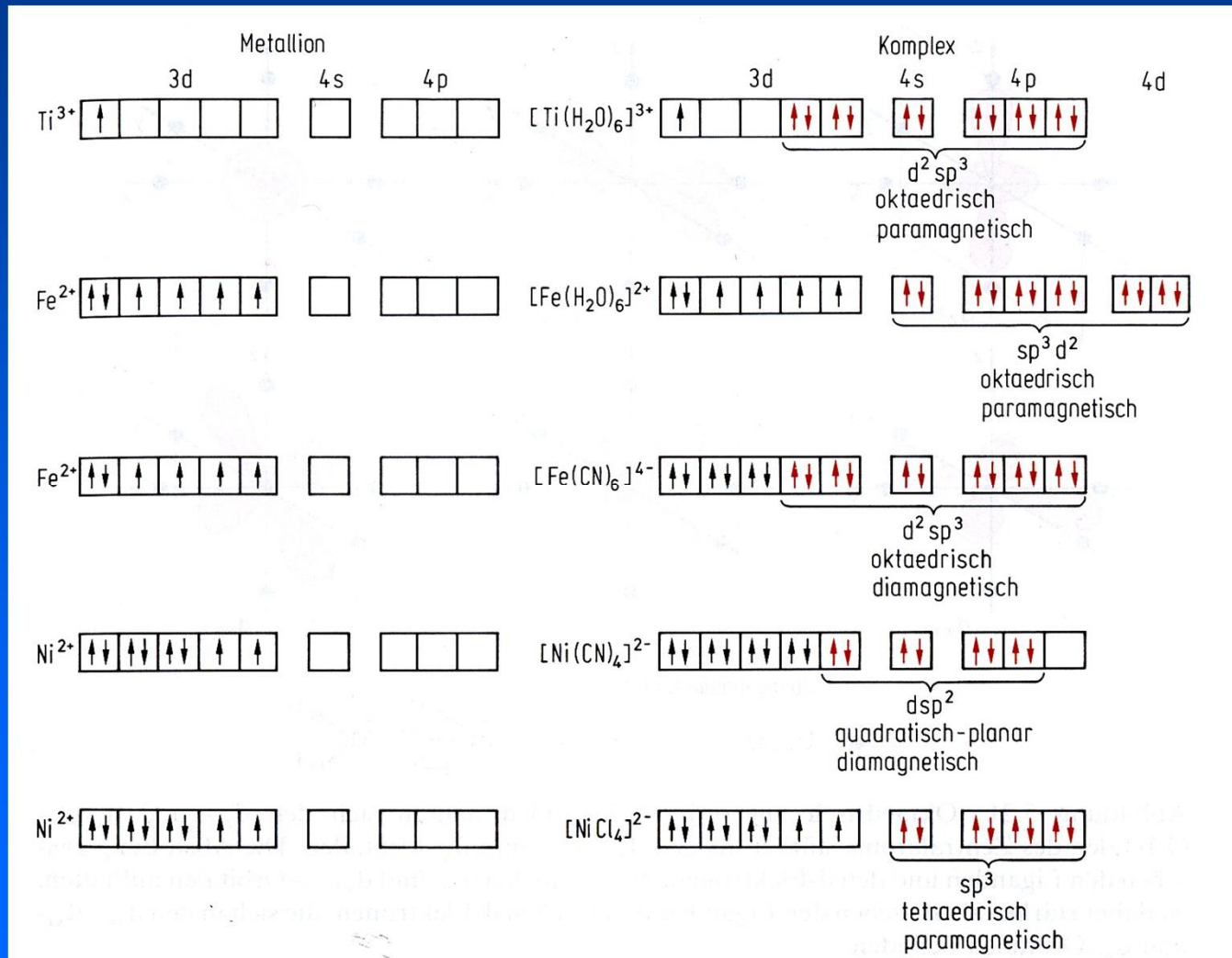
Komplexchemie

- **Lewis-Säure-Base**
 - Valenzbindungs-Theorie
 - Ligandenfeld-Theorie
 - Molekülorbital-Theorie
- Lewis-Säure:
Elektronen*paar*akzeptor
 - Zentralteilchen
 - Lewis-Base:
Elektronen*paar*donator
 - Liganden

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- **Valenzbindungs-Theorie**
- Ligandenfeld-Theorie
- Molekülorbital-Theorie
- Linearkombination von Orbitalen
- Bsp.: d^2sp^3 oder sp^3d^2 (Oktaeder)
- Koordination aus „Kästchendarstellung“

Komplexchemie



Komplexchemie

Übung

Stabilität mittels VB-Modell für:

- Fe(II)/Fe(III)
- Co(II)/Co(III)
- Cu(I)/Cu(II)

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- **Valenzbindungs-Theorie**
- Ligandenfeld-Theorie
- Molekülorbital-Theorie
- Erklärt magnetisches Verhalten
- Erklärt teilweise räumlichen Aufbau
- Keine Aussage über Farbigkeit
- Keine Vorhersagen

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie
- Betrachtet Wechselwirkung zwischen Liganden und Elektronen in d-Orbitalen des Zentralteilchens
- Liganden:
negative Punktladungen
- Zentralteilchen:
positive Punktladung
- Rein elektrostatisches Modell

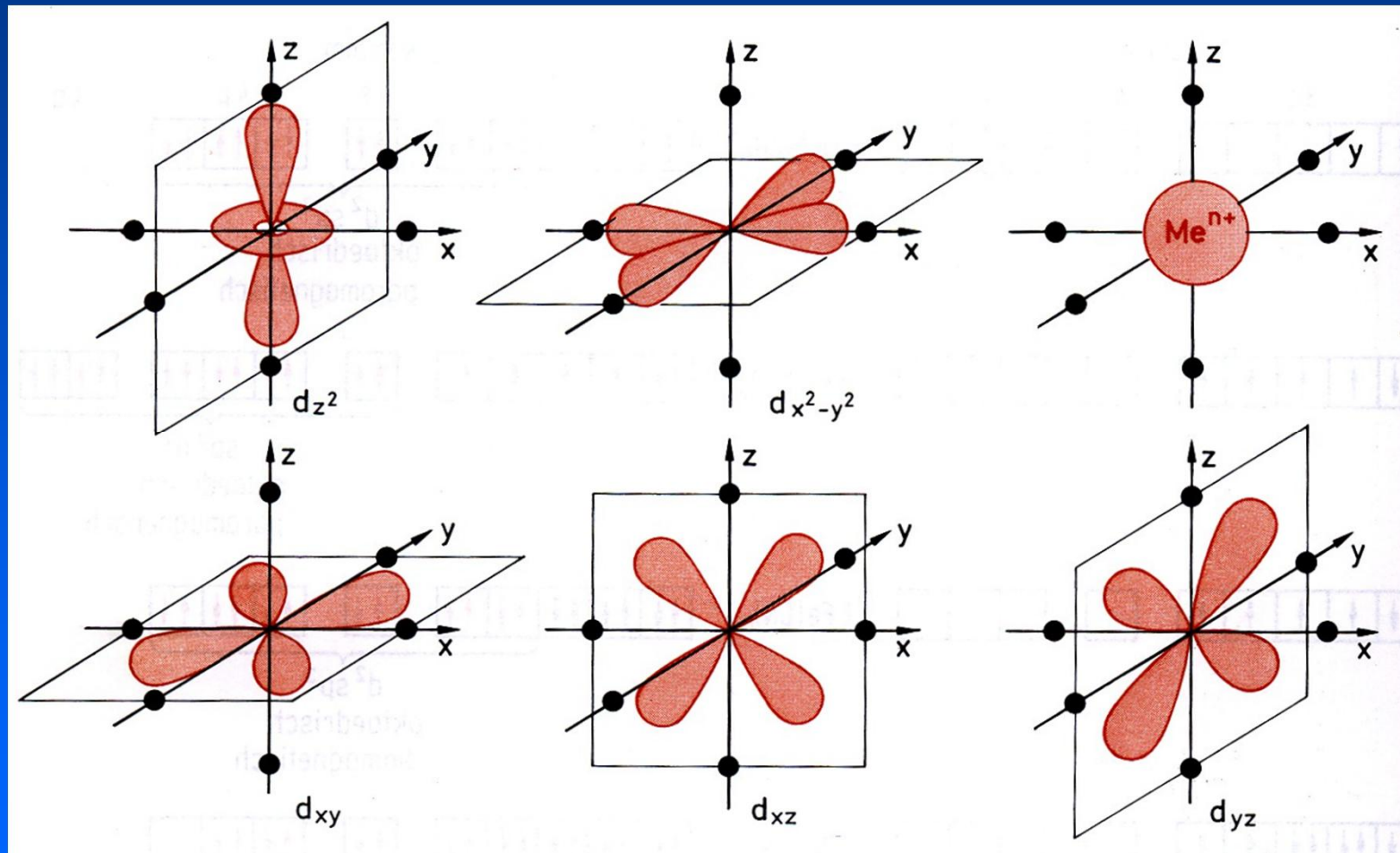
Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie

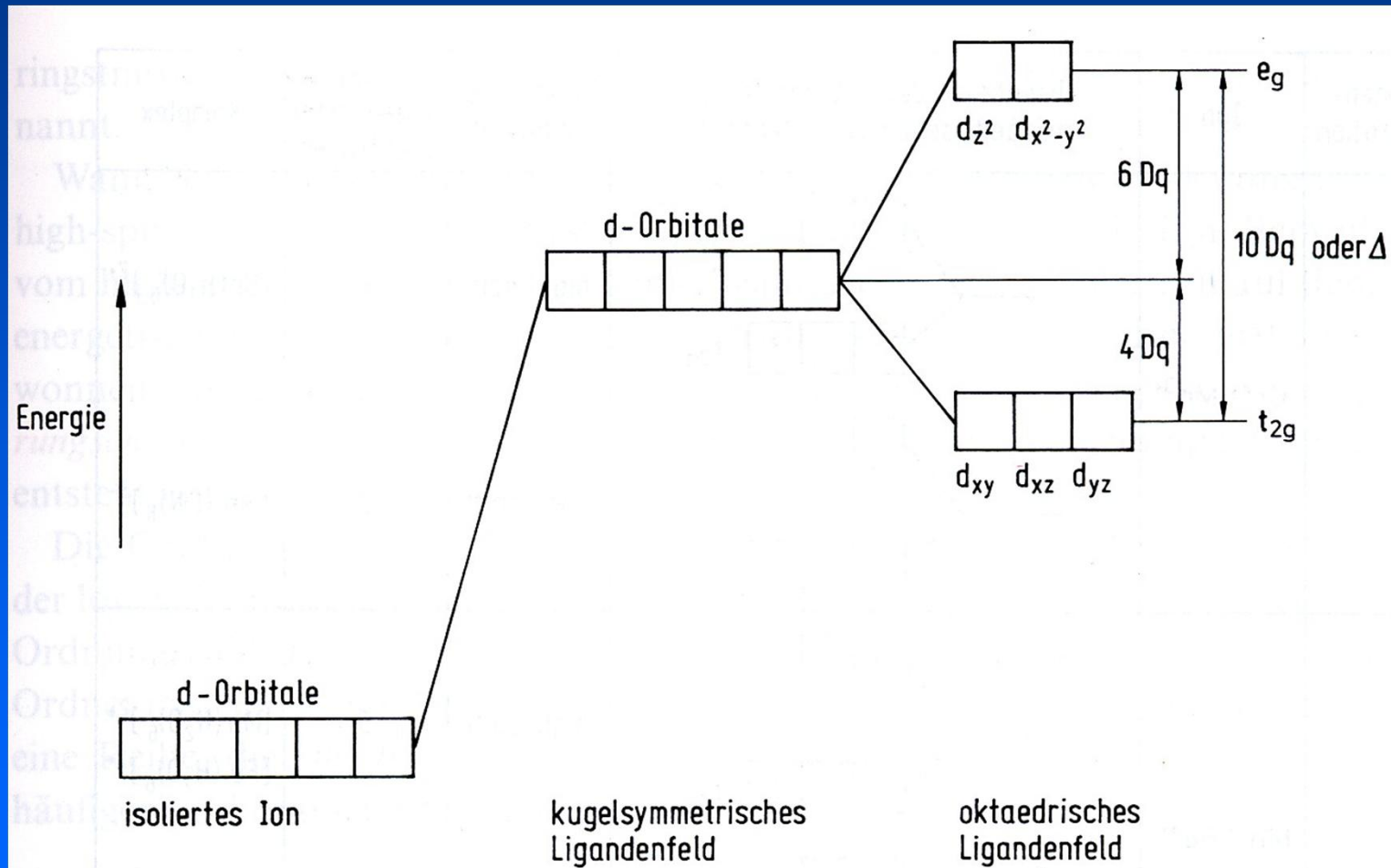
Annahmen:

- Nur ein Elektron in d-Orbitalen
- Annäherung der Liganden auf „Koordinatenachsen“
- Oktaedrischer Komplex

Komplexchemie



Komplexchemie



Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie

Besetzungsmöglichkeiten der Orbitale:

- Größtmögliche Anzahl ungepaarter Elektronen: high-spin-Zustand
- Kleinstmögliche Anzahl ungepaarter Elektronen: low-spin-Zustand

Elektronen-konfiguration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld	Elektronen-zustand	Zahl ungepaarter Elektronen	Komplex
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$		high-spin	4	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
			low-spin	2	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$		high-spin	5	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
			low-spin	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ Pt^{4+}		high-spin	4	$[\text{CoF}_6]^{3-}$
			low-spin	0	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
d^7	Co^{2+}		high-spin	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
			low-spin	1	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
 - Valenzbindungs-Theorie
 - **Ligandenfeld-Theorie**
 - Molekülorbital-Theorie
- $\Delta <$ Spinpaarungsenergie:
high-spin
 - $\Delta >$ Spinpaarungsenergie:
low-spin
- Spektrochemische Reihe

Komplexchemie

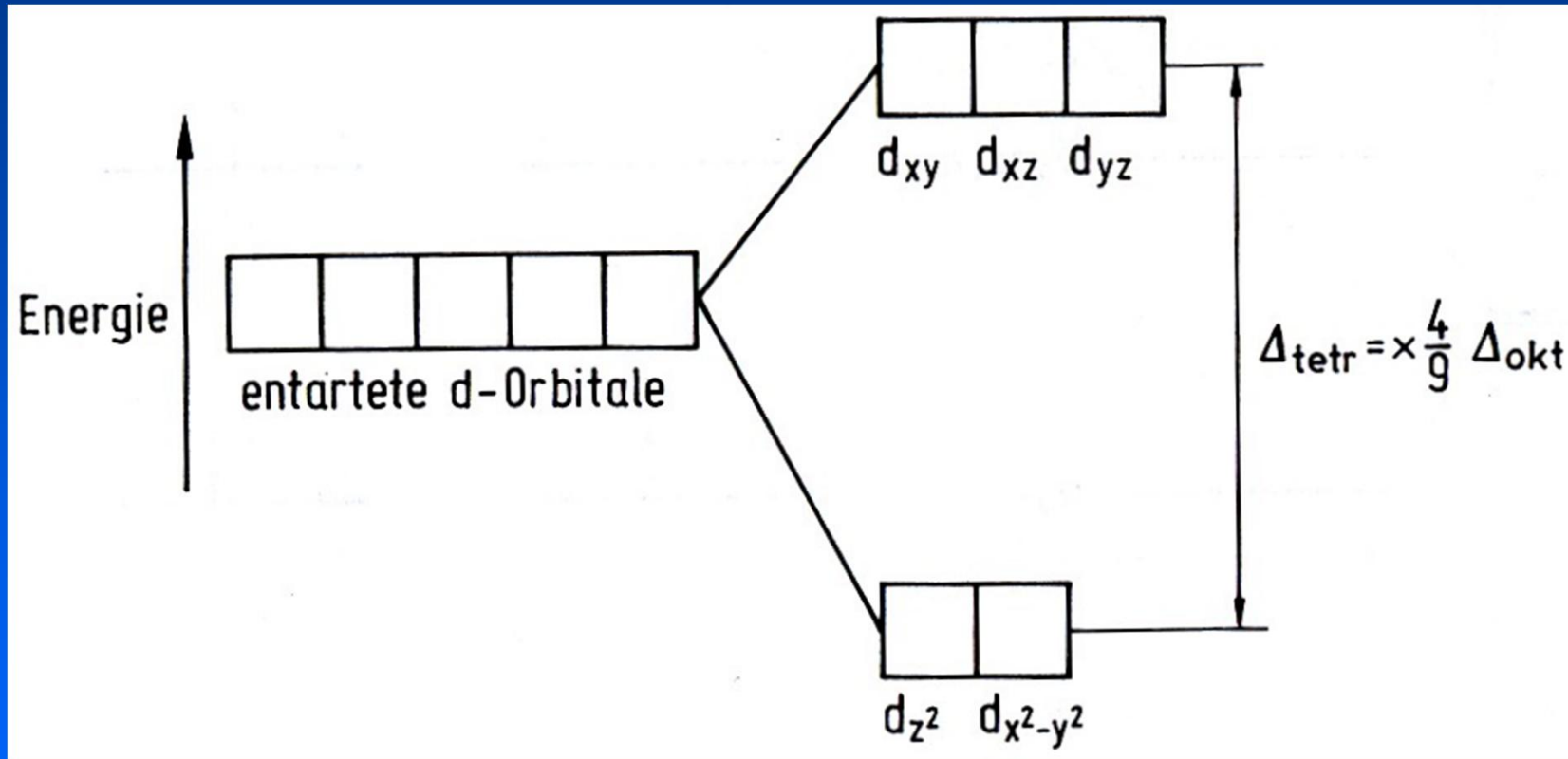
- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie

Analog für

- Tetraedrische Komplexe
- Quadratisch-planare Komplexe

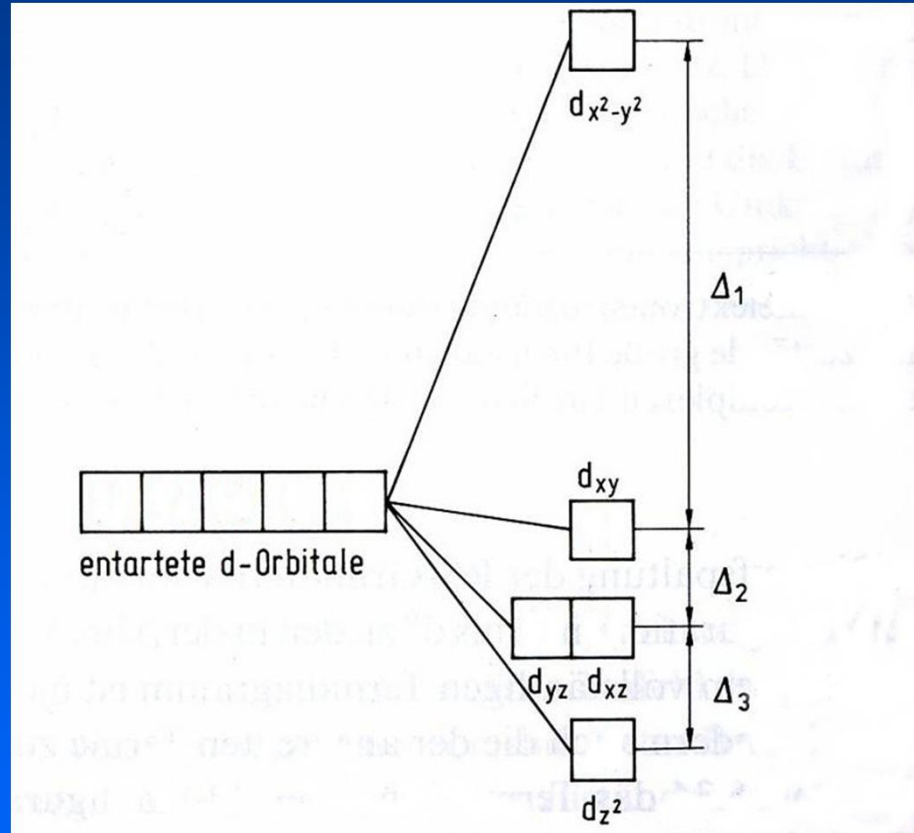
⇒ Übung

Komplexchemie



Tetraedrische Komplexe

Komplexchemie



Quadratisch-planarer Komplex

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie

Übung:

Erklärung der Stabilität
quadratisch-planarer
Komplexe von Pt(II) und
Au(III)

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie

Farbigkeit durch:

- Anregung von Elektronen in freies Orbital
- Charge Transfer

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie

Interner Redox-Vorgang

- Bsp.: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- Metall-Metall-Charge-Transfer
- Metall-Ligand-Charge-Transfer
- Ligand-Metall-Charge-Transfer

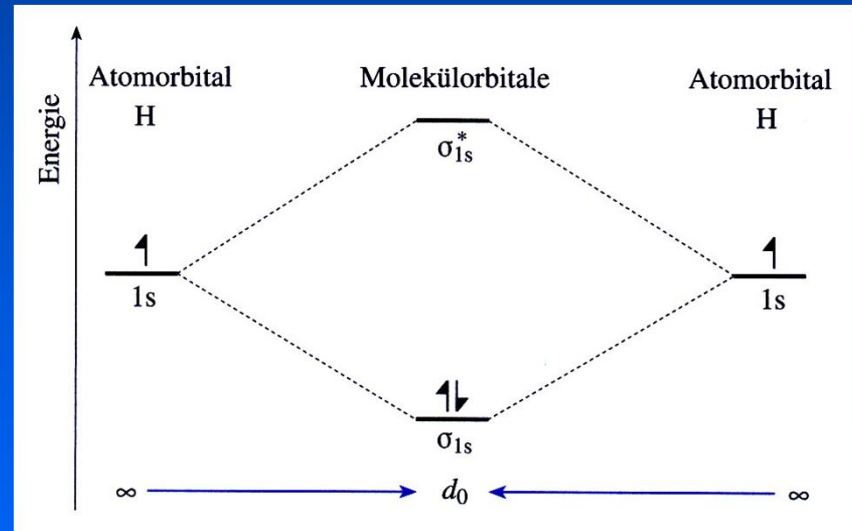
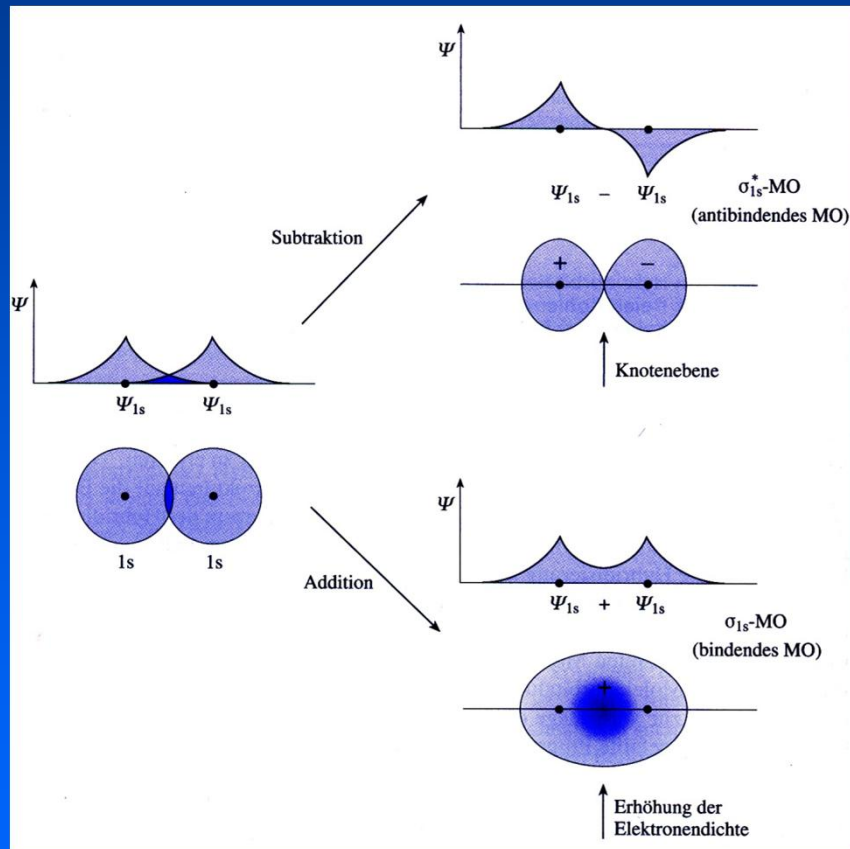
Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- **Ligandenfeld-Theorie**
- Molekülorbital-Theorie
- Erklärt Farbigkeit
- Erklärt räumlichen Aufbau
- Erklärt nicht kovalente Wechselwirkungen

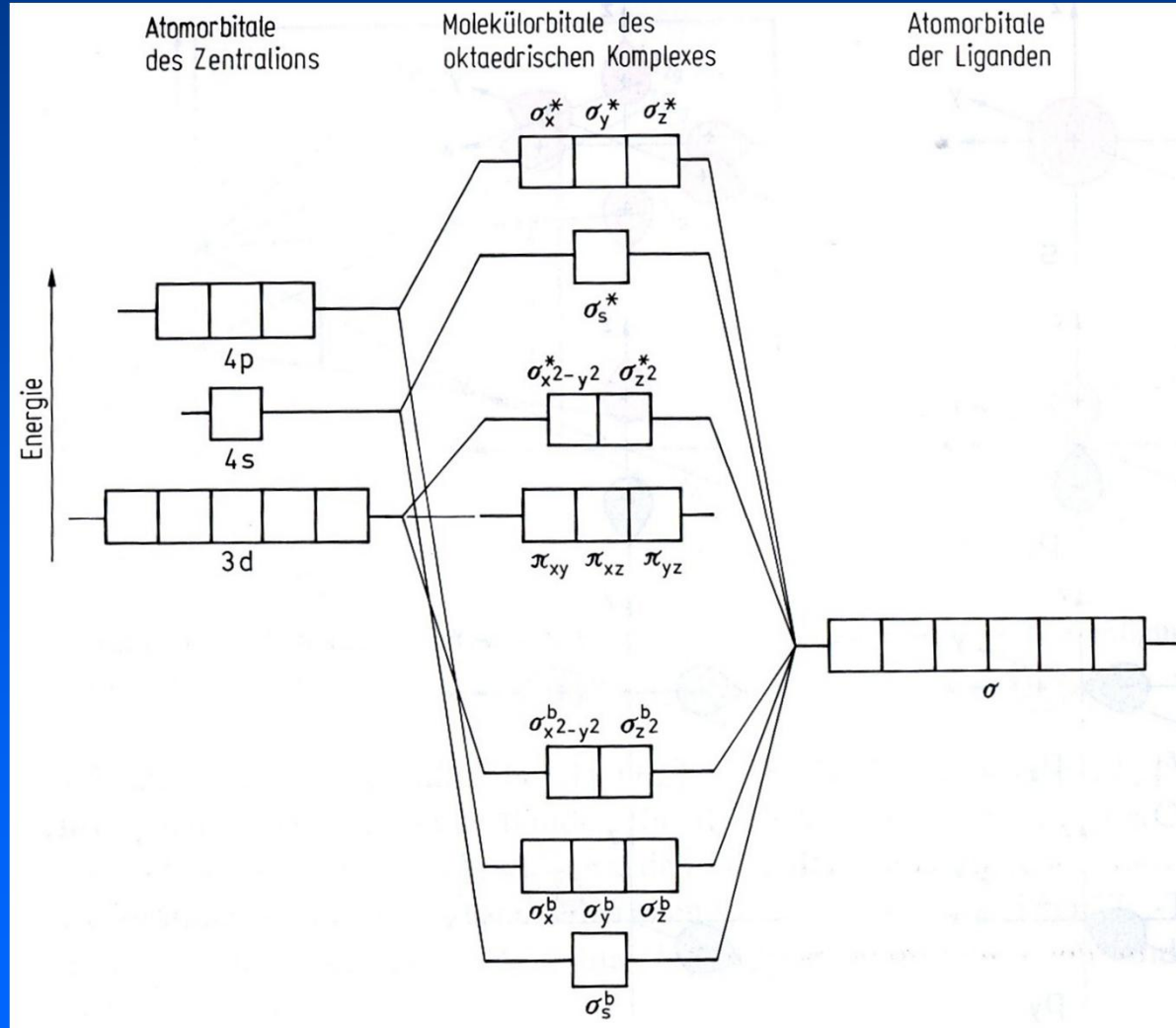
Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
 - Valenzbindungs-Theorie
 - Ligandenfeld-Theorie
 - **Molekülorbital-Theorie**
- Molekülorbital (MO) Ergebnis aus Linearkombination von Atomorbitalen (AO)
 - Konstruktive Überlagerung: Bindendes MO
 - Destruktive Überlagerung: Antibindendes MO
 - Summe MO entspricht Summe AO

Komplexchemie



Komplexchemie



Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- Ligandenfeld-Theorie
- **Molekülorbital-Theorie**
- Erklärt Farbigkeit
- Erklärt magnetisches Verhalten
- Erklärt wo sich Bindungen befinden
- Erklärt spektrochemische Reihe

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- Ligandenfeld-Theorie
- **Molekülorbital-Theorie**

π -Bindungen verändern Δ :

- π -Akzeptoren (CO) vergrößern Δ
- π -Donatoren (Halogenide) verringern Δ

Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- Ligandenfeld-Theorie
- **Molekülorbital-Theorie**

- π -Akzeptoren:

Dative π -Bindung Metall \rightarrow
Ligand

Voraussetzung: Ligand besitzt
leere π -Orbitale

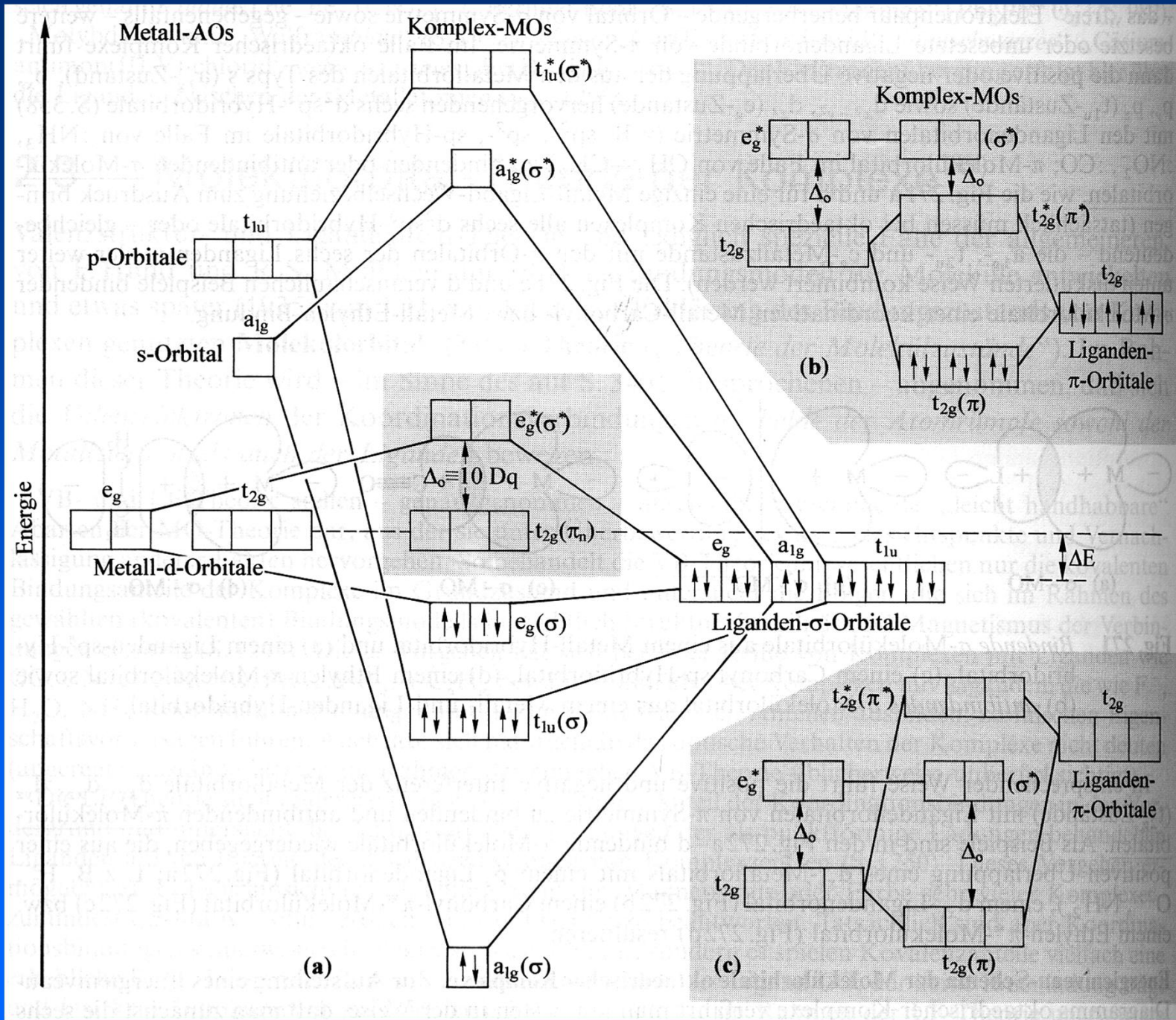
Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- Ligandenfeld-Theorie
- **Molekülorbital-Theorie**

- π -Donatoren:

Dative π -Bindung Ligand \rightarrow
Metall

Voraussetzung: Ligand besitzt
gefüllte π -Orbitale



Komplexchemie

- Lewis-Säure-Base
- Valenzbindungs-Theorie
- Ligandenfeld-Theorie
- **Molekülorbital-Theorie**

Spektrochemische Reihe:



Donatoren

Nix

Akzeptoren

Literatur

- Binnewies, Jäckel, Willner: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 1. Auflage, 2004
- Dickerson, Gray: *Prinzipien der Chemie*. 2. Auflage, 1988
- Holleman, Wieberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101. Auflage, 1992
- Huheey, Keiter, Keiter: *Anorganische Chemie*. 3. Auflage, 2003
- Riedel: *Anorganische Chemie*. 5. Auflage, 2002
- Staatsexamensarbeit