

exp. Zuordnung: A, D, T<sub>a</sub>, T<sub>d</sub> ?

- Änderung Rlt. geschw.



Konkurrenz: Mech. darf sich nicht ändern

3) Druckabhängigkeit der Rlt. geschw.:

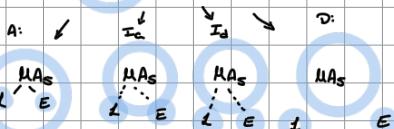
$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = -\frac{\Delta V_{\text{Rlt}}}{RT}$$

van't Hoff  $\Delta V_{\text{Rlt}}^0 > 0 \rightarrow D, T_d$ ;  $\Delta V_{\text{Rlt}}^0 < 0 \rightarrow A, T_a$

$\Delta V_{\text{Rlt}}^0 \rightarrow$  Wert differenzen zw. A, D bzw. T<sub>a</sub>, T<sub>d</sub>  
 $\Delta V_{\text{Rlt}}^0(\text{A}) = +13,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  für  $\text{M}^{3+}$

$\Delta V_{\text{Rlt}}^0(\text{D}) = +13,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  für  $\text{M}^{2+}$

Volumenänderungen

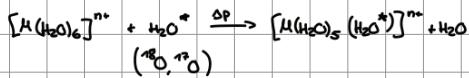


$V_G < V_{\text{Edelg}}$   $V_G < V_E$   $V_G > V_E$   $V_G > V_{\text{Edelg}}$

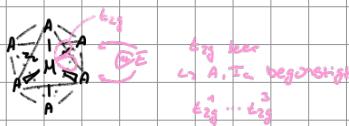
$\Rightarrow L$  wird größer  $\rightarrow$  bei Druckzunahme  $\rightarrow$   $L$  wird kleiner  
 $\rightarrow$  Rlt. schneller  $\rightarrow$  Rlt. langsammer

$\Delta V_{\text{Rlt}}^0 < 0$ , negativ  $\Delta V_{\text{Rlt}}^0 > 0$ , positiv

Bsp.



| M <sup>n+</sup>  | L <sup>3-</sup>     | $\Delta V_{\text{Rlt}}^0 / \text{cm}^3$ |                         |
|------------------|---------------------|---|-------------------------|
| Ti <sup>3+</sup> | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | -12,1 $\approx A$                       | $t_1^2, t_{2g}^1 e_g^0$ |
| Cr <sup>3+</sup> | $2,6 \cdot 10^{-6}$ | -9,6 $\approx \text{I}_a$               | $d^3, t_{2g}^3 e_g^0$   |
| Fe <sup>2+</sup> | $4,4 \cdot 10^{-6}$ | +3,8 $\approx \text{I}_d$               | $d^6, t_{2g}^4 e_g^2$   |
| Ni <sup>2+</sup> | $3,2 \cdot 10^{-6}$ | +7,2 $\int$                             | $d^8, t_{2g}^6 e_g^2$   |



Wenn  $t_{1g}$  stärker besetzt  $t_{2g}^1 \dots t_{2g}^6$   
 $\rightarrow A, T_a$  ungünstig  
gleichzeitig  $e_g$ -besetzt  $e_g^2$  (antibind.)  
 $\hookrightarrow$  unterstützt  $D, T_d$ -Mech.  
 $\mu$ -A-Bdg. geschwächt

Redox, Elektronentransfer bei Komplexen

Nobelpreise:

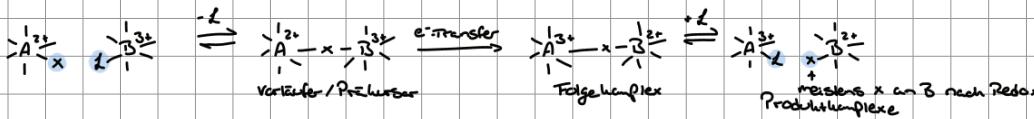
- 1982 Henry Taube

- 1992 Rudolf Marcus ( $\rightarrow$  Marcus Theorie)

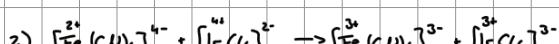
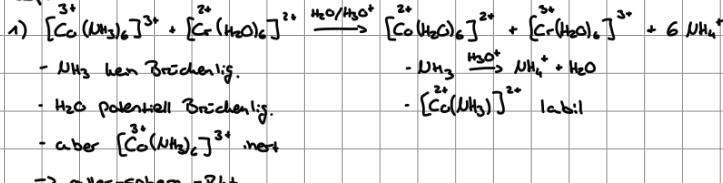
Außensphären-(outer-sphere) Mech.



Innensphären-(inner-sphere) Mech.



Bsp.:

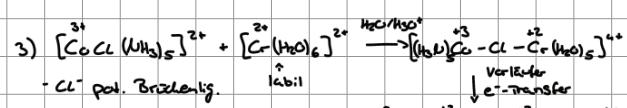


- CN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> sehr gute Brückenlig.

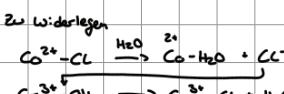
- beide Komplexe inst.

- Subst. zu langsam

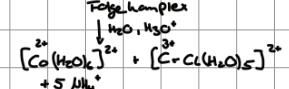
$\rightarrow$  outer-sphere-Rlt.



$\rightarrow$  inner-sphere-Rlt.



rechts enttl.  
Outer-sphere-Rlt.



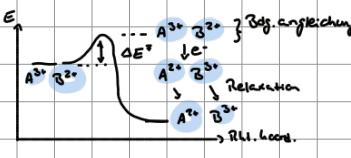
- m. deg. radioaktives  $\text{Cl}^-$

- Wenn nachgelagerte Aufnahme, dann  $[\text{Cr}^{3+}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

- über kein Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$

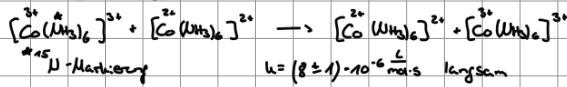
- außerdem Cr<sup>3+</sup> inst.

### Theorie des outer-sphere Heck.



$\Delta E^*$ : Frenck-Condon-Barriere

Bsp.: - Selbstauswusch-Rkt.



$U$ -Merkregel

slow Rkt.

$d^6 - ls$

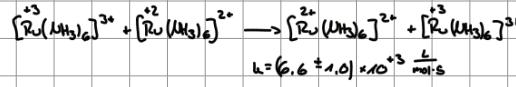
$t_{2g}^6$

$Co-U$  1,34 Å

2,11 Å

$\Delta (Co-U) = 0,17$  Å

$\Rightarrow$  langsame Rkt., Bdg. lagenausgleich



$d^5 ls$

$t_{2g}^5$

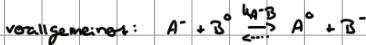
$Ru-U$  2,11 Å

2,15 Å

$\Delta (Ru-U) = 0,04$  Å

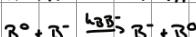
$\Rightarrow$  schnelle Rkt., kein Bdg. lagenausgleich

### Marcus-Theorie für outer-sphere



ff(kin),  $k_{\text{kin}} = k_{\text{therm}}$

dazu Selbstauswusch-Rkt.



$\rightarrow$  Marcus-Kurve beziehung

$$k_{A-B} = \sqrt{k_{AA} \cdot k_{BB} - k_{AB} \cdot \frac{F_{AB}}{F_{AA} + F_{BB}}}$$

$\underbrace{k_{AA}}$  Kinetik     $\underbrace{k_{BB}}$  Thermodynamik  $\approx 1$

- ff(kin), freies  $\rightarrow k_{A-B} \hat{=} \text{Rkt. schneller}$

- auch Vorhersage:

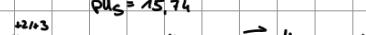
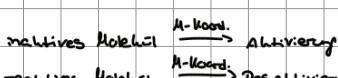
Wenn  $k_{A-B}$  bestimmten Wert überschreitet  $\rightarrow$  Rkt. wieder langsamer



### Ligandenreaktionen in U-Koord. Sphere

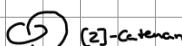
- Katalyse - s. V. H. Moerle

- Clig.

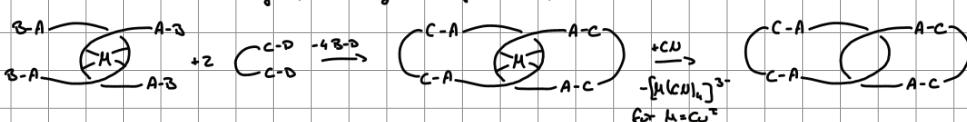


$\text{H}_2\text{O}^{2+}$  wird  
sauer

- Templatzsynthesen



- einfache mit Protonenübertragung (J.-P. Sauvage - Nobelpreis 2016)



kleine Moleküle als Lig.

$\text{H}-\text{O}_2$

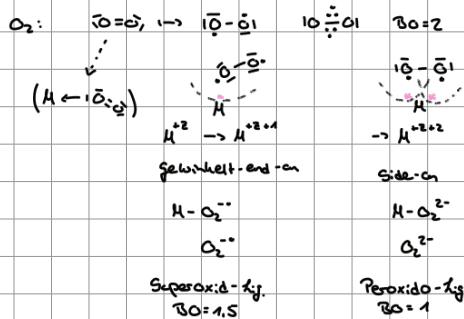
$\text{H}-\text{N}_2$

$\text{H}-\text{CN}$

$\text{H}-\text{NO}$

$(\mu-\text{CO})$

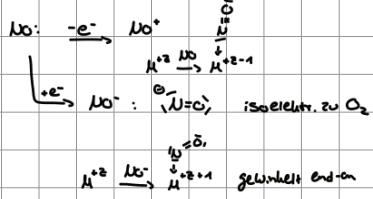
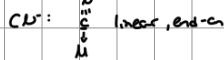
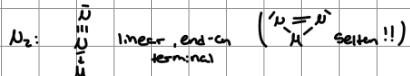
Übersicht: an 1 M-Atom



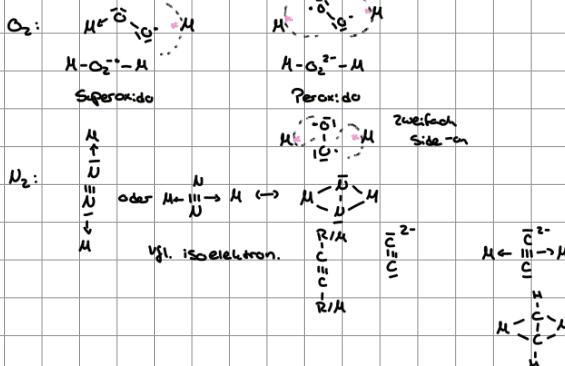
=> Verlängerung der O-O-Bdg.,  $\tilde{\mu}_{O-O}$ -Abnahme

= Aktivierung

-  $O_2$ -Lig. = nicht-unschädlig Lig. (non-innocent-Lig.), reduzaktiv



an 2 M-Atome

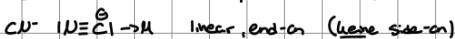
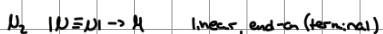
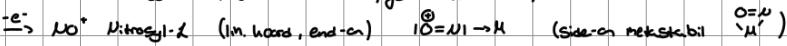
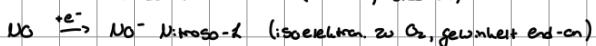
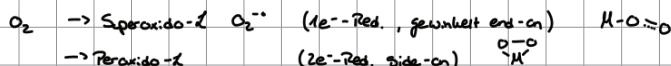


2026-01-05

Wdh.

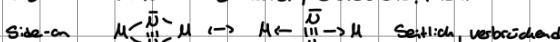
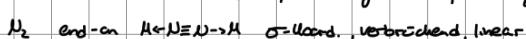
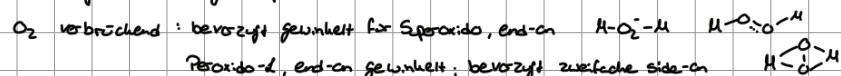
kleine Moleküle als Liganden

• Anbindung an He-Atom



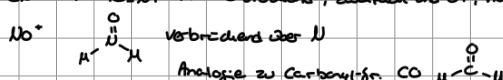
} isoelektronisch

• Anbindung an mehrwertige Komplexe



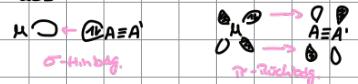
: isoelektron. zu Alkyl-Lig. ( $M$  ist schwächer-Lig.)  
 $\begin{array}{c} \ddot{N} \\ || \\ N \end{array}$   
 $\begin{array}{c} \ddot{N} \\ || \\ N \end{array} \rightarrow M$

$CN^- \quad M-C \equiv N \rightarrow M$  verbrückend, zweifach end-on, nur linear

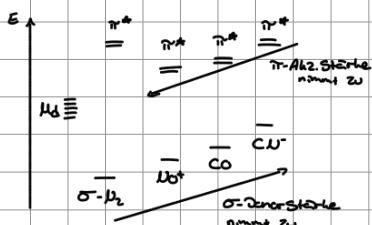


## Bindungstheorie für seitliche end-on Koord.

Umbau aus:



$\text{CO}, \text{N}_2, \text{CN}^-, \text{NO}^+ \rightarrow$  isoelektr.

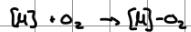


$\text{H}_2$  - schlechter Lg.       $\text{CN}^-$  - sehr stark, lca. Charakter durch "reine"  $\sigma$ -Bdg.

Kaufmannsatz  
durch  $\pi\text{-Ah}_2$  durch  $\sigma\text{-Ozor}$

## $\text{H-O}_2$ -Komplexe

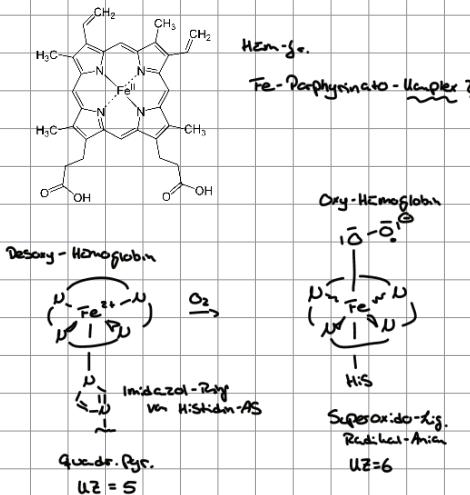
Synthese: Zugabe  $\text{O}_2$  zu H-Komplexen



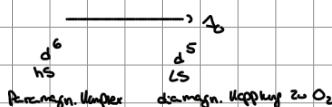
- Redoxaktive Lg. / e⁻-Transfer

"non-innocent" → Ortsstufe von H wird beeinflusst

z.Bsp.  $\text{O}_2$ -Koord. an Hämoglobin

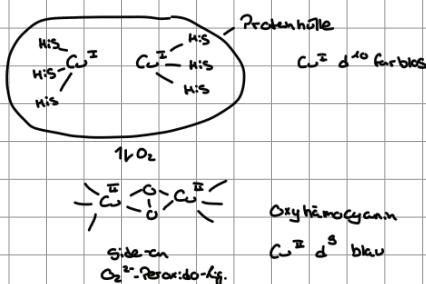


$\text{Fe}^{2+}$  größer als  $\text{Fe}^{3+}$  (Ionenradius)

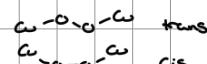


## $\text{O}_2$ -Transport in niederen Weichtieren (Schnecken, Tintenfische, Krebse ...)

- farbloses Hämocyanin ( $\text{Cu}^{2+}$ -Protein)



Alternativer Locus denkbar



→ Aufklärung des Strukturvorschlags mit Modellkomplexen

Modell:



Mögliches zur Spektroskopie & Strukturdaten  
hören  
Vgl.: UV-VIS (nm) E 338-365 340 (20.000)

530-551 580

$\tilde{\nu}(\text{OO}) (\text{cm}^{-1})$  731-759 744-752

$\delta(\text{C}-\text{C}) [\text{\AA}]$  3.56 (ppm) 3.5-3.7

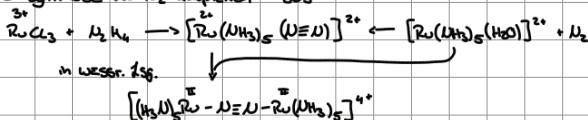
Abh. von R

μ-λ<sub>2</sub> - Example 2

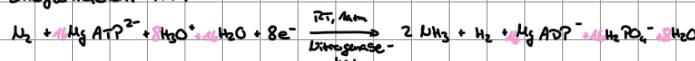
## Synthese :

- Red. von  $\text{Mn}^{n+}$  in  $\text{H}_2$ -Gegenwart direkt  
 $[\text{Mn}^{n+}(\text{PPh}_3)_2] \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}] \text{H}_2\text{Mn} \rightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]$
  - Ox. von Hydrazinen  $\text{H}_2\text{N}_2$   
 $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{L}_2^*\text{H}_2)] + 2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{L}_2^*)] + \text{H}_2\text{O}$

- erste Synthese von  $N_2$ -Komplexen 1965



- in Bakterien - Enzym Nitrogenase
  - ↳ Weg zur  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4^+$ ) Synthese
  - ↳  $\text{H}_2$ -Fixierung ( $\text{H}_2$ -Bindung und Spaltung)
  - ↳ Organismen wie Bakterien, Algen
  - ↳ unter milden Bed. (P<sub>i</sub>, Harnstoffdruck)
  - ↳ Energie lieferant ATP



Nitrogenase : FeMo, FeFe, FeV

Enzymkomplexe aus zwei H-Proteinkomplexen

$$\text{Fe-Protein} \xrightarrow{\text{1e}^-} \text{HFe-Protein}$$

(Re. S<sub>n</sub>-Cuban) (eisenhütte. Wintersense)

↳ Reduktase

## 2 Fe-Cluster

## H<sub>2</sub>-Anbindung

## grundkörper $\text{Fe}_4\text{S}_4$

- HelpDSC.org -

$$-\overline{re} \frac{1}{s}$$

Page 10

Ben Reddy

- aktives Zentrum für  $\text{N}_2$

- $\text{Fe}_4\text{S}_3$       } Cuban-Einheiten - Aktivierung
- $\text{MgFe}_2\text{S}_3$      } verknüpft über 3 Sulfid-Briüchen

๙๗

-> Inspiration for  $Mg_3$ -Synthesis

↳ niedrig liegend. Fe-Verb. für H<sub>2</sub>-Anbindg.

$\hookrightarrow$  Fe-Red. ( $uZ=3$ )

L<sub>3</sub> Naphthalene

