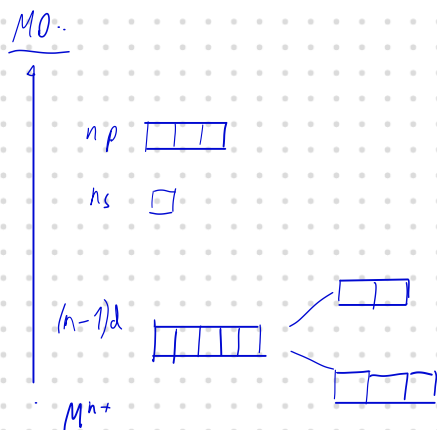
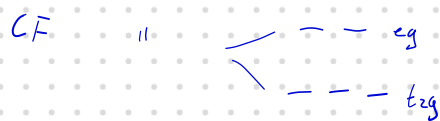
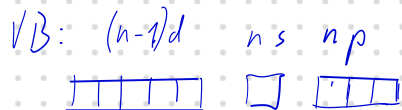
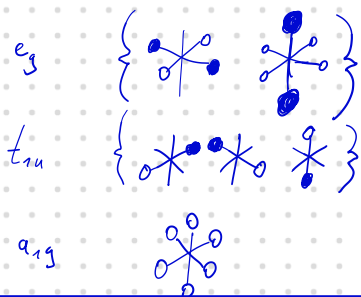


# MO-Modell/-Theorie



Sei:  $ML_6 - 6L$  je 1  $\sigma$ -Orbital

- SALC - Fragment MOs: (Symmetrieadaptierte Linearkombinationen)

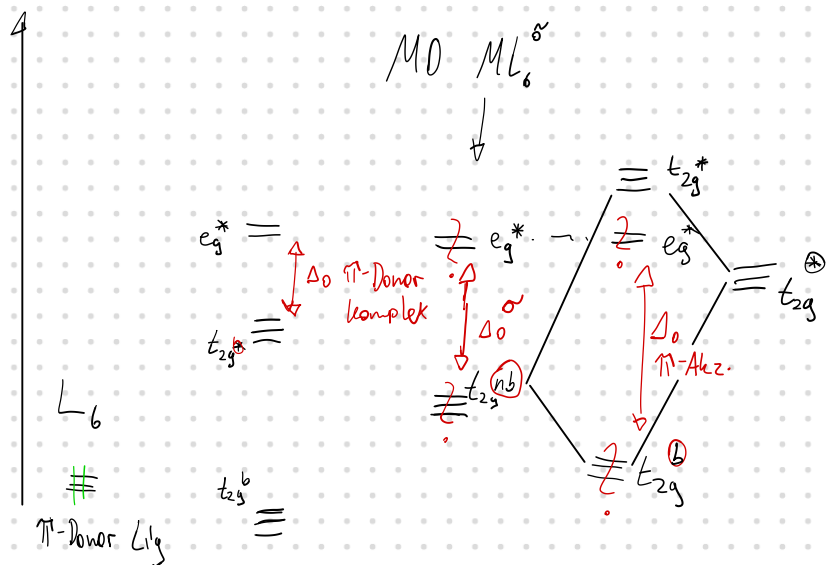


$\uparrow\uparrow$  - WW Lig  $\leftrightarrow$  M



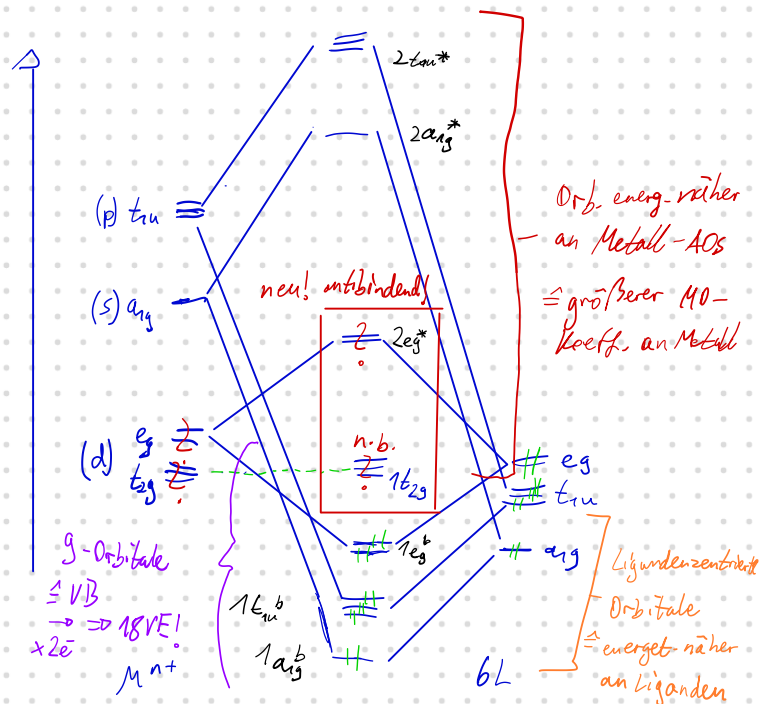
$6\uparrow \rightarrow$  FMO, SALC

davon 3  $t_{2g}$ -symm.



- energet. tiefer als M

$$\Delta_0(\pi\text{-Donor}) < \Delta_0(\sigma\text{-Komplex}) < \Delta_0(\pi\text{-Akzeptor})$$



- bindende Orbitale müssen besetzt sein  
 $6 \times 2e^- = 12e^-$

- nicht bindende MOs können besetzt sein?

hier  $t_{2g}^{nb}$   $12 + 3 + 2 = 18 VE$   
bei Organometall-Komplexen  $\rightarrow t_{2g}^{\text{D}}$

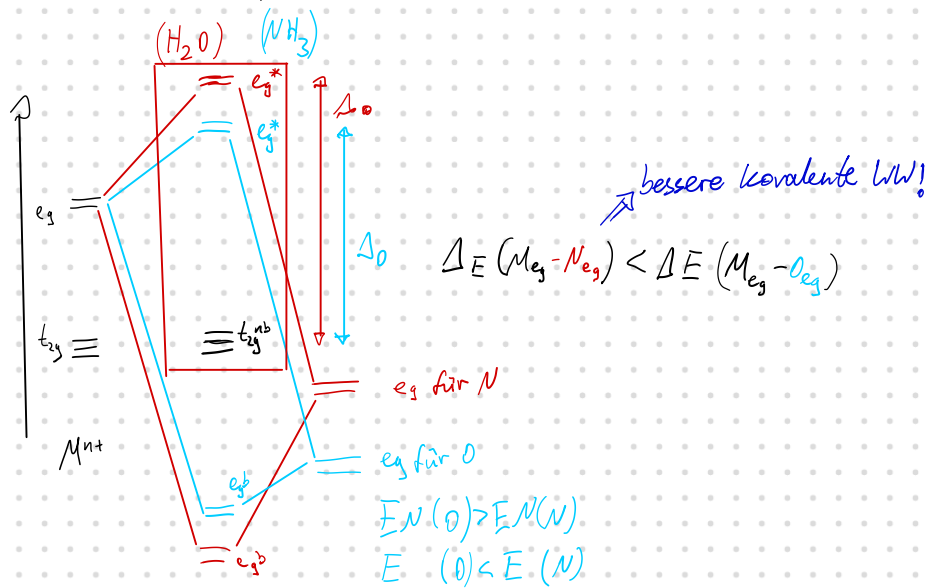
bei klass. Komplexen  $t_{2g}^{nb}$  oder  $t_{2g}^*$   $\Rightarrow 12 - 22 VE$

- stark antibindende MOs leer!

$2 a_{1g}^*$ ,  $2 t_{1u}^*$

# spektrochem. Reihe

Vgl. für O, N-Donoren - reine  $\sigma$   
 $O < N$



$\pi$ -WW

$\pi$ -Donoren

$\Delta_o$   $\pi$ -Donoren - klein  $\leftrightarrow$  (Vgl.  $\Delta_o$   $\sigma$ )  $\leftrightarrow$   $\Delta_o$   $\pi$ -Akz. - groß

oder sehr starke  $\sigma$ -Donoren

Bsp.:  $H^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $PCN$

nur geringe EN,  $\Delta EN(M-L)$

$\Rightarrow$  hoch liegende  $\sigma$ -Orbitale

$\hookrightarrow$  sehr gute koval. WW

$\Rightarrow$  große  $t_{2g}^{nb} - e_g^*$ -Aufspaltung

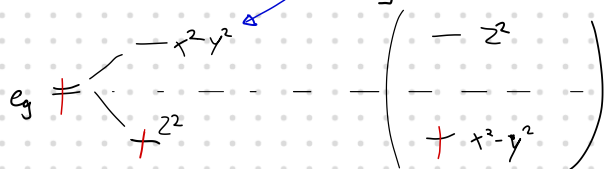
schwache Lig

starke Lig

$Hal < S < O < N < P \approx C < NO^+$

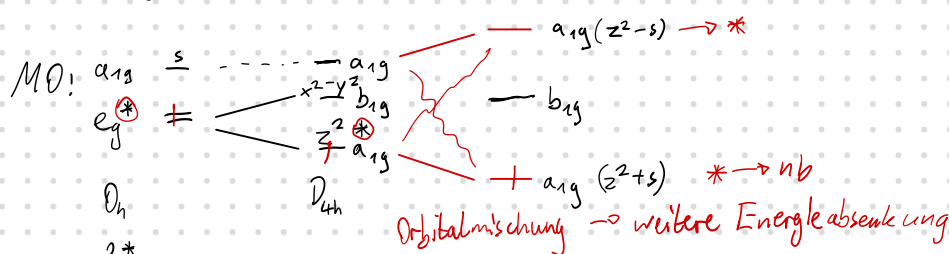
## Jahn-Teller:

$d^4-hs$ ,  $d^7-ls$ ,  $d^9$  - Streckung! (Stauchung)



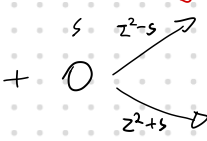
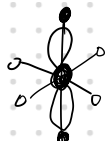
$D_{4h} \rightarrow D_{4h}$   
 tetragonale Bipy

$D_{4h}$



$z^2$

M-Zentriert

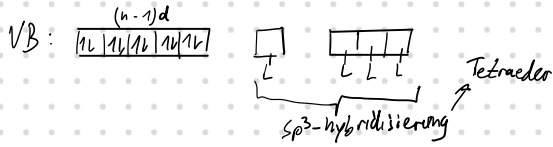


$\rightarrow$  stärkere antibind. WW zu z-Ligand  $\Rightarrow$  Entferrung (Streckung vorteilhaft)

$\rightarrow$  antibind WW  $z^2-x, y$ -Liganden  $\Rightarrow$  M-L  $e_g$  wird kleiner

$-x^2-y^2 - b_{1g}$  kein Mischen mit M-Orbitalen

# d<sup>10</sup>-Konfiguration:



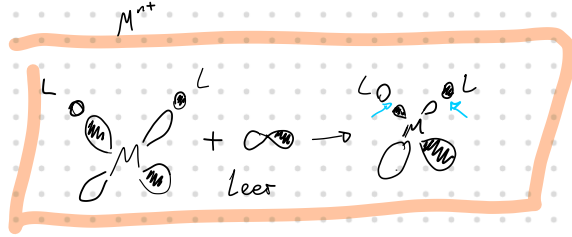
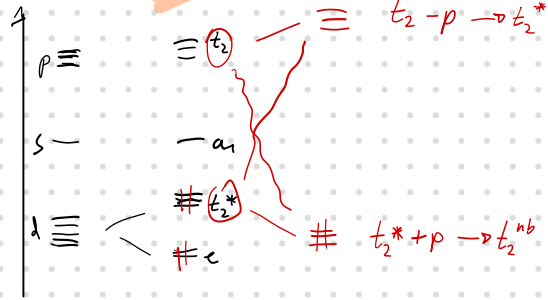
CF:  $\# e_g$

$\# t_2$  CFSE  $\hat{=} 0$

$\# t_{2g}$   
 $d_h$

$\# e_g$   
 $T_d$

MO:



$\rightarrow t_2^{nb} \rightarrow$  energ. Absenkung von  $t_2^*$

In  $d_h$ :  $p - t_{2u}$   
 $e_g$   $\rightarrow$  keine WW möglich

## Stabilität bei Komplexen

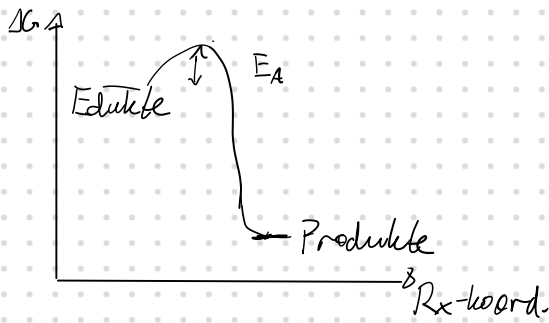
- thermodynamisch

$\Delta G, \Delta H, \Delta S$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -zFE$$



- kinetisch

$$E_A(E^*, E^\ddagger)$$

$$t_{1/2} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

-  $E_A$  groß - kinet. stabil  $\hat{=}$  inert, metastabil

$E_A$  klein - kinet. instabil  $\hat{=}$  labil