

Prinzipien der Komplexchemie: Basis

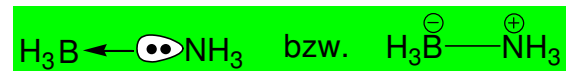
Was sind Komplexverbindungen?

- (1) Begriff der dativen Bindung: Bindungselektronenpaar kommt von einem Bindungspartner
auch Donor-Akzeptor-Bindung: das freie Elektronenpaar des Liganden ist Träger der Bindung

kovalente Bindung



dativ Bindung



Bindungsspaltung

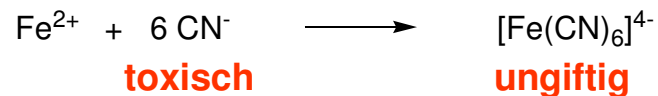
homolytisch/heterolytisch:
Teile sind unbeständig



in jedem Fall heterolytisch:
Teile sind für sich allein beständig



- (2) Verbindung aus Zentralatom (bzw. Ion) und mehreren Liganden
Lewis-Säure und **Lewis Base**
verfügen über ein freies Elektronenpaar



Eigenschaften der Teile sind im Komplex aufgehoben

Prinzipien der Komplexchemie: klassische Beispiele

Alfred Werner: Begründer der modernen Komplexchemie

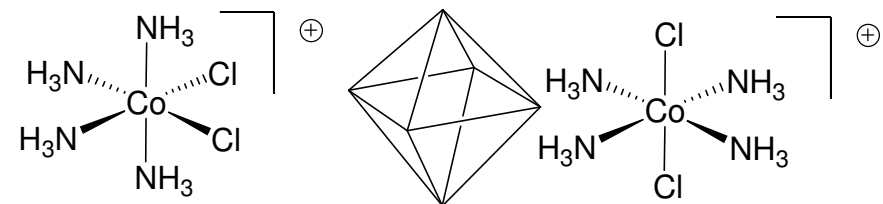
Fähigkeit von Metallionen, über ihre Valenz hinaus
Liganden zu binden
Ausbildung regulärer Koordinationspolyeder



Vielzahl stöchiometrischer Verbindungen aus CoCl_3 und Ammoniak:

Verbindung	Farbe	mit Ag^+ fällbares Cl^-	Formulierung
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	Luteosalz	3 AgCl	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	Purpureo	2 AgCl	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Praseo	1 AgCl	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Violo	1 AgCl	

Was liegt hier vor?



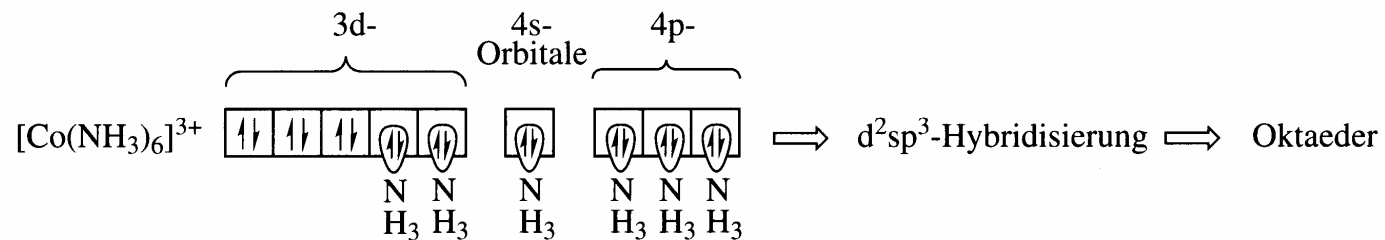
Isomeren als Beweis
der oktaedrischen Koordination

Prinzipien der Komplexchemie: VB-Theorie

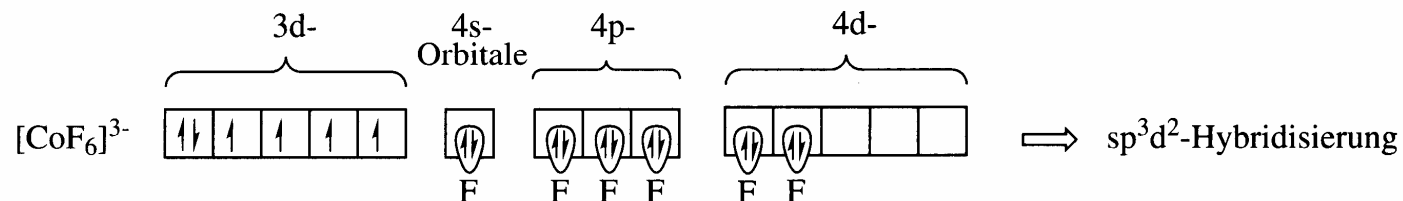
Valenzbindungstheorie – valence bond theory

dative Bindung eines besetzten Donororbitals in ein leeres Orbital des Zentralions

18 Valenzelektronenregel: „Edelgas“-Konfiguration für Übergangsmetallkomplexe



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ist diamagnetisch: alle 3d Elektronen sind gepaart



$[\text{CoF}_6]^{3-}$ ist paramagnetisch: die 3d-Orbitale sind entsprechend der HUND-schen Regel gefüllt

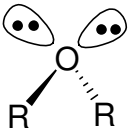
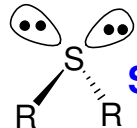
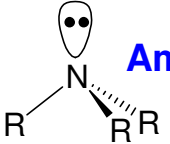
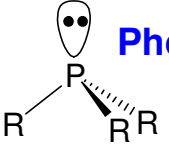
➔ Warum? Eine Erklärung liefert erst die Ligandenfeldtheorie

Prinzipien der Komplexchemie: Liganden

Donorzentren: verfügen über freie Elektronenpaare rechte Seite des PSE

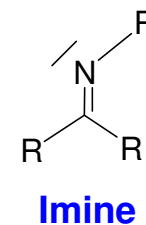
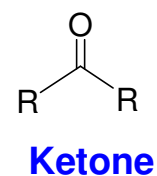
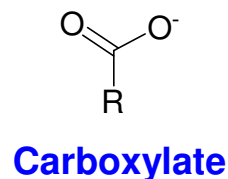
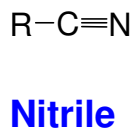
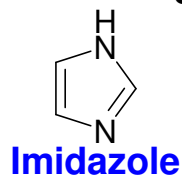
wichtigster Ligand: H_2O alle Metallionen liegen in Wasser als Aqua-Ionen vor es gibt keine „nackten“ Metallionen
 Effekt der Koordination: Acidität des Wasser wird erhöht
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ \quad \text{pK}_a = 2,2$

anionische Donoren: VII. Gruppe: F^- , Cl^- , Br^- , I^-
 VI. Gruppe: RO^- (aus ROH), RS^- (aus RSH), O^{2-} (aus H_2O)
 Alkoholato Thiolato Oxo
 V. Gruppe: R_2N^- (aus R_2NH), auch RN^{2-} (aus RNH_2)
 Amido Imido

Neutrale Donoren: VI. Gruppe:  Ether  Sulfide
 V. Gruppe:  Amine  Phosphine

spezielle anorganische Liganden: CN^- , CO , NO , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , N_3^-

spezielle organische Liganden:



Prinzipien der Komplexchemie: Nomenklatur

$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	Pentaamminchlorocobalt(III)-chlorid
$\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$	Natrium-amminbromochloronitrito- <i>N</i> -platinat(IV)
$[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{NO}_3$	Dichlorobis(ethyldiamin)chrom(III)-nitrat
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	Tetraammindiaquanickel(II)-sulfat

Regeln für die Formeln der Verbindungen:

- (1) bei salzartigen Verbindungen: erst das Kation, dann das Anion
- (2) im Komplexenteil: erst das Metall, dann die Liganden
- (3) erst anionische Liganden, dann neutrale Liganden
- (4) danach Liganden in alphabetischer Reihenfolge

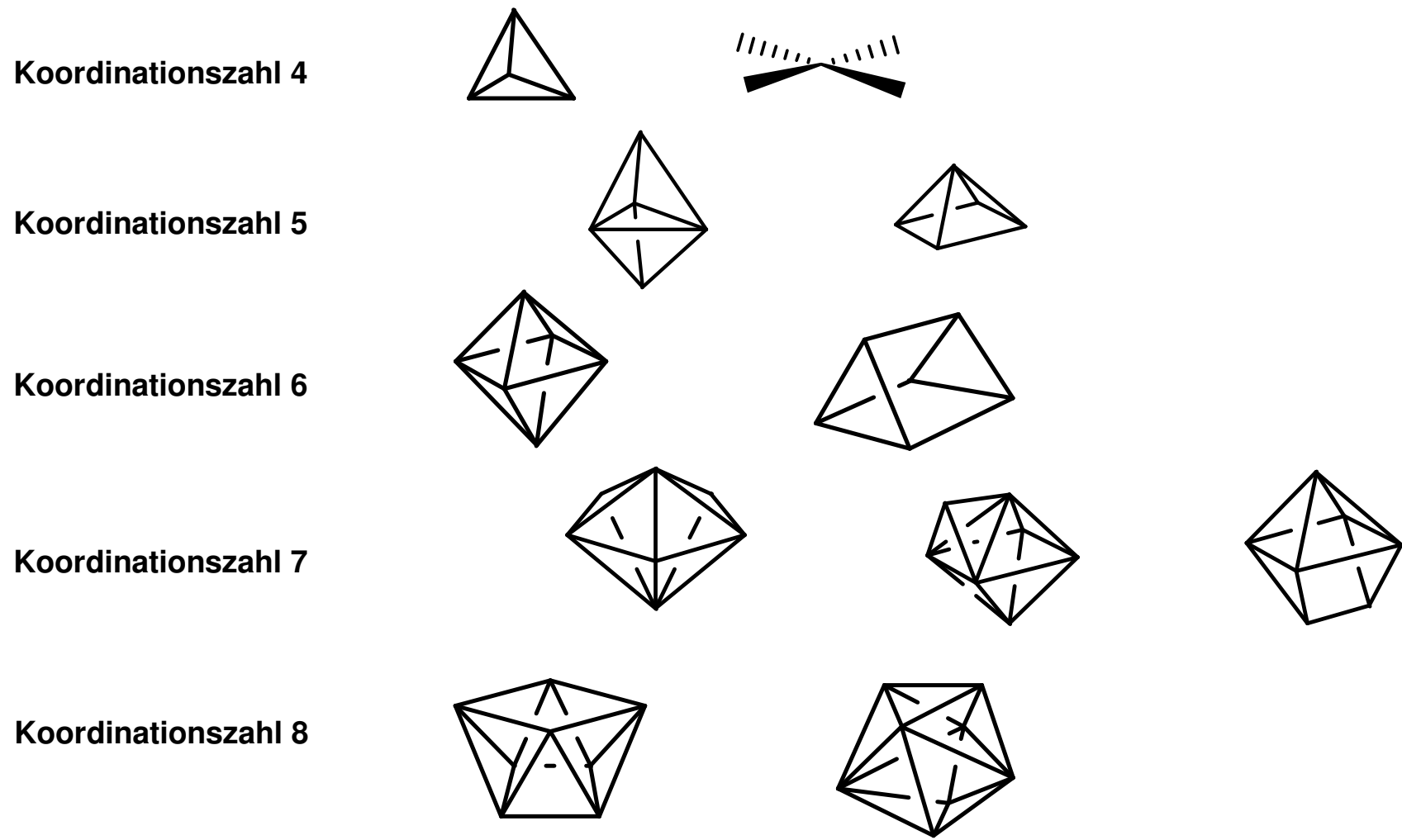
Regeln für die Namen der Verbindungen:

- (1) bei salzartigen Verbindungen: erst das Kation, dann das Anion
- (2) im Komplexenteil: erst die Liganden dann das Metall mit Oxidationsstufe
- (3) Namen der Neutralliganden außer: aqua, ammin, carbonyl, nitrosyl,...
- (4) Liganden in alphabetischer Reihenfolge
- (5) Anzahl der Liganden: (mono), di, tri tetra
- (6) anionische Liganden enden auf o (chloro, thiolato, *aber nicht* aquo)
- (7) Komplexanionen enden auf -at

Prinzipien der Komplexchemie: Struktur

Koordinationszahl: Zahl der Ligandenatome, die an das Zentralion gebunden sind
2 bis 12, häufig 4 und 6

Polyeder: geometrische Figur, in der sich die Liganden um das Zentralion ausrichten

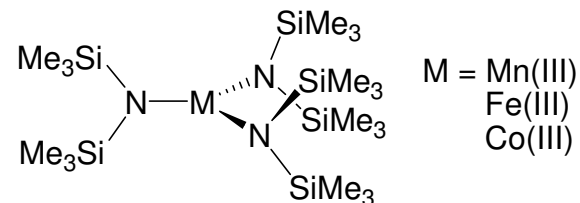


Prinzipien der Komplexchemie: Koordinationszahlen

KooZ 2: **Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Hg²⁺: d¹⁰-Ionen, gefüllte d-Schale**



KooZ 3: **eher selten, Metallionen wie KOOZ 2, oft durch raumerfüllende Liganden erzwungen**

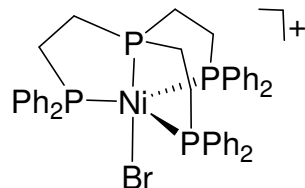


KooZ 4: **sehr häufig, besonders d⁰- und d¹⁰-Ionen (klein, hohe Oxidationszahl) oder mit großen Liganden**

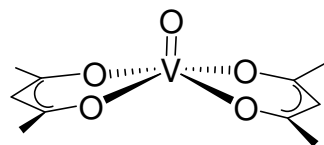
tetraedrisch: z. B. Oxo-Anionen, MnO_4^- , NiBr_4^{2-} , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

quadratisch planar, Ni²⁺ (mit starken Liganden), Pd²⁺, Pt²⁺, Rh⁺, Ir⁺: d⁸-Ionen
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

KooZ 5: **weniger häufig, oft durch die Ligandentopologie vorgegeben**
trigonal bipyramidal



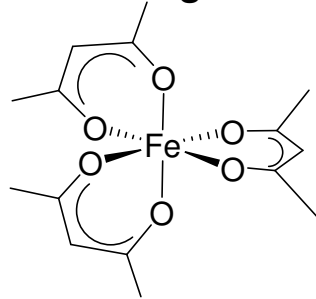
quadratisch pyramidal



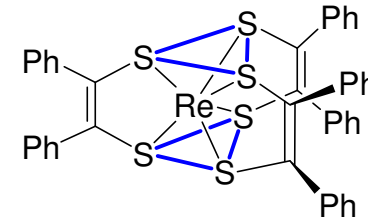
beide Strukturen haben vergleichbare Energien,
leichte Umwandlung ineinander (Berry-Rotation)
in $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ sind beide Geometrien in einem Kristall vertreten

Prinzipien der Komplexchemie: Koordinationszahlen

KooZ 6: **überragend: Oktaeder,**
auch als gestauchtes/gestrecktes Oktaeder



eher selten: **trigonal prismatisch**



KooZ 7: **pentagonale Pyramide: $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$**
überdachtes Oktaeder: $[\text{Zr}(\text{acac}^{\text{Ph}_2})_3\text{Cl}]$
überdachtes trigonales Prisma: $\text{Mo}(\text{CN})_7^{2-}$
KooZ 8 **quadratisches Antiprisma: $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$**

vornehmlich frühe
Übergangsmetalle
wenig eigene Elektronen
kleine Liganden



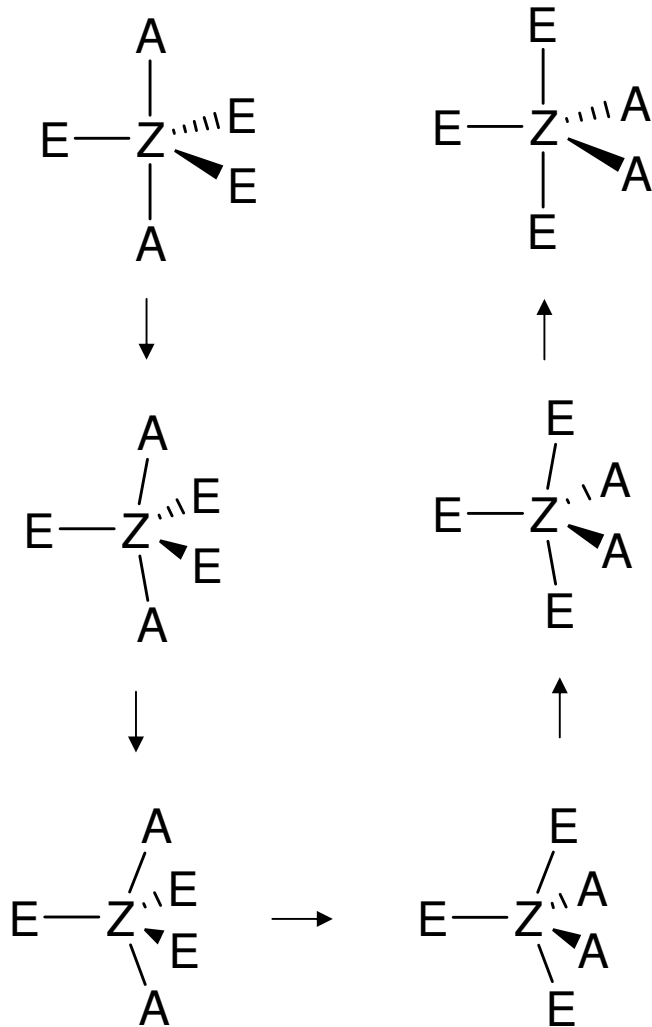
Faustregeln:

späte Übergangsmetalle: kleine Koordinationszahlen
frühe Übergangsmetalle: große Koordinationszahlen

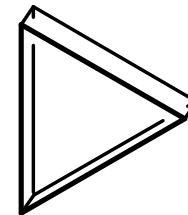
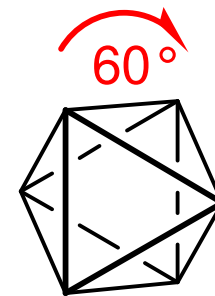
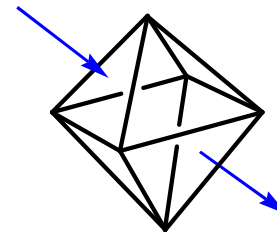
große Liganden: kleine Koordinationszahlen
kleine Liganden: große Koordinationszahlen

Prinzipien der Komplexchemie: Polyeder

Berry-Rotation

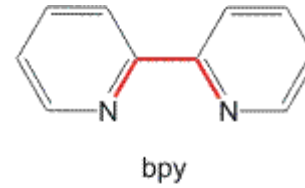
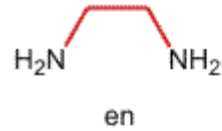


Übergang O_h zu trig. prism.

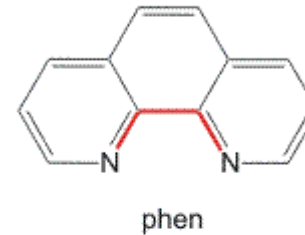
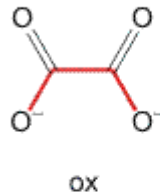


Prinzipien der Komplexchemie: Mehrzählige Liganden

aliphatische
Amin-Liganden
reine σ -Donoren

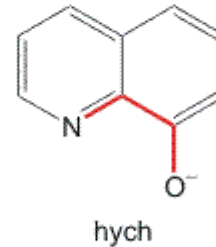
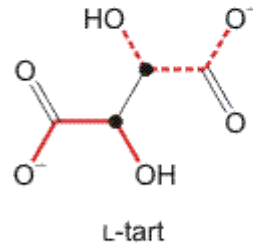


aromatische
Amin-Liganden
 σ -Donoren und
 π -Akzeptoren

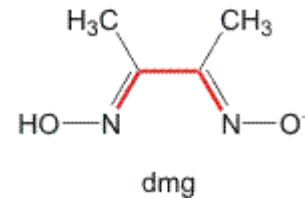
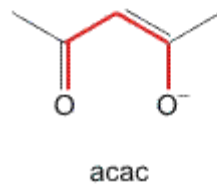


σ -Hinbindungs-
 π -Rückbindungs-
Synergismus

Oxo- bzw. Oxolat-
Liganden
 σ -und π -Donoren



acac
Acetylacetonat

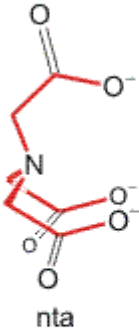
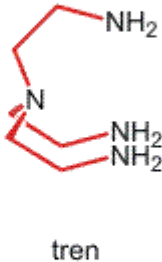


dmg
Dimethylglyoxim

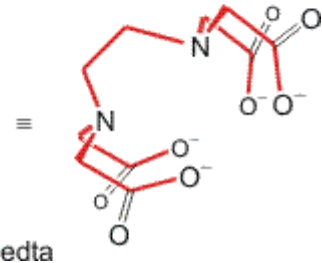
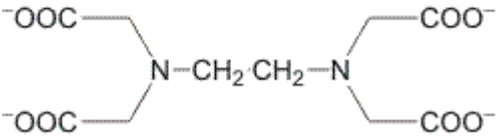
Prinzipien der Komplexchemie: Chelatliganden



tren
Tris-2-aminoethylamin



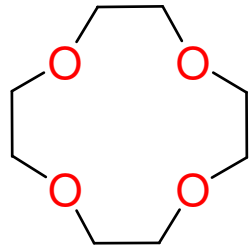
nta
Nitrilotriacetat



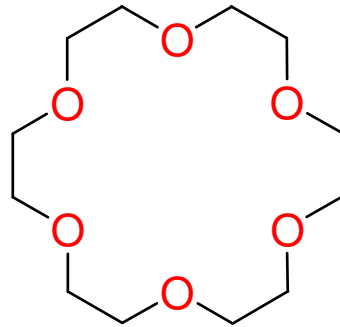
edta
Ethylendiamintetraacetat

Prinzipien der Komplexchemie: Makrozyklen

Kronenether

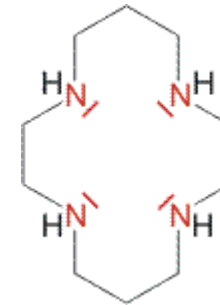


12-Krone-4

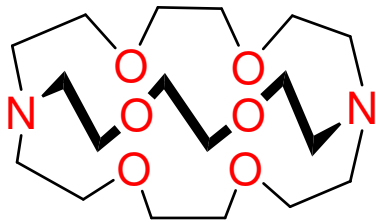


18-Krone-6

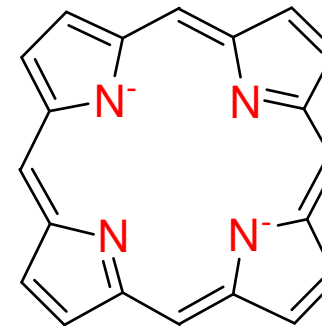
Zyklische Amine



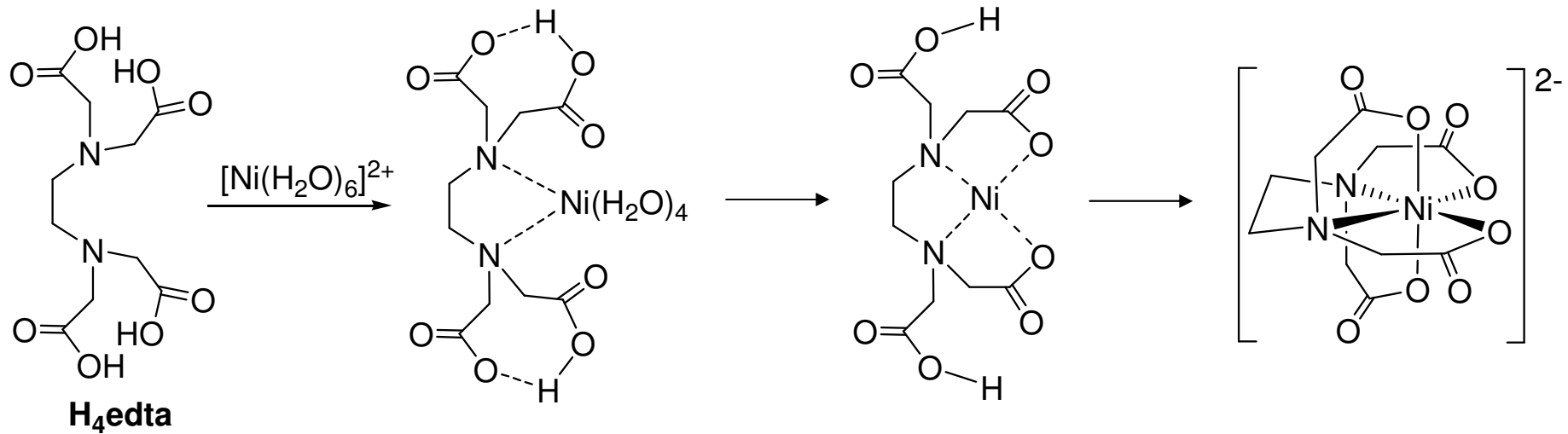
Kryptanden



Porphyrine



Prinzipien der Komplexchemie: Chelateffekt

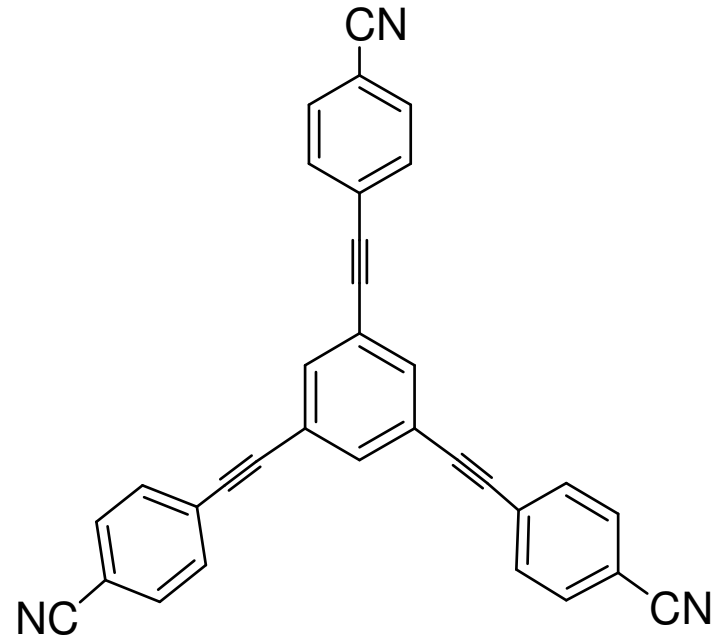
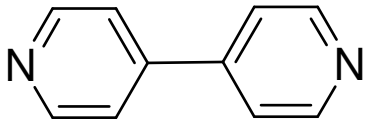


Ursache der erhöhten Stabilität:

Entropiegewinn durch die Freisetzung einzähliger Liganden (thermodynamisch)
Konzept der erhöhten lokalen Konzentration bei Dissoziationsvorgängen (kinetisch)

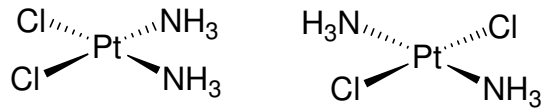
Prinzipien der Komplexchemie: Brückenliganden

Brückenbildner und Abstandshalter
Gegenteil der Chelat-Liganden

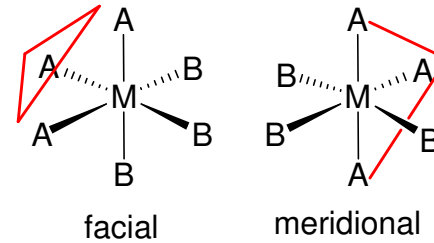


Prinzipien der Komplexchemie: Isomerien

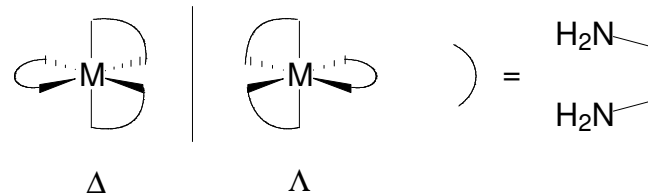
(1) geometrische Isomerie cis/trans-Isomerie



fac/mer-Isomerie

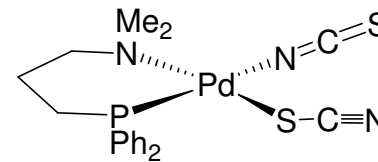


(2) optische Isomerie: Spiegelbild-Isomerie Δ/Λ -Isomerie



(3) Bindungsisomerie ambidente Liganden: SCN, NO₂⁻, Me₂SO

M-SCN oder M-NCS
M-NO₂ oder M-ONO



Prinzipien der Komplexchemie: Spektroskopien

Infrarot-(IR)-Spektroskopie

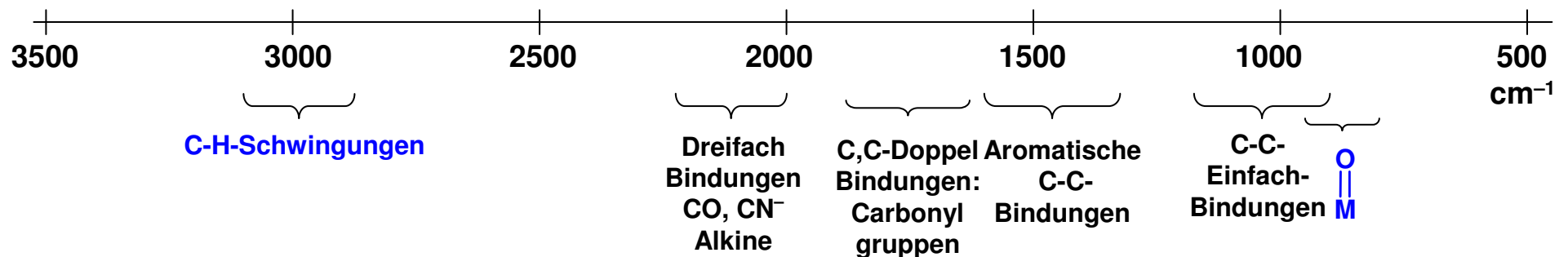
- Schwingungsspektroskopie: Schwingungen der Atome in den Molekülen
- Valenzschwingungen: periodische Bindungslängen-Änderungen
- Deformationsschwingungen: periodische Bindungswinkel-Änderungen
- Schwingungsfrequenzen liegen im Bereich 10^{13} bis 10^{14} s^{-1}

$$\text{Wellenzahl (cm}^{-1}\text{)} \sim \sqrt{f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

Kraftkonstante: **Summe der reziproken**
Stärke der Bindung „Schwungmassen“

- Wellenzahl und damit die Frequenz der Schwingung ist um so höher, je stärker die Bindung ist (großes **f**) und je kleiner die Atommassen (m_1 , m_2)

Charakteristische Valenzschwingungen:



blau markiert:
Einfluss der Massen

Einfluss der Bindungsstärke (f)
(Korrelation mit der Bindungsordnung)

Prinzipien der Komplexchemie: Spektroskopien

UV/vis-Spektroskopie

- Elektronenspektroskopie: Übergänge der Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen
- Energie zur Anregung von Elektronen im Grenzoritalbereich (im Bereich der Valenzschale)
- Informationen über das Ausmaß der Ligandenfeldaufspaltung

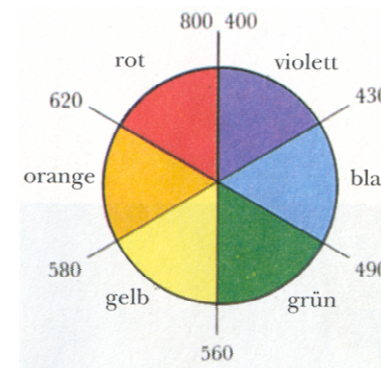
- Energiebereich: Wellenlänge $\lambda = 250 \dots 400 \dots 800 \dots 1400 \text{ nm}$

UV sichtbares Licht nahes IR



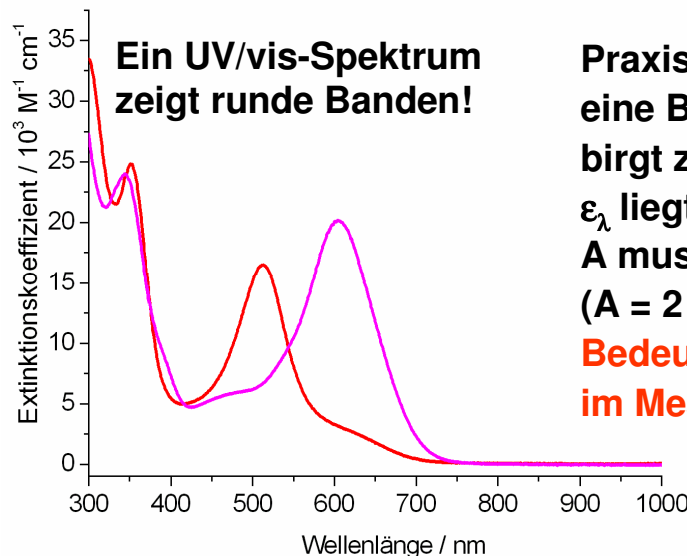
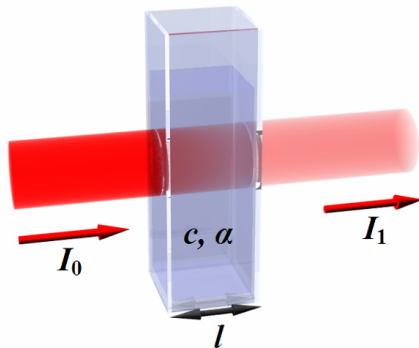
Verbindungen sind farbig!
Die Verbindung erscheint in der Komplementärfarbe der Absorption.

$$E = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$



Lambert-Beersches Gesetz

Absorption $A = -\lg I_1/I_0 = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l$



Praxis:

eine Bande in einem UV/vis-Spektrum birgt zwei Informationen: λ_{\max} und ϵ_λ
 ϵ_λ liegt zwischen 1 und $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 A muss zwischen 0 und 2 liegen
 ($A = 2$ entspricht $I_1 = 1/100 I_0$)
Bedeutung der Konzentration c im Mess-Experiment!