

Inhalt

1 Anorganische Molekülchemie

Dietrich Gudat

1.1	Methodische Grundlagen	2
1.1.1	Arbeitstechniken	2
1.1.2	Charakterisierungsmethoden	5
1.1.3	Grundlagen quantenchemischer Methoden	9
1.2	Grundlegende Aspekte von Struktur und Reaktivität	16
1.2.1	Elementare Trends – Die Sonderstellung der Elemente der 2. Periode	16
1.2.2	Geometrische Struktur von Molekülen	20
1.2.3	Intermolekulare Wechselwirkungen und Reaktivität	21
1.2.4	Mehrzentrenbindungen	26
1.2.5	Reaktionsmechanismen	35
1.2.6	Kinetische Stabilisierung	37
1.3	Molekülgerüste: Ketten, Ringe, Polycyclen, Käfige	42
1.3.1	Molekulare Silikate und Silikatanaloga	43
1.3.2	Element-Modifikationen: Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel	51
1.3.3	Aktivierung von Element-Element-Bindungen und Gerüstumwandlungen	64
1.3.4	Gerüststrukturen aus Gruppe-14 Elementen: Oligo- und Polysilane	73
1.4	Subvalente Verbindungen	80
1.4.1	Carbenanaloga	81
1.4.2	Borylene	97
1.4.3	Radikale	100
1.5	Mehrfachbindungssysteme	105
1.5.1	Klassische und Nichtklassische isolierte Doppelbindungen	105
1.5.2	Dreifachbindungen	109
1.5.3	Konjugierte und aromatische π -Systeme	112
1.6	Elektronenreiche Verbindungen	117
1.6.1	Edelgasverbindungen	118
1.6.2	Ylide	124
1.7	Clusterverbindungen mit Elektronenmangel	131
1.7.1	Deltaedrische Polyborane	131
1.7.2	Heteroborane	138
1.8	Moderne Aspekte von Säure-Base- und Wasserstoffchemie	141
1.8.1	Supersäuren	141
1.8.2	Lewisäure/base-Komplexe	151
1.8.3	Frustrierte Lewis-Paare und H_2 -Aktivierung	160

2 Festkörperchemie

H.-Jürgen Meyer

	Einleitung	171
2.1	Festkörperreaktionen	173
2.1.1	Reaktionsbehälter	174

2.1.2	Fest-Fest-Reaktionen	175
2.1.3	Reaktionen in Schmelzen	177
2.1.4	Chemische Transportreaktionen	179
2.1.5	Reaktionen bei „tiefen“ Temperaturen	182
2.1.6	Modifizierung von Feststoffen	184
2.1.7	Reaktionen bei hohen Drücken	186
2.2	Kristallstrukturen	191
2.2.1	Dichteste Packungen von Atomen	191
2.2.2	Lückenbesetzungen in dichtest gepackten Strukturen	193
2.2.3	Beschreibung wichtiger Strukturtypen	194
2.2.4	Vorhersagen von Kristallstrukturen	201
2.3	Nanochemie	202
2.3.1	Der Schmelzpunkt von Nanoteilchen	203
2.3.2	Die elektrische Leitfähigkeit von Nanoteilchen	204
2.3.3	Der Magnetismus von Nanoteilchen	205
2.3.4	Die optischen Eigenschaften von Nanoteilchen	206
2.3.5	Oberflächenchemie und Katalyse	206
2.3.6	Synthesen von Nanoteilchen	207
2.3.7	Gesundheitliche Risiken von Nanoteilchen	208
2.4	Kristalldefekte	208
2.4.1	Rotationen	209
2.4.2	Versetzungen	209
2.4.3	Punktdefekte nach Schottky und Frenkel	210
2.4.4	Farbzentren	210
2.4.5	Platztausch von Atomen (Ordnungs-Unordnungs-Vorgänge)	211
2.4.6	Fehlordnung über Leerstellen	213
2.4.7	Nicht stöchiometrische Phasen	215
2.4.8	Dotierung und feste Lösungen	215
2.4.9	Scherstrukturen	217
2.5	Elektrochemische Zellen	219
2.5.1	Messung von Sauerstoff-Partialdrücken	219
2.5.2	Brennstoffzellen	220
2.5.3	Batterien	220
2.5.4	Wiederaufladbare Lithiumbatterien	222
2.5.5	Die Nickel-Metallhydrid-Batterie	225
2.6	Elektronische Strukturen fester Stoffe	226
2.6.1	Die lineare Anordnung von Wasserstoffatomen	227
2.6.2	Die Peierls-Verzerrung einer linearen Anordnung von H-Atomen	230
2.6.3	Bandstrukturen in drei Dimensionen – Brillouin-Zonen	232
2.6.4	Beispiele für Bandstrukturen	233
2.6.5	Metall—Metall-Bindungen	241
2.6.6	Peierls-Verzerrung und Ladungsdichtewelle (CDW)	242
2.7	Magnetische Eigenschaften von Feststoffen	243
2.7.1	Diamagnetismus	245
2.7.2	Paramagnetismus	245
2.7.3	Kooperative Eigenschaften	250
2.7.4	Ferromagnetische Ordnung	251
2.7.5	Magnetische Kopplungsmechanismen	252
2.7.6	Antiferromagnetische Ordnung	253
2.7.7	Paramagnetismus der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus)	253
2.8	Der metallische Zustand	254
2.8.1	Metalle	254

	Inhalt	IX
2.8.2	Intermetallische Systeme	256
2.8.3	Legierungen	257
2.8.4	Intermetallische Verbindungen mit Formgedächtnis	257
2.8.5	Hume-Rothery-Phasen	258
2.8.6	Laves-Phasen	260
2.8.7	Zintl-Phasen	261
2.9	Verbindungen der Metalle	268
2.9.1	Metallhydride	268
2.9.2	Metallboride	276
2.9.3	Metallcarbide	282
2.9.4	Metallnitride	290
2.9.5	Metalloxide	296
2.9.6	Metallsulfide	335
2.9.7	Metallfluoride	347
2.9.8	Metallchloride, -bromide und -iodide	354
2.9.9	Halogenide der Seltenerdmetalle	370
2.10	Keramische Materialien	377
2.10.1	Herstellung von Hochleistungskeramiken	377
2.10.2	Cermets und Composite	378
2.10.3	Einteilung keramischer Materialien	379

3 Komplex-/Koordinationschemie

Christoph Janiak

3.1	Einleitung	393
3.2	Geschichte	394
3.3	Nomenklatur von Komplexverbindungen	396
3.4	Ligandenklassen	400
3.5	Oxidationszahl und Valenzelektronenzahl des Metallatoms in Komplexverbindungen	404
3.6	Gesamtelektronenzahl in Komplexen	405
3.7	Koordinationszahl und -polyeder von Komplexverbindungen	407
3.8	Isomerie bei Komplexverbindungen	415
3.9	Die Bindung in Komplexen und ihre Effekte	422
3.9.1	Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)	422
3.9.2	Kristallfeldtheorie (CF-Theorie)	424
3.9.3	Stereochemische und thermodynamische Effekte der Kristallfeldaufspaltung	432
3.9.4	Kristallfeldaufspaltung – UV/Vis-Spektroskopie	438
3.9.5	Kristallfeldtheorie – Defizite des Modells	441
3.9.6	Kristallfeldtheorie – Mehrelektronennäherung	442
3.9.7	Ligandenfeldtheorie	457
3.9.8	Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)	465
3.10	Stabilität von Metallkomplexen	475
3.10.1	Thermodynamische und kinetische Stabilität	475
3.10.2	Stabilitätskonstanten und Komplexbildungsgleichgewichte	477
3.10.3	Stabilitätstrends	481
3.10.4	Der Chelateffekt – Grundlagen	486
3.10.5	Der Chelateffekt – Anwendungen	490
3.11	Reaktivität von Metallkomplexen, Kinetik und Mechanismen	500
3.11.1	Substitutionsreaktionen	500

X Inhalt

3.11.2 Redoxreaktionen – Elektronentransfer zwischen Komplexen	509
3.11.3 Ligandenreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallatomen	520
3.12 Disauerstoff-Metallkomplexe	524
3.13 Distickstoff-Metallkomplexe	534
3.14 Cyano-Metallkomplexe	540
3.15 Metall-Metall-Bindungen und Metallcluster	546
3.16 Medizinische Anwendungen von Metallkomplexen	553
3.17 Koordinationspolymere, MOFs	557
3.18 Lumineszenz bei Metallkomplexen	564
3.19 Methoden zur Untersuchung von Metallkomplexen	570
3.20 Anhang	579
3.20.1 Molkülsymmetrie und Gruppentheorie	579
3.20.2 Systematische Ermittlung von Russel-Saunders-Termen	585

4 Organometallchemie

Christoph Janiak

4.1 Einleitung und Metall-Kohlenstoff-Bindung	591
4.2 Hauptgruppenmetall- und -elementorganyle	595
4.2.1 Alkalimetallorganyle	595
4.2.2 Erdalkalimetallorganyle	600
4.2.3 Organyle der 13. Gruppe: B, Al	602
4.2.4 Organyle der 14. Gruppe: Si, Sn und Pb	609
4.2.5 Elementorganyle 15. Gruppe: Phosphor	621
4.2.6 Fluktuierende Hauptgruppenmetallorganyle	629
4.2.7 Hauptgruppenmetall- π -Komplexe	631
4.2.8 Subvalente Hauptgruppen- σ -Organyle und Element-Element-Bindungen	638
4.2.9 Kation-Aren- π -Wechselwirkungen	643
4.3 Übergangsmetallorganyle	645
4.3.1 Carbonylkomplexe	645
4.3.2 Carben-(Alkyliden-)Komplexe	684
4.3.3 Carbin-(Alkylidin-)Komplexe	695
4.3.4 Übergangsmetall- π -Komplexe	698
4.3.5 Agostische Wechselwirkungen	722
4.3.6 Elementarreaktionen mit Metallorganyle	724
4.3.7 Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide	733
4.4 Katalyse	735
4.4.1 Homogenkatalytische Verfahren	735
4.4.2 Heterogenkatalytische Verfahren	767

5 Bioanorganische Chemie

Ralf Alsfasser

5.1 Einleitung	785
5.2 Transport und Speicherung von Metallionen	786
5.2.1 Ionenkanäle, Ionenpumpen, Ionophore	786
5.2.2 Funktionelle Metallionen: Eisen und Kupfer	790
5.3 Kalium, Natrium und Calcium: Signalübertragung und biologische Struktur	801
5.3.1 Überlegungen zur Steuerung von biologischen Prozessen	801
5.3.2 Grundlagen der Nervenleitung	802

5.3.3 Kaliumkanäle	804
5.3.4 Calciumionen als intrazelluläre Signalübermittler	806
5.4 Zink: Lewis-saure Katalyse und strukturgebende Funktion	808
5.4.1 Allgemeiner Überblick	808
5.4.2 Strukturgebende Wirkung von Zink	808
5.4.3 Zink in Enzymen	810
5.5 Wichtige bioanorganische Kupfer- und Eisenkomplexe	817
5.5.1 Allgemeiner Überblick	817
5.5.2 Kupferproteine	817
5.5.3 Eisenproteine	820
5.6 Elektronentransferketten	826
5.6.1 Allgemeiner Überblick	826
5.6.2 Photosynthese und Atmungskette	827
5.6.3 Grundlagen des Elektronentransfers in Proteinen	833
5.7 Transport und Aktivierung von Sauerstoff	840
5.7.1 Sauerstofftransportproteine	840
5.7.2 Enzymatische Katalyse von Reaktionen mit Sauerstoff	842
5.7.3 Cytochrom P-450	845
5.7.4 Protocatechuat-3,4-Dioxygenase (3,4-PCD)	847
5.7.5 Tyrosinase	849
5.7.6 Kupfer-Zink-Superoxiddismutase (SOD)	850
5.8 Vitamin und Cofaktor B ₁₂	851
5.8.1 Historisches und biologische Bedeutung	851
5.8.2 Allgemeine Strukturmerkmale	852
5.8.3 Reaktivität von Cobalaminen	854
5.9 Biologische und medizinische Anwendungen von Metallkomplexen	856
5.9.1 Hintergrund	856
5.9.2 Nickelchelatchromatographie	857
5.9.3 Elektrochemische Hybridisierungssensoren	858
5.9.4 Radiopharmazeutika	859
5.9.5 Carbonylmetallimmunoassays (CMIA)	865
Übungsaufgaben	869
(Die Lösungen der Übungsaufgaben sind online zugänglich unter folgender URL: http://dx.doi.org/10.1515/9783110249019_Loesungen)	
Biographische Daten der Autoren	889
Sachregister	891