

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Was sind Komplexe?</b> .....	<b>1</b>
1.1	Geschichte .....	3
1.1.1	Synthese von Cobaltamminkomplexen .....	6
1.1.2	Komplexe nach Werner – Eine geniale Frechheit .....	8
1.2	Bindungsverhältnisse .....	9
1.3	Fragen .....	11
<b>2</b>	<b>Struktur und Nomenklatur</b> .....	<b>13</b>
2.1	IUPAC-Nomenklatur von Koordinationsverbindungen .....	13
2.1.1	Aufstellung von Komplexformeln .....	13
2.1.2	Nomenklatur der Komplexe .....	14
2.2	Nomenklatur von metallorganischen Verbindungen .....	17
2.2.1	Ligandennamen bei metallorganischen Verbindungen .....	18
2.3	Angaben zur Struktur .....	20
2.3.1	Die $\mu$ -Notation .....	20
2.3.2	Die $\eta$ -Notation .....	22
2.3.3	Die $\kappa$ -Notation .....	23
2.4	Struktur von Komplexen .....	24
2.4.1	Liganden und ihre Zähigkeit .....	24
2.4.2	Koordinationszahlen und Koordinationspolyeder .....	28
2.5	Isomerie bei Koordinationsverbindungen .....	31
2.5.1	Stereoisomerie .....	33
2.5.2	Enantiomere .....	34
2.6	Fragen .....	34
<b>3</b>	<b>Was sind metallorganische Verbindungen?</b> .....	<b>37</b>
3.1	Geschichte .....	38
3.2	Die 18-Valenzelektronen (18-VE)-Regel .....	40
3.2.1	Elektronen zählen .....	42
3.3	Die Elementarreaktionen in der metallorganischen Chemie .....	44
3.3.1	Koordination und Abspaltung von Liganden .....	44

3.3.2	Oxidative Addition und reduktive Eliminierung .....	45
3.3.3	Insertion von Olefinen und $\beta$ -H-Eliminierung .....	46
3.3.4	Oxidative Kupplung und reduktive Spaltung .....	47
3.3.5	$\alpha$ -H-Eliminierung und Carbeninsertion .....	47
3.4	Fragen .....	48
<b>4</b>	<b>Bindungsmodelle</b> .....	<b>49</b>
4.1	Elektronenkonfiguration und Termsymbole .....	49
4.1.1	Quantenzahlen .....	49
4.1.2	Termsymbole .....	53
4.2	Die Valenz-Bindungs-(VB-)Theorie .....	55
4.3	Die Ligandenfeldtheorie .....	57
4.3.1	Oktaedrisches Ligandenfeld .....	58
4.3.2	Ligandenfeldstabilisierungsenergie und die Spektrochemische Reihe .....	61
4.3.3	High-spin und low-spin .....	64
4.3.4	Nicht-oktaedrische Ligandenfelder .....	64
4.4	Die Molekülorbital (MO)-Theorie .....	66
4.4.1	$\sigma$ - und $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom .....	68
4.4.2	MO-Schema eines $\sigma$ -Komplexes .....	70
4.4.3	MO-Schema eines $\pi$ -Komplexes .....	72
4.5	Fragen .....	74
<b>5</b>	<b>Farbigkeit von Koordinationsverbindungen</b> .....	<b>75</b>
5.1	Warum sind Komplexe farbig? .....	75
5.2	Auswahlregeln für elektronische Übergänge .....	78
5.3	Charge-Transfer-(CT-)Übergänge .....	80
5.4	d-d-Übergänge und die Bestimmung von $\Delta_0$ .....	82
5.4.1	Tanabe-Sugano-Diagramme .....	84
5.5	Fragen .....	87
<b>6</b>	<b>Stabilität von Koordinationsverbindungen</b> .....	<b>89</b>
6.1	Was ist ein stabiler Komplex? .....	89
6.1.1	Das HSAB-Prinzip .....	92
6.2	Thermodynamische Stabilität und Inertheit von Komplexen .....	95
6.3	Der Chelat-Effekt .....	97
6.3.1	Chelattherapie .....	101
6.3.2	Radiotherapie und MRT .....	102
6.4	Der <i>trans</i> -Effekt .....	104
6.4.1	Deutung des <i>trans</i> -Effektes .....	105
6.4.2	Cisplatin und der <i>trans</i> -Effekt .....	106
6.5	Fragen .....	107

<b>7</b>	<b>Redoxreaktionen bei Koordinationsverbindungen</b> .....	109
7.1	Blaue Kupferproteine .....	110
7.1.1	Der Jahn-Teller-Effekt .....	110
7.2	Redoxreaktionen bei Koordinationsverbindungen .....	112
7.2.1	Der Außensphären-Mechanismus .....	113
7.2.2	Innensphären-Mechanismus .....	118
7.3	„Non-innocent Ligands“ am Beispiel NO .....	119
7.3.1	Komplexe mit redoxaktiven Liganden .....	119
7.4	Fragen .....	122
<b>8</b>	<b>Supramolekulare Koordinationschemie</b> .....	125
8.1	Molekulare Erkennung .....	126
8.1.1	Der Templat-Effekt .....	128
8.2	Helicate .....	131
8.3	MOFs – Metal-Organic Frameworks .....	134
8.3.1	Koordinationspolymer oder MOF? .....	134
8.3.2	Der Aufbau von MOFs .....	135
8.3.3	Vorteile und Anwendungspotential .....	139
8.4	Fragen .....	142
<b>9</b>	<b>Metall-Metall-Bindung</b> .....	143
9.1	Nomenklatur bei mehrkernigen Komplexen / Metall-Metall-Bindung ..	144
9.2	Metall-Metall-Einfachbindung .....	144
9.2.1	Die EAN-Regel .....	144
9.2.2	MO-Theorie .....	145
9.3	Metall-Metall-Mehrfachbindungen .....	146
9.3.1	Höher, stärker, kürzer – Metall-Metall-Fünffachbindung .....	149
9.4	Clusterkomplexe .....	151
9.4.1	Die Isolobal-Analogie .....	152
9.4.2	Die Wade-Regeln für Boran-Cluster .....	154
9.4.3	Die Wade-Mingos-Regeln .....	156
9.5	Fragen .....	158
<b>10</b>	<b>Magnetismus</b> .....	159
10.1	Einheiten .....	160
10.2	Magnetische Eigenschaften von Materie .....	162
10.2.1	Diamagnetismus .....	163
10.2.2	Paramagnetismus .....	165
10.3	Das magnetische Moment .....	166
10.3.1	Ursprung des magnetischen Momentes .....	166
10.3.2	Spin-Bahn- und $j$ - $j$ -Kopplung .....	167
10.4	Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes .....	171

10.5	Kooperativer Magnetismus .....	174
10.5.1	Austauschwechselwirkungen .....	176
10.5.2	Magnetismus von Metallen .....	178
10.5.3	Orthogonale Orbitale .....	181
10.5.4	Mikrostruktur von Ferromagneten .....	189
10.6	Spin-Crossover .....	191
10.6.1	Theoretische Betrachtungen .....	193
10.6.2	Druckabhängigkeit .....	196
10.6.3	Schalten mit Licht – der LIESST-Effekt .....	196
10.6.4	Kooperative Wechselwirkungen und Hysterese .....	199
10.7	Fragen .....	201
<b>11</b>	<b>Bioanorganische Chemie .....</b>	<b>203</b>
11.1	Biologisch relevante Eisenkomplexe .....	204
11.1.1	Modellverbindungen .....	206
11.2	Sauerstofftransport am Beispiel Hämoglobin .....	207
11.2.1	Sauerstoffkomplexe .....	209
11.2.2	Bindungsverhältnisse im Hämoglobin .....	210
11.2.3	Modellverbindungen für Hämoglobin und Myoglobin .....	213
11.3	Cobalamine – stabile metallorganische Verbindungen .....	216
11.3.1	Bioverfügbarkeit von Elementen .....	218
11.3.2	Struktur .....	219
11.3.3	Reaktivität .....	220
11.4	Fragen .....	225
<b>12</b>	<b>Katalyse .....</b>	<b>227</b>
12.1	Katalysator .....	227
12.2	Darstellung von Polyethylen (PE) .....	228
12.2.1	Zieglers Aufbau- und Verdrängungsreaktion .....	229
12.2.2	Der Nickel-Effekt .....	231
12.2.3	Polymerisation von Ethylen im Niederdruckverfahren .....	232
12.2.4	Kettenabbruchreaktionen .....	236
12.3	Polypropylen .....	237
12.3.1	Regioselektivität .....	238
12.3.2	Stereoselektivität .....	238
12.4	Fragen .....	242
<b>Literatur .....</b>	<b>243</b>	
<b>Sachverzeichnis .....</b>	<b>247</b>	