

|          |                                                         |           |
|----------|---------------------------------------------------------|-----------|
| <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        | 19        |
| 2.3      | Angaben zur Struktur                                    | 20        |
| 2.3.1    | Die $\mu$ -Notation                                     | 21        |
| 2.3.2    | Die $\eta$ -Notation                                    | 23        |
| 2.3.3    | Die $\kappa$ -Notation                                  | 23        |
| 2.4      | Struktur von Komplexen                                  | 25        |
| 2.4.1    | Liganden und ihre Zähigkeit                             | 25        |
| 2.4.2    | Koordinationszahlen und Koordinationspolyeder           | 29        |
| 2.5      | Isomerie bei Koordinationsverbindungen                  | 32        |
| 2.5.1    | Stereoisomerie                                          | 33        |
| 2.5.2    | Enantiomere                                             | 34        |
| 2.6      | Fragen                                                  | 35        |
| <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                | 45        |

|          |                                                                                                                           |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2    | Oxidative Addition und reduktive Eliminierung . . . . .                                                                   | 46        |
| 3.3.3    | Insertion von Olefinen und $\beta$ -H-Eliminierung . . . . .                                                              | 47        |
| 3.3.4    | Oxidative Kupplung und reduktive Spaltung . . . . .                                                                       | 48        |
| 3.3.5    | $\alpha$ -H-Eliminierung und Carbeninsertion . . . . .                                                                    | 48        |
| 3.4      | Fragen . . . . .                                                                                                          | 49        |
| <b>4</b> | <b>Bindungsmodelle . . . . .</b>                                                                                          | <b>51</b> |
| 4.1      | Elektronenkonfiguration und Termsymbole . . . . .                                                                         | 51        |
| 4.1.1    | Quantenzahlen . . . . .                                                                                                   | 51        |
| 4.1.2    | Termsymbole . . . . .                                                                                                     | 55        |
| 4.2      | Die Valenz-Bindungs-(VB-)Theorie . . . . .                                                                                | 58        |
| 4.3      | Die Ligandenfeldtheorie . . . . .                                                                                         | 60        |
| 4.3.1    | Oktaedrisches Ligandenfeld . . . . .                                                                                      | 62        |
| 4.3.2    | Ligandenfeldstabilisierungsenergie und die<br>Spektrochemische Reihe . . . . .                                            | 64        |
| 4.3.3    | High-spin und low-spin . . . . .                                                                                          | 67        |
| 4.3.4    | Nicht-oktaedrische Ligandenfelder . . . . .                                                                               | 67        |
| 4.4      | Die Molekülorbital (MO)-Theorie . . . . .                                                                                 | 70        |
| 4.4.1    | $\sigma$ - und $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Ligand und<br>Zentralatom . . . . .                                       | 72        |
| 4.4.2    | MO-Schema eines $\sigma$ -Komplexes . . . . .                                                                             | 74        |
| 4.4.3    | MO-Schema eines $\pi$ -Komplexes . . . . .                                                                                | 76        |
| 4.5      | Fragen . . . . .                                                                                                          | 77        |
| <b>5</b> | <b>Farbigkeit von Koordinationsverbindungen . . . . .</b>                                                                 | <b>79</b> |
| 5.1      | Warum sind Komplexe farbig? . . . . .                                                                                     | 79        |
| 5.2      | Auswahlregeln für elektronische Übergänge . . . . .                                                                       | 82        |
| 5.3      | Charge-Transfer-(CT-)Übergänge . . . . .                                                                                  | 84        |
| 5.4      | d-d-Übergänge und die Bestimmung von $\Delta_o$ . . . . .                                                                 | 86        |
| 5.4.1    | Tanabe-Sugano-Diagramme . . . . .                                                                                         | 89        |
| 5.4.2    | <i>trans</i> -[CoCl <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ]Cl und <i>cis</i> -[CoCl <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ]Cl . . . . . | 92        |
| 5.5      | Fragen . . . . .                                                                                                          | 93        |
| <b>6</b> | <b>Stabilität von Koordinationsverbindungen . . . . .</b>                                                                 | <b>95</b> |
| 6.1      | Was ist ein stabiler Komplex? . . . . .                                                                                   | 95        |
| 6.1.1    | Das HSAB-Prinzip . . . . .                                                                                                | 99        |
| 6.2      | Thermodynamische Stabilität und Inertheit von Komplexen . . . . .                                                         | 101       |
| 6.3      | Der Chelat-Effekt . . . . .                                                                                               | 103       |
| 6.3.1    | Chelattherapie . . . . .                                                                                                  | 107       |
| 6.3.2    | Radiotherapie und MRT . . . . .                                                                                           | 109       |

---

|          |                                                                           |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.4      | Der <i>trans</i> -Effekt . . . . .                                        | 111        |
| 6.4.1    | Deutung des <i>trans</i> -Effektes . . . . .                              | 111        |
| 6.4.2    | Cisplatin und der <i>trans</i> -Effekt . . . . .                          | 112        |
| 6.5      | Fragen . . . . .                                                          | 114        |
| <b>7</b> | <b>Redoxreaktionen bei Koordinationsverbindungen</b> . . . . .            | <b>115</b> |
| 7.1      | Blaue Kupferproteine . . . . .                                            | 116        |
| 7.1.1    | Der Jahn-Teller-Effekt . . . . .                                          | 117        |
| 7.2      | Redoxreaktionen bei Koordinationsverbindungen . . . . .                   | 119        |
| 7.2.1    | Der Außensphären-Mechanismus . . . . .                                    | 120        |
| 7.2.2    | Innensphären-Mechanismus . . . . .                                        | 125        |
| 7.3      | „Non-innocent Ligands“ am Beispiel NO . . . . .                           | 126        |
| 7.3.1    | Komplexe mit redoxaktiven Liganden . . . . .                              | 127        |
| 7.4      | Fragen . . . . .                                                          | 130        |
| <b>8</b> | <b>Supramolekulare Koordinationschemie</b> . . . . .                      | <b>133</b> |
| 8.1      | Molekulare Erkennung . . . . .                                            | 134        |
| 8.1.1    | Der Templat-Effekt . . . . .                                              | 136        |
| 8.2      | Helicate . . . . .                                                        | 139        |
| 8.3      | MOFs –Metal-Organic Frameworks . . . . .                                  | 143        |
| 8.3.1    | Koordinationspolymer oder MOF? . . . . .                                  | 143        |
| 8.3.2    | Der Aufbau von MOFs . . . . .                                             | 144        |
| 8.3.3    | Vorteile und Anwendungspotential . . . . .                                | 147        |
| 8.4      | Fragen . . . . .                                                          | 151        |
| <b>9</b> | <b>Metall-Metall-Bindung</b> . . . . .                                    | <b>153</b> |
| 9.1      | Nomenklatur bei mehrkernigen<br>Komplexen/Metall-Metall-Bindung . . . . . | 154        |
| 9.2      | Metall-Metall-Einfachbindung . . . . .                                    | 154        |
| 9.2.1    | Die EAN-Regel . . . . .                                                   | 154        |
| 9.2.2    | MO-Theorie . . . . .                                                      | 155        |
| 9.3      | Metall-Metall-Mehrfachbindungen . . . . .                                 | 156        |
| 9.3.1    | Höher, stärker, kürzer – Metall-Metall-Fünffachbindung . . . . .          | 159        |
| 9.4      | Clusterkomplexe . . . . .                                                 | 161        |
| 9.4.1    | Die Isolobal-Analogie . . . . .                                           | 162        |
| 9.4.2    | Die Wade-Regeln für Boran-Cluster . . . . .                               | 165        |
| 9.4.3    | Die Wade-Mingos-Regeln . . . . .                                          | 166        |
| 9.5      | Fragen . . . . .                                                          | 168        |

|           |                                                        |     |
|-----------|--------------------------------------------------------|-----|
| <b>10</b> | <b>Magnetismus</b>                                     | 169 |
| 10.1      | Einheiten                                              | 170 |
| 10.2      | Magnetische Eigenschaften von Materie                  | 171 |
| 10.2.1    | Diamagnetismus                                         | 173 |
| 10.2.2    | Paramagnetismus                                        | 175 |
| 10.3      | Das magnetische Moment                                 | 175 |
| 10.3.1    | Ursprung des magnetischen Momentes                     | 175 |
| 10.3.2    | Spin-Bahn- und $j$ - $j$ -Kopplung                     | 176 |
| 10.4      | Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes       | 181 |
| 10.5      | Kooperativer Magnetismus                               | 185 |
| 10.5.1    | Austauschwechselwirkungen                              | 186 |
| 10.5.2    | Magnetismus von Metallen                               | 188 |
| 10.5.3    | Orthogonale Orbitale                                   | 192 |
| 10.5.4    | Mikrostruktur von Ferromagneten                        | 200 |
| 10.6      | Spin-Crossover                                         | 202 |
| 10.6.1    | Theoretische Betrachtungen                             | 204 |
| 10.6.2    | Druckabhängigkeit                                      | 207 |
| 10.6.3    | Schalten mit Licht – der LIESST-Effekt                 | 207 |
| 10.6.4    | Kooperative Wechselwirkungen und Hysterese             | 210 |
| 10.7      | Fragen                                                 | 212 |
| <b>11</b> | <b>Lumineszenz bei Komplexen</b>                       | 215 |
| 11.1      | Grundlagen                                             | 215 |
| 11.2      | Fluoreszenz am Beispiel eines Zink(II)-Komplexes       | 219 |
| 11.2.1    | Voraussetzungen für Fluoreszenz                        | 221 |
| 11.3      | Phosphoreszenz von diamagnetischen Komplexen           | 223 |
| 11.3.1    | $d^6$ $[M(bipy)_3]^{2+}$ -Komplexe                     | 223 |
| 11.3.2    | $3d^{10}$ Komplexe am Beispiel von Kupfer(I)           | 226 |
| 11.4      | Phosphoreszenz von Metallzentrierten Übergängen        | 228 |
| 11.5      | Lumineszenz durch Aggregation von Platin(II)-Komplexen | 230 |
| 11.6      | Fragen                                                 | 232 |
| <b>12</b> | <b>Bioanorganische Chemie</b>                          | 233 |
| 12.1      | Biologisch relevante Eisenkomplexe                     | 234 |
| 12.1.1    | Modellverbindungen                                     | 236 |
| 12.2      | Sauerstofftransport am Beispiel Hämoglobin             | 238 |
| 12.2.1    | Sauerstoffkomplexe                                     | 240 |
| 12.2.2    | Bindungsverhältnisse im Hämoglobin                     | 241 |
| 12.2.3    | Modellverbindungen für Hämoglobin und Myoglobin        | 245 |

---

|           |                                                          |            |
|-----------|----------------------------------------------------------|------------|
| 12.3      | Cobalamine – stabile metallorganische Verbindungen ..... | 247        |
| 12.3.1    | Bioverfügbarkeit von Elementen .....                     | 249        |
| 12.3.2    | Struktur. ....                                           | 250        |
| 12.3.3    | Reaktivität .....                                        | 251        |
| 12.4      | Fragen .....                                             | 257        |
| <b>13</b> | <b>Katalyse</b> .....                                    | <b>259</b> |
| 13.1      | Katalysator .....                                        | 259        |
| 13.2      | Darstellung von Polyethylen (PE) .....                   | 260        |
| 13.2.1    | Zieglers Aufbau- und Verdrängungsreaktion .....          | 261        |
| 13.2.2    | Der Nickel-Effekt. ....                                  | 264        |
| 13.2.3    | Polymerisation von Ethylen im Niederdruckverfahren ..... | 265        |
| 13.2.4    | Kettenabbruchreaktionen .....                            | 268        |
| 13.3      | Polypropylen .....                                       | 269        |
| 13.3.1    | Regioselektivität. ....                                  | 270        |
| 13.3.2    | Stereoselektivität .....                                 | 271        |
| 13.4      | Photokatalyse. ....                                      | 274        |
| 13.4.1    | Grundlagen. ....                                         | 274        |
| 13.4.2    | Die Photosynthese .....                                  | 278        |
| 13.4.3    | Die photokatalytische Wasserspaltung. ....               | 281        |
| 13.5      | Fragen .....                                             | 282        |
|           | <b>Literatur</b> .....                                   | <b>283</b> |
|           | <b>Stichwortverzeichnis</b> .....                        | <b>287</b> |