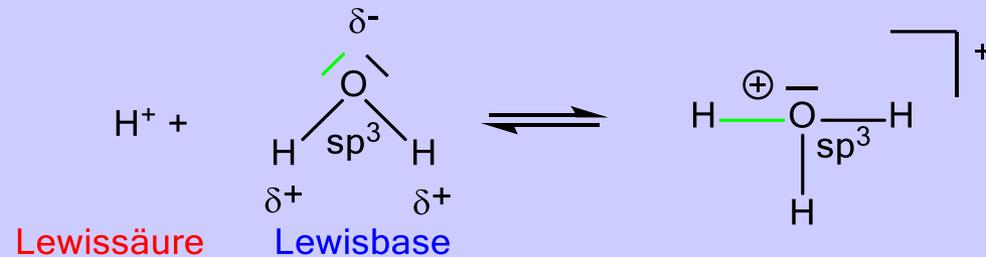
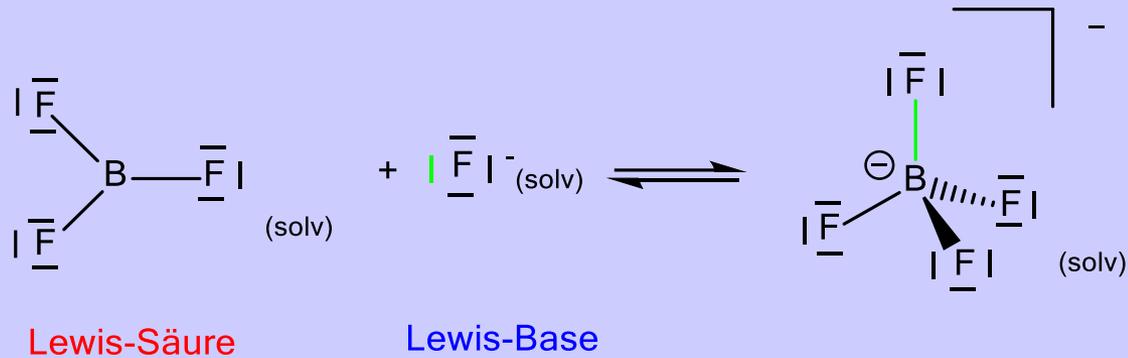




# Säure-Base-Theorie nach Lewis

- Alle Lösungsmittel denkbar.
- Säuren sind Elektronen**paar**akzeptoren (OC: Elektrophile).
- Basen sind Elektronen**paar**donatoren (OC: Nukleophile).
- Brönsted-Theorie ist eine Untermenge der Lewis-Theorie, welche alles abdeckt. Die Brönsted-Theorie ist auf das Wasser beschränkt.





Neue Begriffe: harte LS, weiche LS,  
harte LB, weiche LB



## **HSAB-Konzept nach Pearson** (hard and soft acids and bases)

### **Harte Lewis-Säuren:**

- Klein, hochgeladen, stark polarisierend (nicht immer kommen alle Eigenschaften zusammen):  
 $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , ...

### **Weiche Lewis-Säuren:**

- Groß, wenig geladen, wenig polarisierend:  
 $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Hg^{2+}$ , ...



### **Harte Lewis-Basen:**

Klein, wenig negativ geladen, wenig polarisierbar:

$F^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , ...

### **Weiche Lewis-Basen:**

Groß, stark negativ geladen, gut polarisierbar:

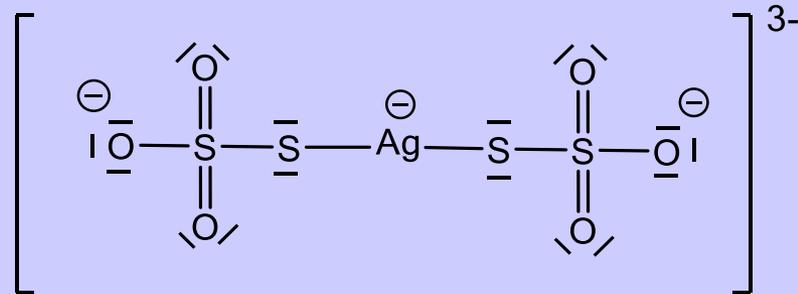
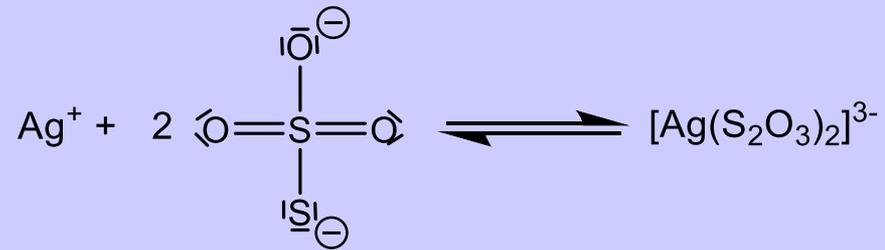
$Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $P^{3-}$ , ...

Was passt gut zusammen?

Es gilt das **Pearson-Prinzip:**

Gut sind **hart-hart-WW** und **weich-weich-WW**.

Dieses von Pearson zuerst als Faustregel aufgestellte Prinzip ist durch die moderne MO-Theorie bestätigt worden.



Nur die weichen Schwefelionen reagieren mit dem weichen Silberkation.

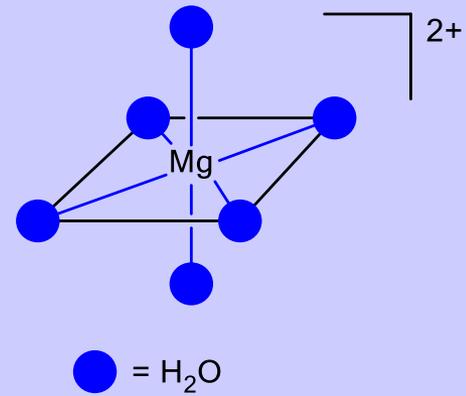
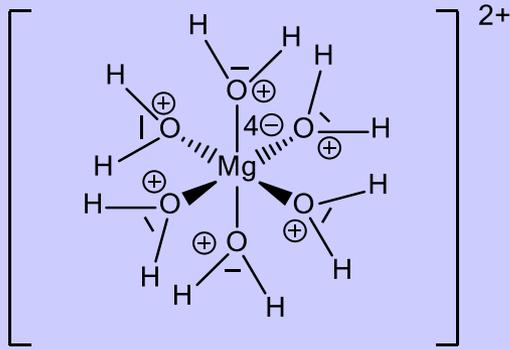


## Komplexbildung als Beispiel für Lewis-Säure-Base-Reaktionen

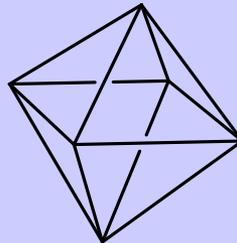
- Die Lewis-Säure ist das Zentralteilchen, zumeist ein Kation  $M^{n+}$  (besondere Eigenschaft: **Koordinationszahl** (KZ;  $cn$ )).
- Die Lewis-Base ist der Ligand, der sein Elektronenpaar für eine Bindung zur Verfügung stellt (besondere Eigenschaft: **Zähigkeit**).
- Die entstandene Bindung hat kovalenten Charakter.



## Beispiel: Aquakomplexe



Koordinationspolyeder:



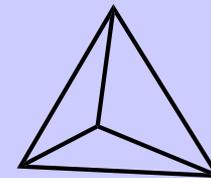
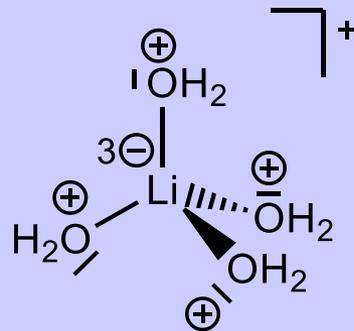
Oktaeder



Wovon hängt die Bildung eines Koordinationspolyeders ab?

- 1) Größe von  $M^{n+}$  und Ligand.
- 2) Ladung von  $M^{n+}$  und Ligand.
- 3) Valenzelektronenkonfiguration von  $M^{n+}$ . Zumeist ist das die d-Elektronenkonfiguration.

Bei sehr kleine Kationen, wie z.B.  $Li^+$  oder  $Be^{2+}$  kann man nur KZ 4 erwarten.

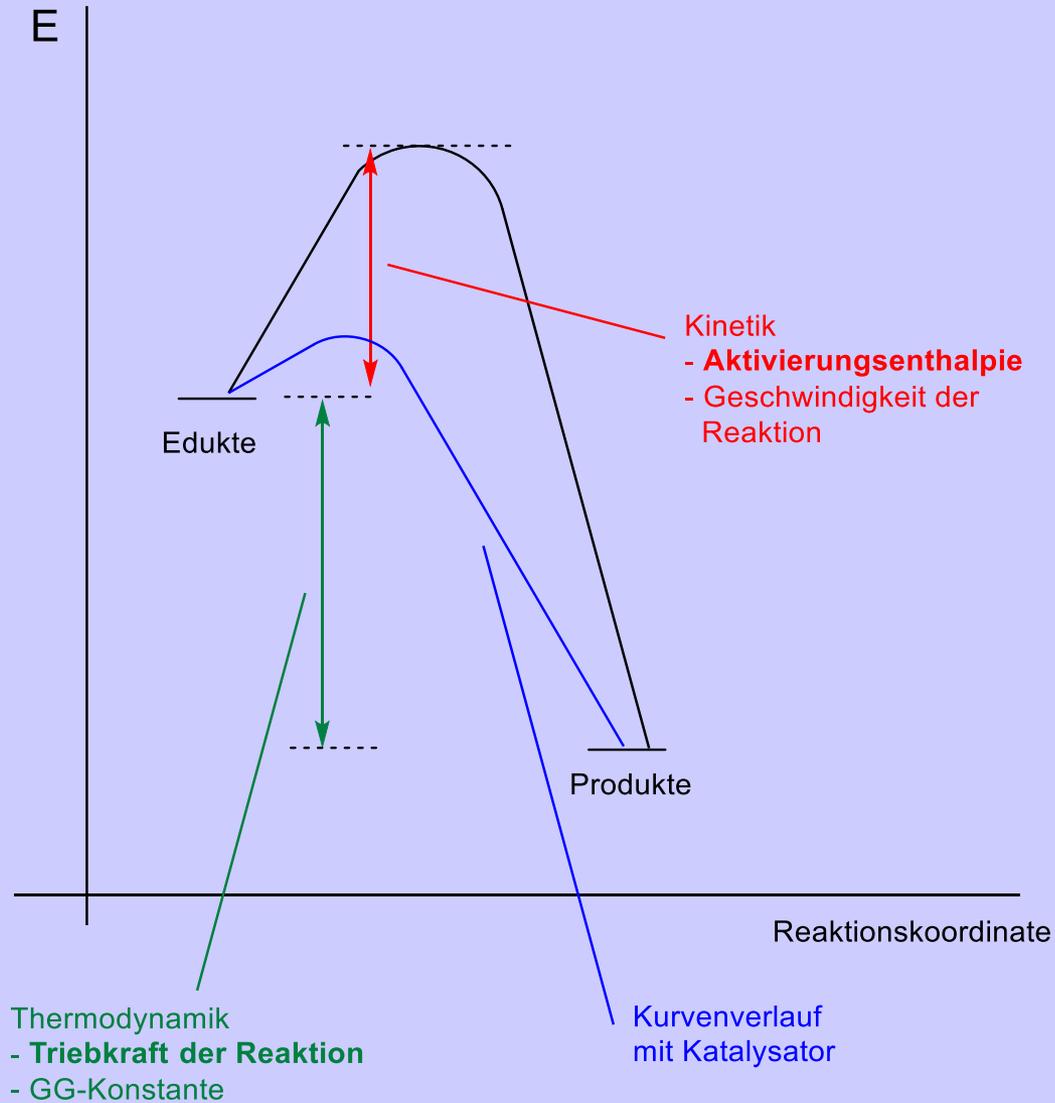


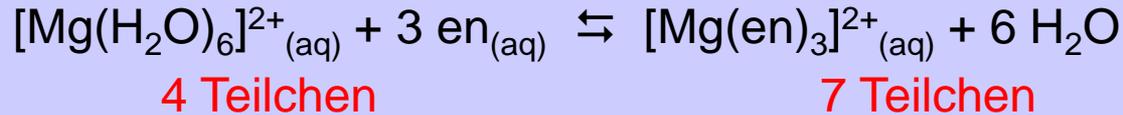
Tetraeder



## Mehrzählige Liganden, Chelatliganden

- Ergeben thermodynamisch stabilere Komplexe als einzählige Liganden.
- Komplexe sind auch kinetisch inerte als Komplexe einzähliger Liganden.
- Thermodynamik: stabil  $\leftrightarrow$  instabil.
- Kinetik: inert  $\leftrightarrow$  labil. Je inerte der Komplex ist, desto größer muss die Aktivierungsenergie sein, um ihn zu zerstören.
- Dazu werden zumeist spannungsfreie Fünfringe ausgebildet.
- Der Name **Chelat** kommt aus dem Griechischen für **Krebsschere**.
- Beispiel Ethylendiamin (1,2 –Diaminoethan):

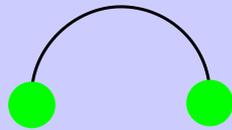
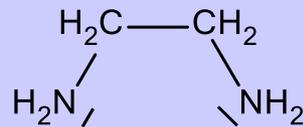




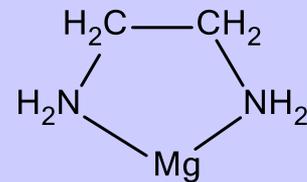
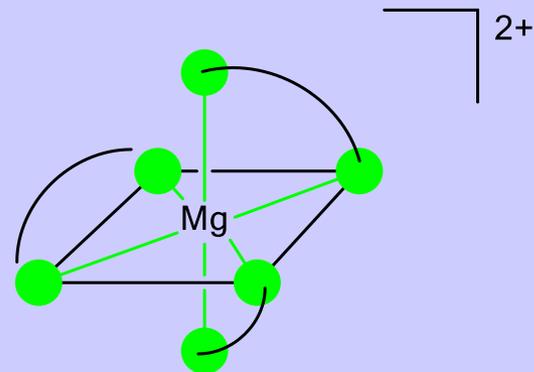
- Die Reaktion liegt sehr weit auf der **rechten** Seite, obwohl  $\Delta H \approx 0$  ist.
- Begründung: immer die Gesamtsituation betrachten:  
Gibbs-Helmholtz-Gleichung:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ .
- $\Delta G$ : Freie Reaktionsenthalpie (maximal nutzbare Arbeit).  
Läuft die Reaktion freiwillig in die betrachtete Richtung ab,  
ist sie **exergonisch**.  
Freiwillig in die Gegenrichtung: **endergonisch**.
- $\Delta H$ : Reaktionsenthalpie.  
 $\Delta H < 0$  ist **exotherm** (Lösung erwärmt sich);  
 $\Delta H > 0$  ist **endotherm** (Lösung kühlt sich ab).



- $\Delta S$ : Reaktionsentropie (Maß für die Unordnung).  
 $\Delta S > 0$ , **Unordnung** nimmt zu.  
 $\Delta S < 0$ , **Ordnung** wird erzeugt.
- In der gezeigten Reaktion nimmt die Unordnung zu, d.h.  $\Delta G$  wird dadurch  $< 0$ , die Reaktion verläuft **exergonisch**. Die Reaktion ist hier **entropiegetrieben**, da  $\Delta H \approx 0$  ist.



en

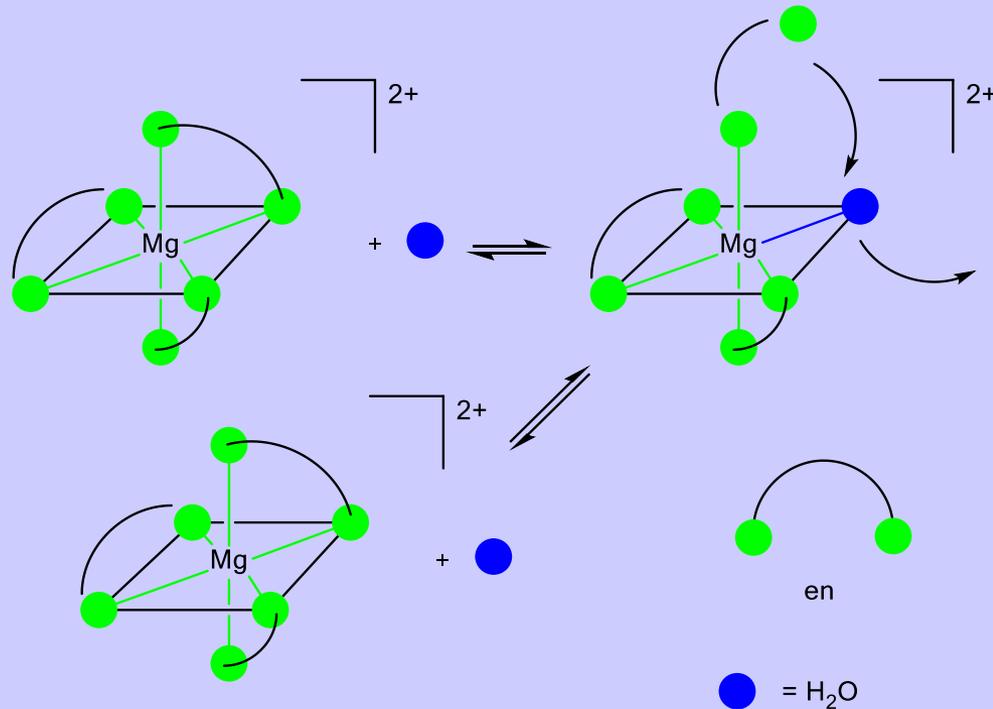


ohne Formalladungen



## Warum auch inert?

- Die **Aktivierungsenergie** für einen Ligandenaustausch ist hoch, da der verdrängte Teil des Chelatliganden wieder „zurückschlagen“ kann.
- Der Partner sitzt ja noch fest am Kation.





## Porphyrin-Gerüste für Naturstoffe





## In der Natur wichtigen Chelatkomplexe?

- Zuerst aber Allgemeines zu solchen Komplexen:

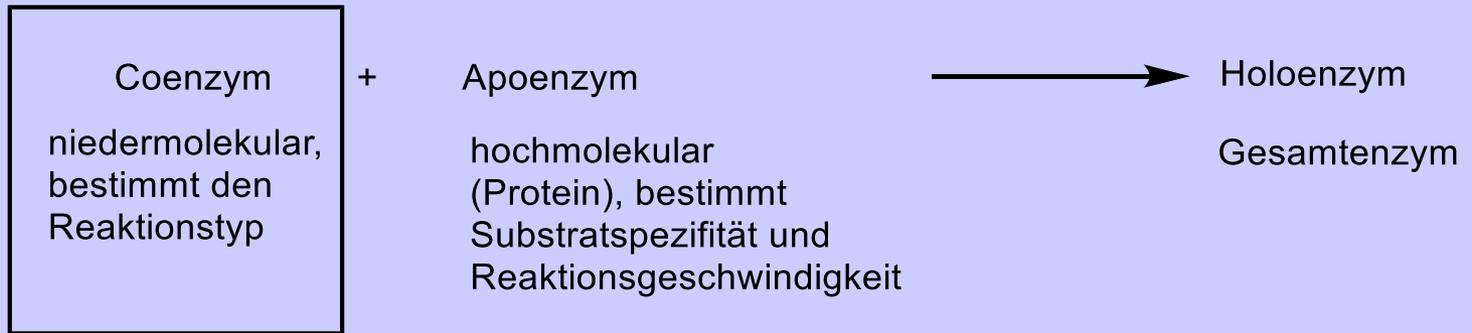
### Wofür „Metalle“ im biologischen System?

„Metalle“ sind in der Regel **Metall-Ionen**.

- 1) Elektronenspeicherung (z.B.  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Komplexe).
- 2) Reaktionen direkt am Wirkort (z.B. Metall-Ion) (z.B. Hydrolasen, Oxidasen, Nitrogenasen).
- 3) Aufnahme und Transport von Stoffen (z.B. Hämoglobin für  $\text{O}_2$ ).
- 4) Entgiftung von Schwermetall-Ionen (MeVitB<sub>12</sub>).
- 5) Energieaufnahme und –weiterleitung (Chlorophyll).
- 6) Orientierung im Erdmagnetfeld ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , spezielle „Magnetenzyme“).



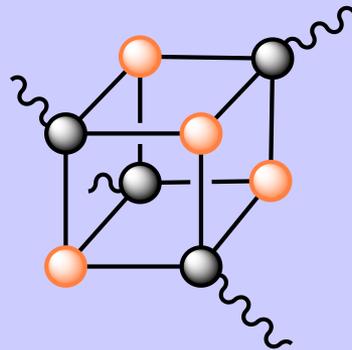
## Wie setzt sich ein metallhaltiges Enzym zusammen?





Zu 1)

- Redoxreaktionen in der Zelle benötigen Elektronen.
- Das  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Heterocubansystem enthält  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die zwischen den Oxidationsstufen durch Elektronenaufnahme und -abgabe geschaltet werden können „(Elektronentresore)“.



$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mit Proteinstrang



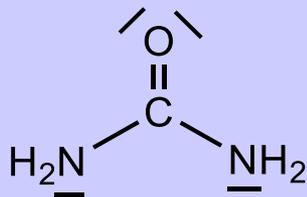
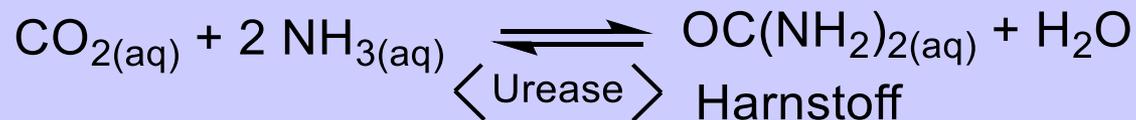
$\text{S}^{2-}$  oder  $\text{S-R}^-$



## Zu 2) Stoff der Biochemie

### Einfaches Beispiel für die AC: Urease

- Die Urease wird z.B. vom *Helicobacter pylori*, einem Erreger des Magengeschwürs eingesetzt.
- pH-Wert des gesunden Magens: 1 – 2. Ist der pH-Wert zu hoch, setzt die mikrobiologische Invasion ein.
- *H. pylori* benutzt einen  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffer, um seine Membran vor Denaturierung zu schützen.



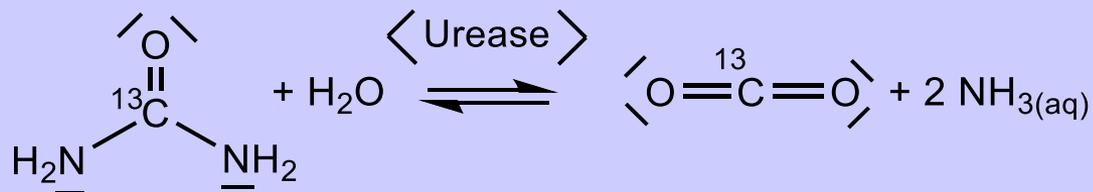
Rückreaktion langsam; Urease als Katalysator



- Urease enthält zwei  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen, an denen der Harnstoff gebunden wird (Komplex über freie Elektronenpaare), um dann vom  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert zu werden.  
Der entstandene Ammoniak reagiert mit der Magensäure.



Fortschrittlicher Ansatz zum Nachweis von *H. pylori*



natürliche Häufigkeit  $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 100 : 1$

Plötzlicher starker Anstieg des  $^{13}\text{CO}_2$  in der Atemluft: Beweis für *H. pylori*.

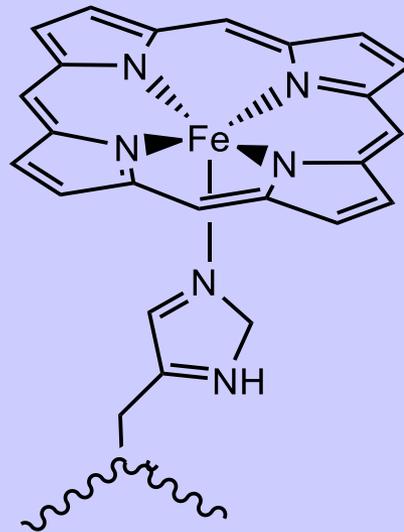


Zu 3)

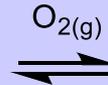
## Hämoglobin (Häm-Teil)

Desoxyhämoglobin

$\text{Fe}^{2+}$  KZ 5, high-spin, **blaurot**

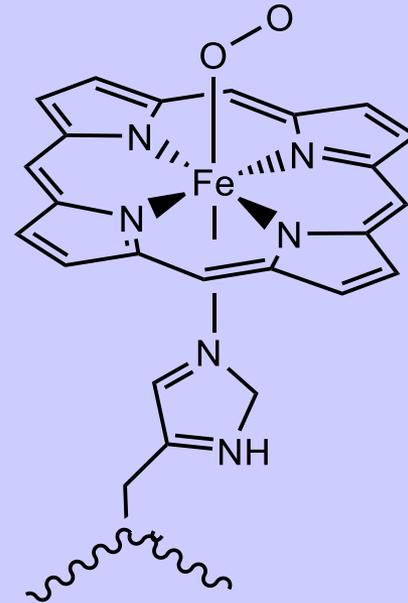


Porphyringerüst  
ohne Seitenketten



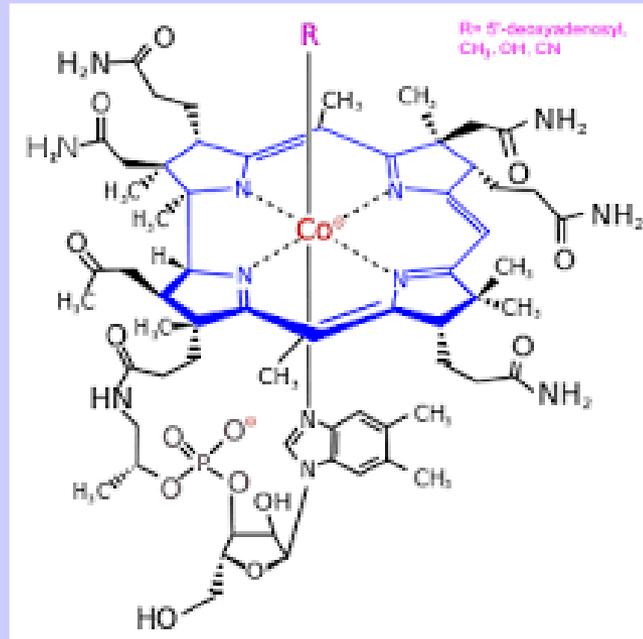
Oxyhämoglobin

$\text{Fe}^{2+}$  KZ 6, low-spin, **rot**



Porphyringerüst  
ohne Seitenketten

Zu 4)



R = OH, H<sub>2</sub>O zur Reifung der roten Blutkörperchen

R = Me zur Entgiftung des Körpers von Schwermetallen

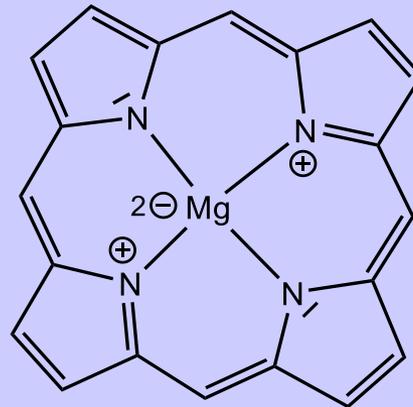
- Ligand kann nicht vom Körper synthetisiert werden.
- Gesamtes **Cobalamin** (enthält Co<sup>3+</sup>) muss über die Nahrung aufgenommen werden, über Fleisch von Weidetieren, in deren Magen-Darm-Trakt Bakterien das Cobalamin erzeugt haben.



- Ohne VitB<sub>12</sub> Erkrankung an perniziöser Anämie.
- Körper bekämpft Schwermetallvergiftung mit MeVitB<sub>12</sub>.
- Übelriechende Verbindungen wie H<sub>2</sub>AsMe oder TeMe<sub>2</sub> werden über die Haut abgegeben.
- Bei Hg<sup>2+</sup>-Vergiftungen wird aber das [Me-Hg-OH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kation gebildet, das die Blut-Hirn-Schranke überwindet. Zerrüttung des ZNS.



Zu 5)



Porphyringerüst ohne  
Seitengruppen.

- Photosynthese im Chlorophyll „Hochenergie-Prozess“.
- Daher muss das Zentralion **redoxinert** sein, d.h. es darf unter physiologischen Bedingungen nicht reduziert oder oxidiert werden.  $Mg^{2+}$  erfüllt die Kriterien.
- Ein weiteres von der Natur eingesetztes redoxinertes Kation ist das  $Zn^{2+}$  (z.B. in Hydrolasen).



# Bindungstheorien für Komplexe

## 1) VB-Methode (Hybridisierung)

Vorteile: echte Bindungstheorie; einfach; liefert Struktur und Magnetismus.

Nachteile: kann Farben der Komplexe nicht erklären; verlangt Zusatzinformationen.

## 2) Ligandenfeld-Theorie

Vorteile: Verhalten der d-Orbitale werden gut wiedergegeben; erklärt Struktur, Farben und Magnetismus der Komplexe.

Nachteile: keine Bindungstheorie. Erfordert mehr theoretischen Grundlagen als 1).

## 3) MO-Theorie

Vorteile: erklärt alles.

Nachteile: aufwändig; verlangt viel an theoretischen Grundlagen.



## Zu 1)

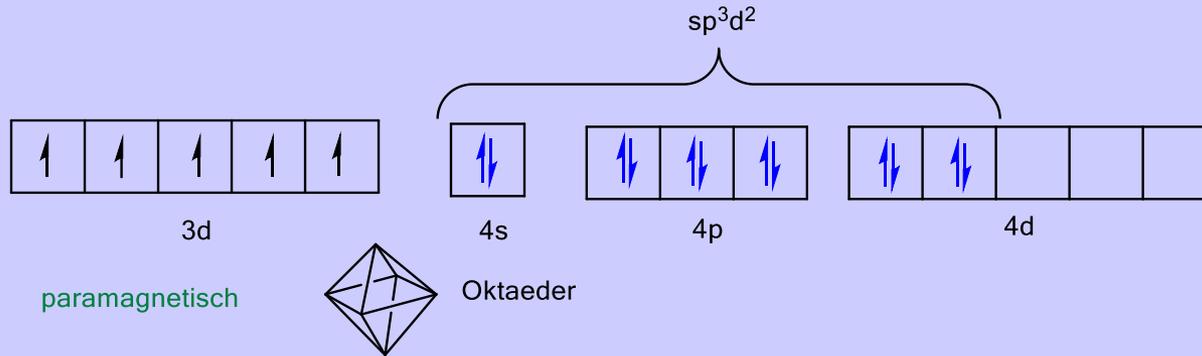
- Für Kationen  $M^{n+}$  neue Abfolge der Orbitale:



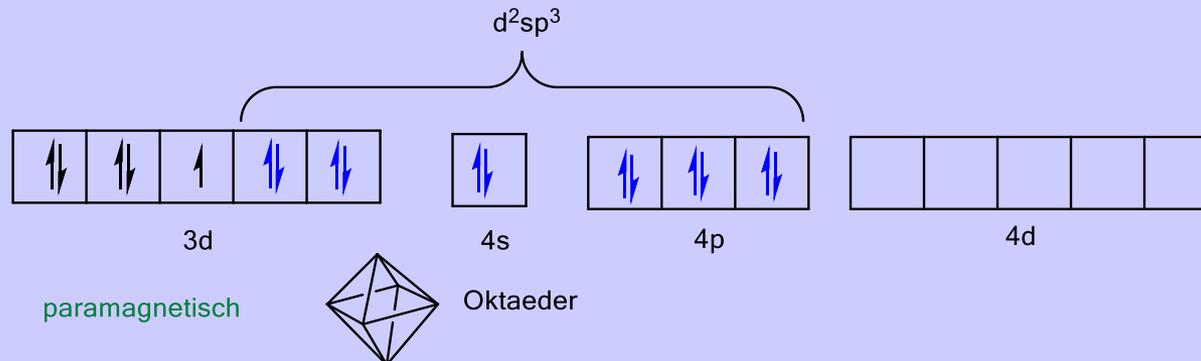
- Zusammensetzung des Komplexes muss bekannt sein.
- High-spin- oder low-spin-Zustand müssen bekannt sein.



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $\text{Fe}^{3+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^5$ , high-spin.

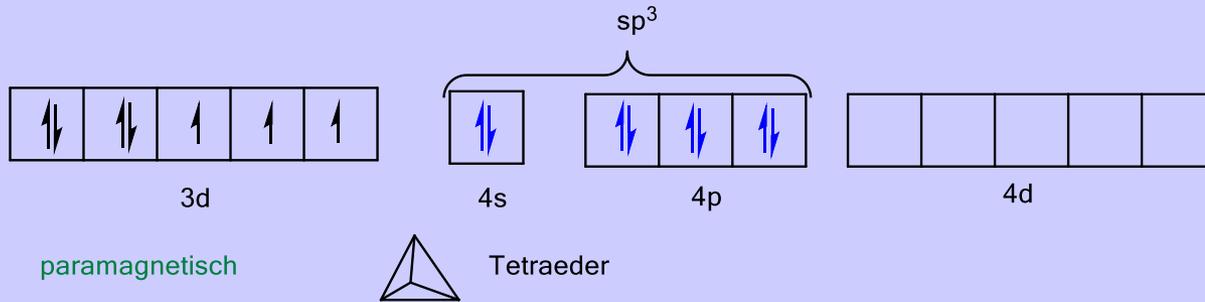


$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ :  $\text{Fe}^{3+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^5$ , low-spin.  
Hexacyanidoferrat(III)

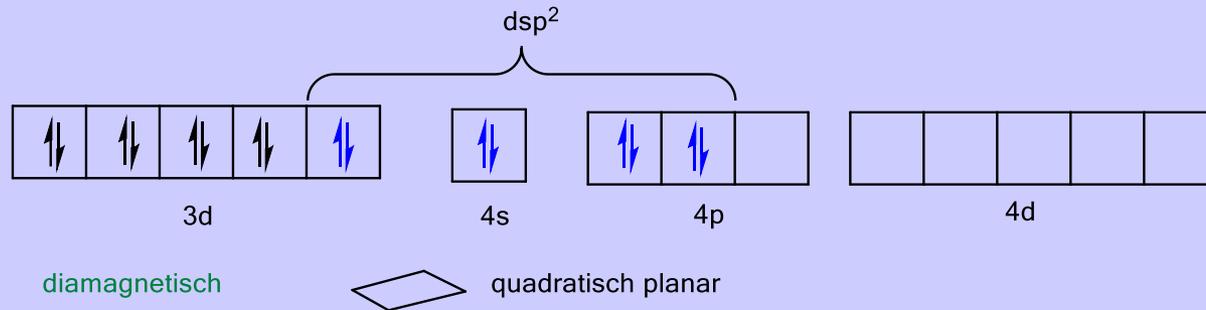




$[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ :  $\text{Co}^{2+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^7$ , high-spin.  
Tetrachloridocobaltat(II)

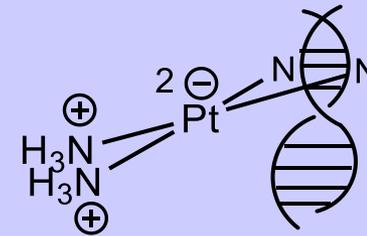
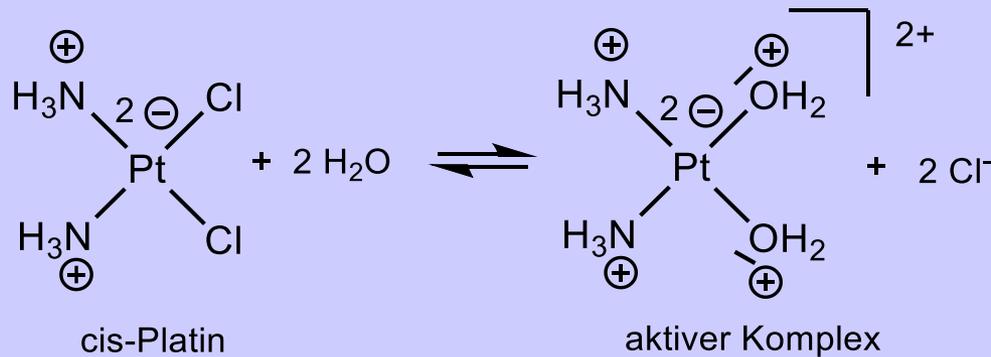


$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ :  $\text{Ni}^{2+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^8$ , low-spin.  
Tetracyanonickelat(II)





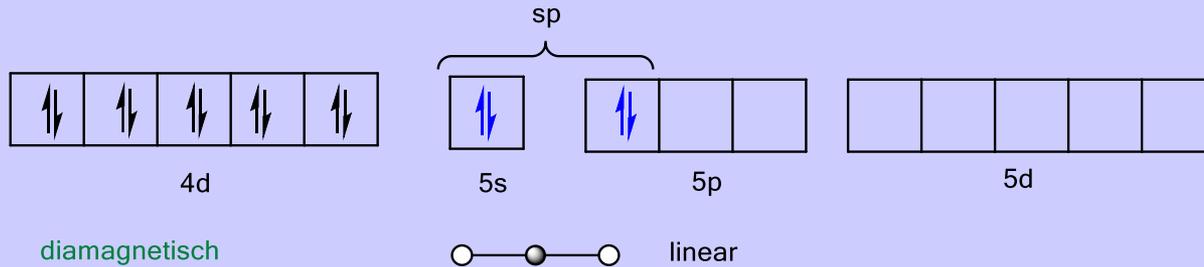
## Beispiel *cis*-Platin (Cisplatin)



- *trans*-Platin unwirksam (*trans*-Stellung der gleichartigen Liganden).



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :  $\text{Ag}^+$ , Elektronenkonfiguration  $d^{10}$   
(Keine Angaben zum Spinzustand nötig, da  $d^{10}$ -  
Konfiguration vorliegt).

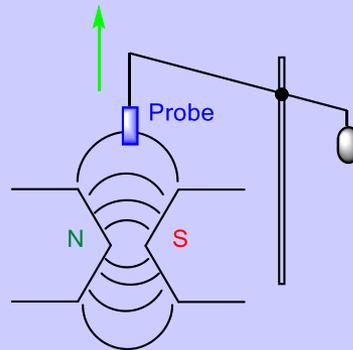




# Magnetismus

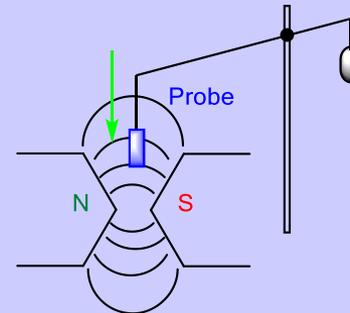
## Diamagnetismus

Eigenschaft der gesamten Materie.  
Hervorgerufen durch Lenz'sche Regel. Elektronen sind bewegliche elektrische Ladungen, die Magnetfelder induzieren, die der Wirkung entgegengerichtet sind.  
Die Probe wird aus dem Feld gedrängt.



## Paramagnetismus

Ungepaarte Elektronen sind "Elementarmagnete", die durch das Feld ausgerichtet werden.  
Kann bis zu  $10^3$ -mal stärker sein als der Diamagnetismus.



Antiferromagnetismus	}	Ordnungsphänomene des Paramagnetismus. Auftreten von kooperativen bzw. kollektiven Phänomenen.
Ferrimagnetismus		
Ferromagnetismus		

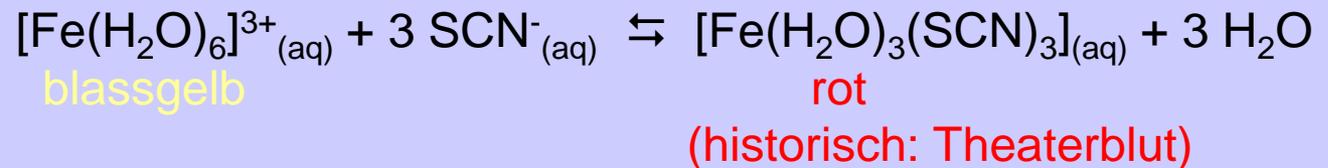
## Dauermagnete

Werkstoffe die ferromagnetisch sein können wie  $\alpha$ -Eisen oder ferrimagnetisch wie der Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Vögel oder Bakterien können sich am Magnetfeld der Erde orientieren, zumeist über Magnetit-Kriställchen.  
Sehr starke Dauermagnete sind die sogenannten "Supermagnete", die viele ungepaarte Elektronen enthalten, wie das  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

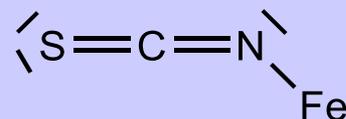
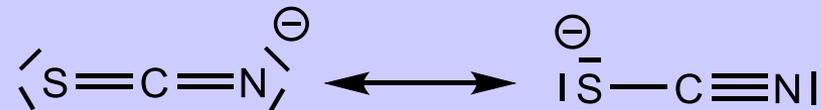


## Komplexbildung und Anwendung

### 1) Sympathetische Tinten (Geheimtinten)



ambidentes Nukleophil (Lewisbase)

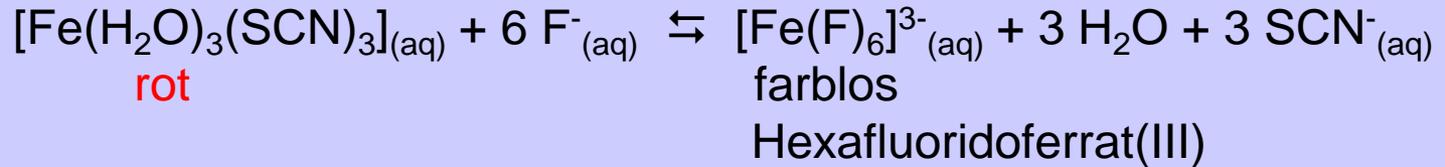


Hart-hart-WW: N-Atom mit  $\text{Fe}^{3+}$  nach dem HSAB-Konzept



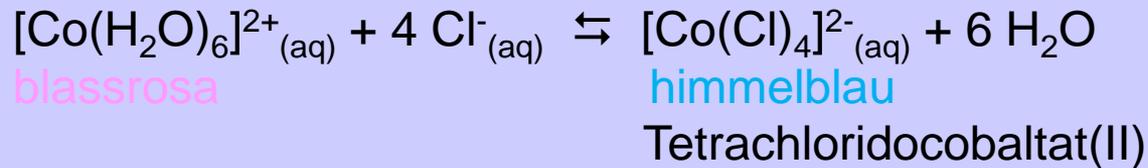


## Maskierung des Fe<sup>3+</sup>-Ions

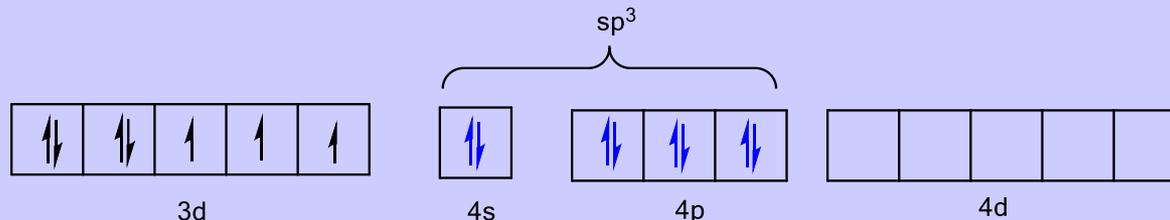


- An der Schule gerne mit fluoridhaltiger Zahnpasta anstatt KF vorgeführt als Beweis für die F<sup>-</sup>-Ionen in der Zahnpasta.

## Cobaltkomplexe



Co<sup>2+</sup>, d<sup>7</sup>, high-spin



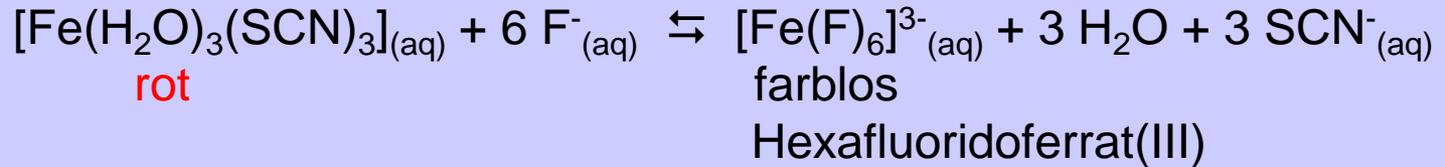
paramagnetisch



tetraedrisch

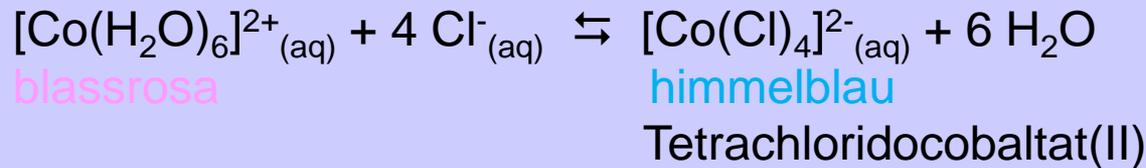


## Maskierung des Fe<sup>3+</sup>-Ions

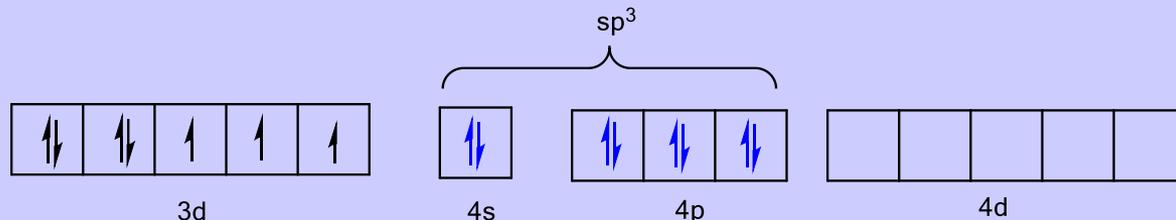


- An der Schule gerne mit fluoridhaltiger Zahnpasta anstatt KF vorgeführt als Beweis für die F<sup>-</sup>-Ionen in der Zahnpasta.

## Cobaltkomplexe



Co<sup>2+</sup>, d<sup>7</sup>, high-spin



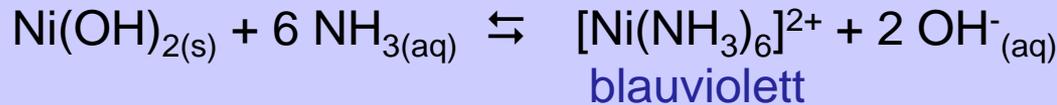
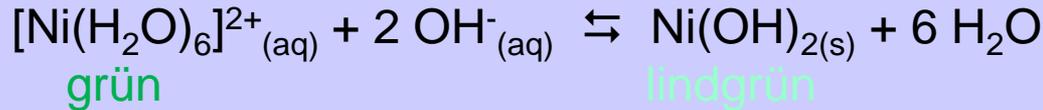
paramagnetisch



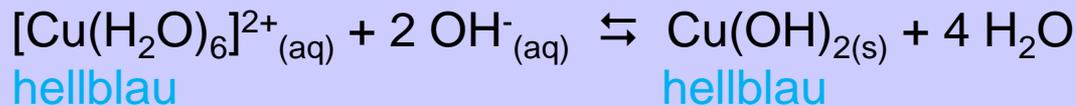
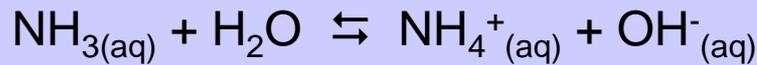
tetraedrisch



## Simultangleichgewichte

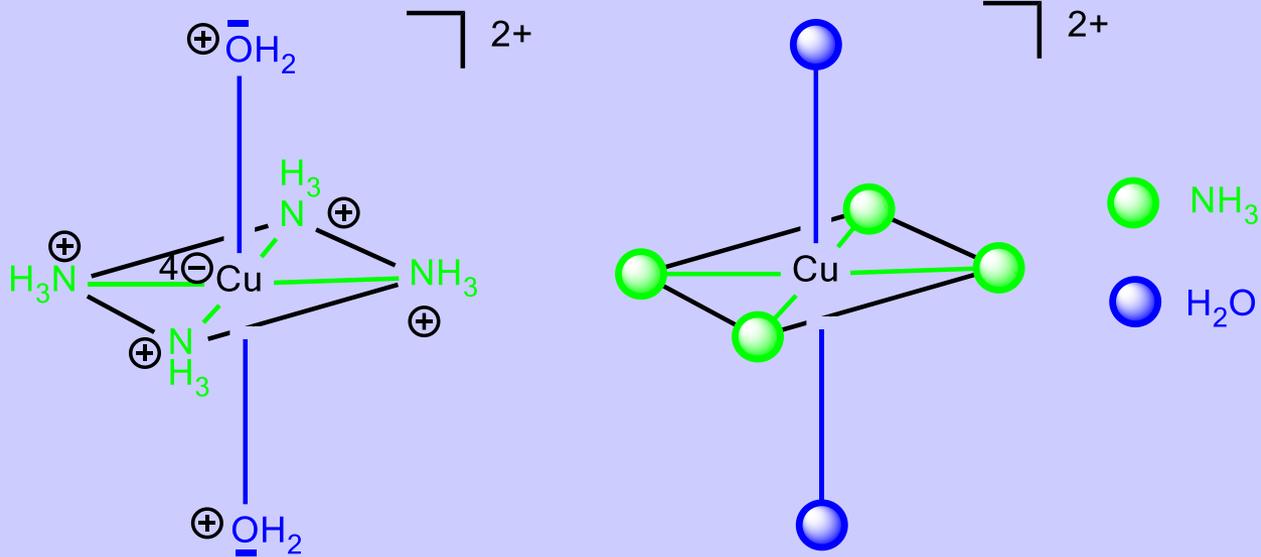
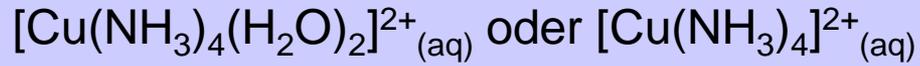


Löslichkeitsprodukt  $\leftrightarrow$  Komplexstabilitätskonstante



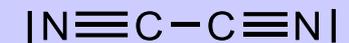
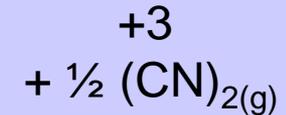
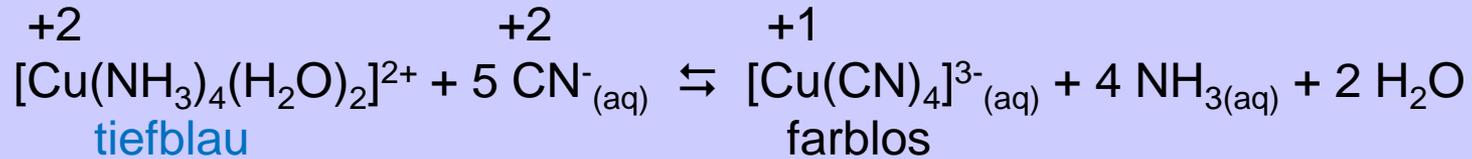


## „Kupfertetraammin-Komplex“?

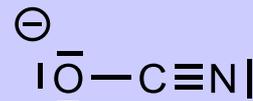
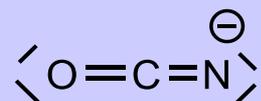
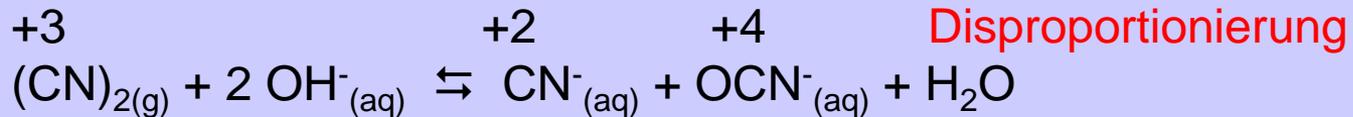




## Reaktion mit Cyanid-Ionen



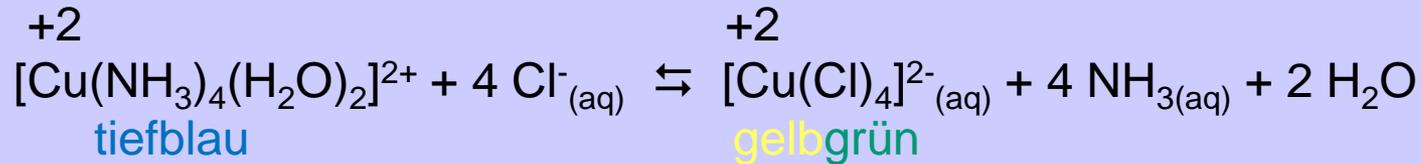
Dicyan,  $(\text{CN})_{2(\text{g})}$ , ist so giftig wie HCN („Blausäure“)  
 Die Rettung: Die Ammoniak-Lösung ist basisch!



Cyanat, isoelektronisch  
 zum  $\text{CO}_2$



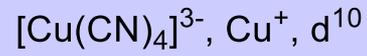
## Reaktion mit Chlorid-Ionen



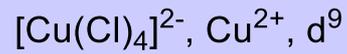
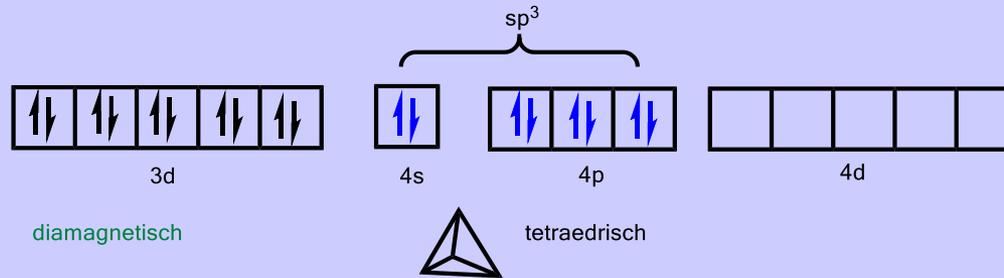
Zum Üben:

Bestimmen Sie die Struktur des farblosen Cu(I)-Komplexes und des **gelbgrünen** Cu(II)-Komplexes durch Aufstellen der Elektronenkonfiguration (Kästchenmodell) und der Bestimmung des Magnetismus sowie der Hybridisierung. High- oder low-spin-Angabe wird nicht benötigt.

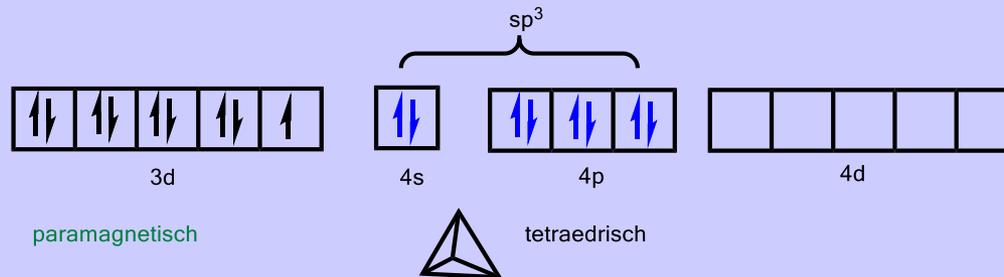
Warum?



Tetracyanidocuprat(I)



Tetrachloridocuprat(II)





Fachbereich Chemie der Universität Marburg

---