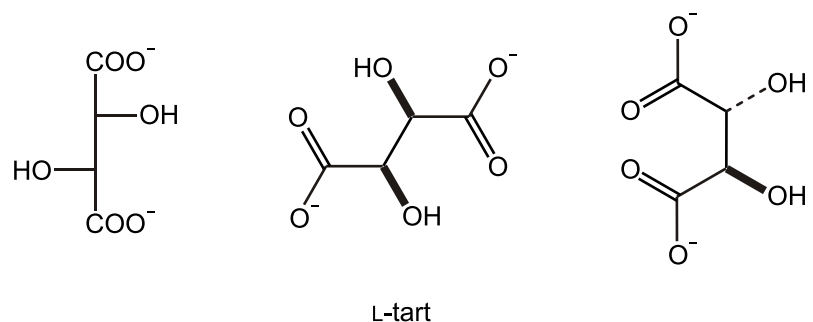


1 Methoden der Koordinationschemie

1.1 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Der *coordination-induced shift*

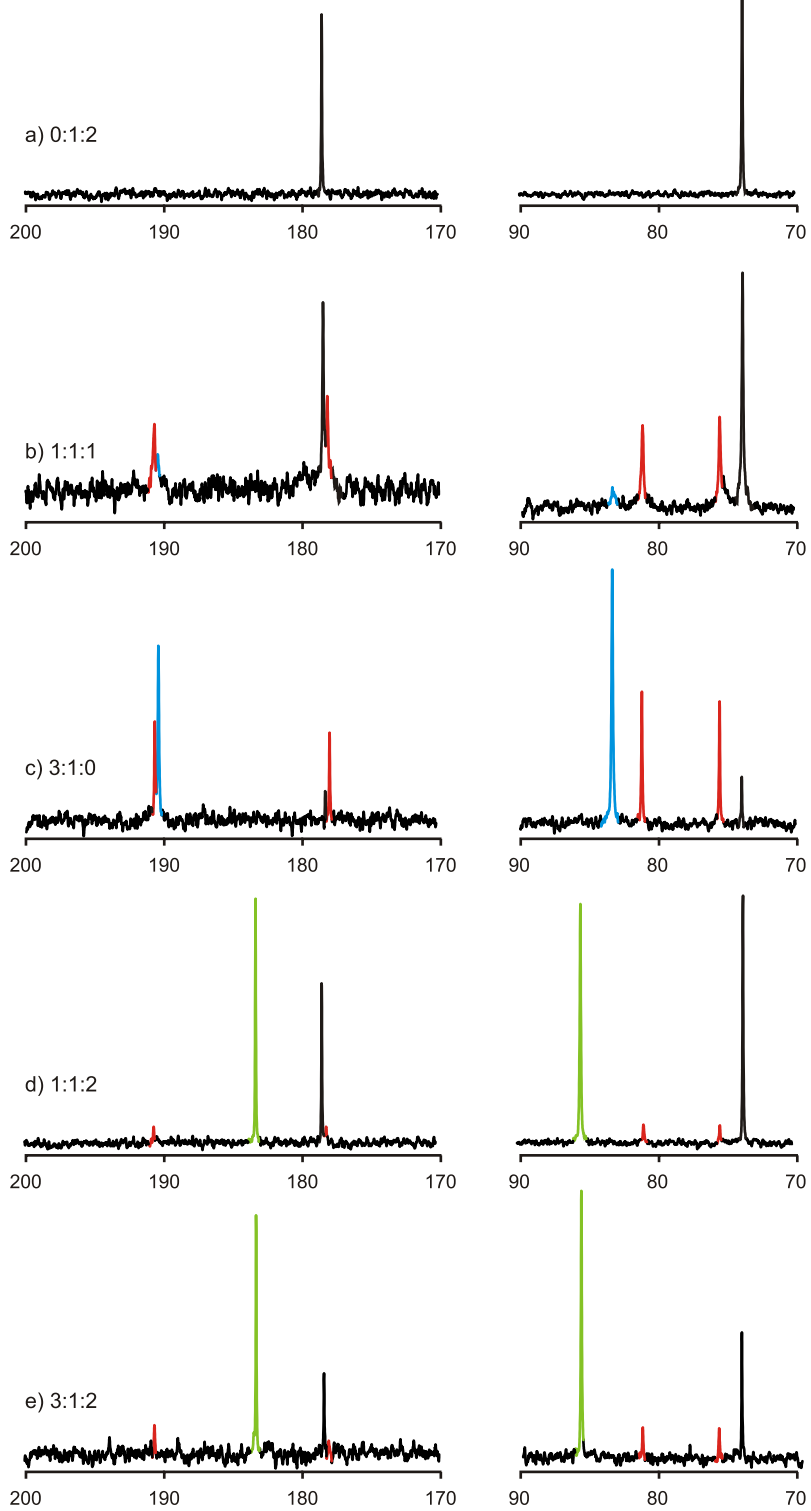
Die erste Lehrinheit knüpft an den Inhalt der Lehrinheit 2 der Einführung in die Koordinationschemie an. Es geht um die Frage, wie ein Komplexeleichgewicht in wässriger Lösung analysiert werden kann. Im Mittelpunkt steht als wohlvertrauter Ligand Tartrat, und zwar das C_2 -symmetrische L-Tartrat, das in mehr oder weniger alkalischer Lösung eingesetzt wird. Um übersichtlich zu bleiben, wird ein Palladium(II)-Zentrum mit eingeschränkter Funktionalität eingesetzt: zwei der vier (warum vier?) Bindungsstellen des Zentralmetalls sind durch einen zweizähligen Stickstoff-Chelatliganden blockiert. Bei der Umsetzung des Edukts $[(R,R\text{-chxn})\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]$ ($\text{chxn} = 1,2\text{-Diaminocyclohexan}$) mit Weinsäure (H_2tart) in wässrig-alkalischer Lösung entstehen neue Komplexverbindungen. Da diese diamagnetisch sind (warum?), können ^{13}C -NMR-Spektren mit Standardmethoden ausgewertet werden (^1H -NMR-Spektren helfen nicht viel weiter; warum nicht?).



^{13}C -NMR Spektren in D_2O bei verschiedenen molaren Verhältnissen $[(R,R\text{-chxn})\text{Pd}(\text{OH})_2]:\text{L-H}_2\text{tart}:\text{OH}^-$ von 1:1:1, 3:1:0, 1:1:2 und 3:1:2. Die auf der Abszisse angegebene chemische Verschiebung bezieht sich auf TMS ($\delta = 0$ ppm). Spektrum a: Dinatrium-L-tartrat in D_2O ; Komplexspezies sind farbig dargestellt:

[Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] (0.5 M in D₂O) + L-H₂tart + NaOH

¹³C-NMR

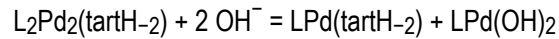


Die Spektren werden auf folgende Aspekte hin untersucht:

- Welche Komplexspezies entstehen?

- Wodurch wird gesteuert, welche Spezies dominiert?

Die wichtigste und zur nächsten Lehreinheit überleitende Frage ergibt sich jedoch aus der Betrachtung der Spektren d und e: Wie ist es zu verstehen, dass ein Gleichgewicht wie

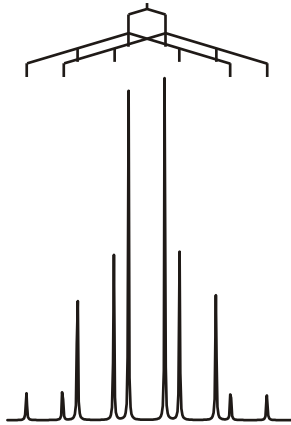


nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum praktisch vollständig auf der rechten Seite liegt, dass also der hoch eingeschätzte Chelateffekt Schwächen zeigt (L = R,R-chxn)? Die oft als chaotisch empfundene Chemie in wässriger Lösung zeigt hier eine wesentliche Besonderheit: die erwarteten Komplexgleichgewichte spielen mit Protolysegleichgewichten zusammen. Liegt, wie im Beispiel, auf der einen Seite des Gleichgewichts starke Säure oder Base frei vor, so gewinnt die Natur bei der Verschiebung des Gleichgewichtes auf die andere Seite Neutralisationsenthalpie. Dieser Beitrag kann entscheidend sein, wenn die Komplexstabilität nicht sehr hoch ist – so wie hier: beachten Sie die großen Mengen an freiem Ligand zum Beispiel in Spektrum b.

1.2 NMR-Spektroskopie diamagnetischer Komplexe mit anderen Kernen

^{19}F -, ^{29}Si -, ^{31}P -, ^{103}Rh -, ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie

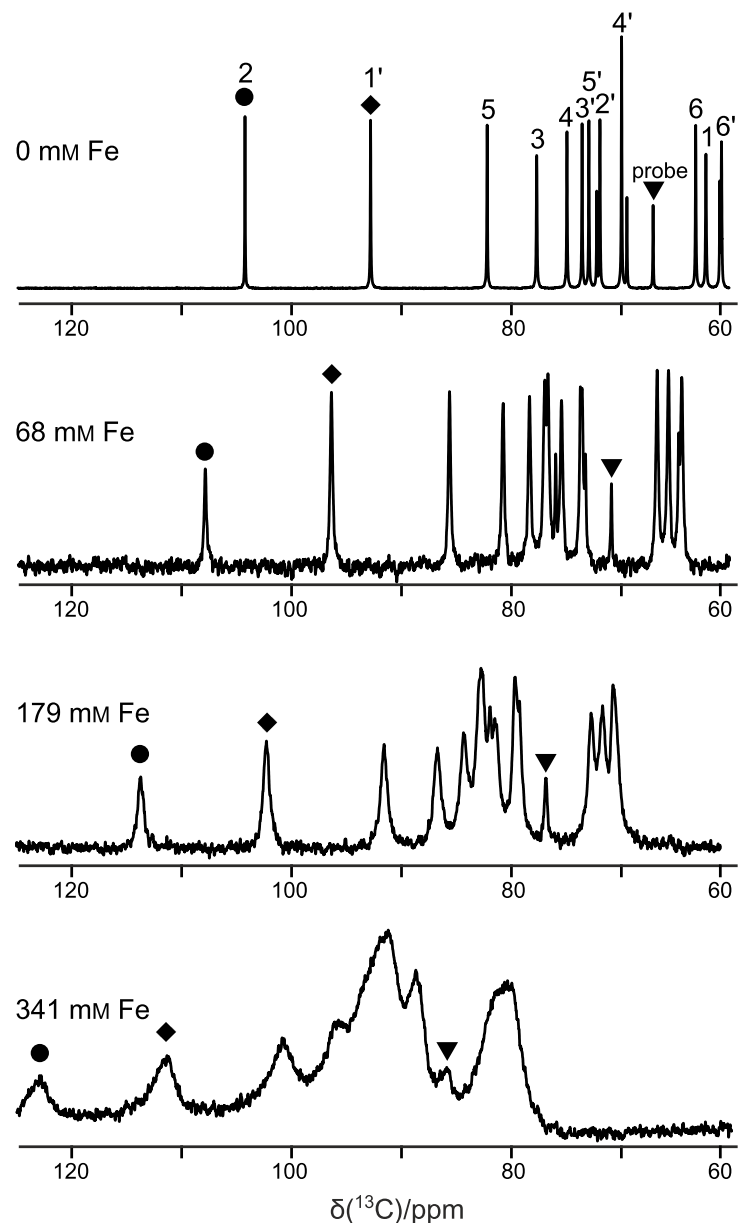
Preetz *et al.* berichten über die Synthese und Charakterisierung gemischter Chlorido-fluorido-platinate(IV) der allgemeinen Formel $[PtF_nCl_{6-n}]^{2-}$ für $n = 0-6$. Wieviele Komplexspezies erwarten Sie? Beachten Sie bei den folgenden Überlegungen, dass der $I=1/2$ -Kern ^{195}Pt eine natürliche Häufigkeit von ca. 34% hat, während Fluor ein Reinelement ist; auch hier ist $I = 1/2$. Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum sind die Signale aller Spezies gut aufgelöst und nicht überlagert. Eine der Spezies ergibt das folgende Multiplett (ohne Berücksichtigung von ^{35}Cl -Satelliten):



Welche? (**Quelle:** E. Parzich, G. Peters, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1169–1174.) Welches ^{19}F -Spektrum erwarten Sie, wenn Sie von einer ^{19}F - ^{19}F -Kopplung ausgehen, die merklich kleiner als die ^{195}Pt - ^{19}F -Kopplung ist (vernachlässigen Sie auch hier Chlor-Satelliten)?

1.3 Paramagnetische NMR-Spektroskopie

Die Verkürzung der Relaxationszeiten in der Umgebung eines paramagnetischen Teilchens führt dazu, dass die Signale NMR-aktiver Kerne innerhalb eines charakterischen Radius' im Untergrundrauschen verschwinden. Der Radius dieser verblindeten Region um ein paramagnetisches Atom hängt vom paramagnetischen Element und dessen Spinzustand ab, außerdem von der Art des NMR-Kerns. Der Umstand, dass in Großteil der Literatur zur paramagnetischen NMR-Spektroskopie den Eisen(III)-Porphyrinen gewidmet ist, hängt mit dem ungewöhnlich geringen Radius des blinden Bereichs zusammen. Typisch ist dagegen zum Beispiel in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, dass alle Spezies in einer ca.-10-Å-Umgebung um ein Zentralmetall herum im Spektrum keine Signale ergeben (ca. 15 Å in der ^1H -NMR-Spektroskopie). Dies heißt, dass die Liganden eines paramagnetischen Komplexes üblicherweise nicht zu Signalen führen.



Trotz dieser Einschränkung gibt es eine Standardanwendung der Methode in der Koordinationschemie, nämlich die Evans-Methode. Hierbei wird die molare Suszeptibilität χ_m aus der Differenz der chemischen Verschiebungswerte einer nicht koordinierenden Substanz und der molaren Konzentration des Metallkomplexes errechnet:

$$\chi_m = \frac{3 \Delta \delta}{c_M}$$

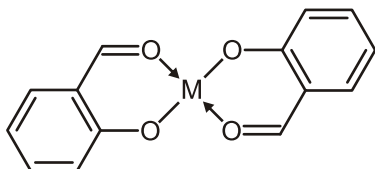
Die meist interessierende Zahl der Bohrschen Magnetonen (deren Berechnung nach der Spin-only-Formel kam in der Koordinationschemie I vor), ergibt sich dann aus der Boltzmann-Konstante, der Temperatur, der Suszeptibilität, der Vakuumpermeabilität, der Avogadro-Konstante und dem Bohrschen Magneton:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3 k_B T \chi_m}{\mu_0 N_A \mu_B^2}$$

1.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen gilt als Methode, die wenig Interpretationsspielraum lässt: so, wie es herauskommt, so ist es halt. Dass trotz der hohen Aussagesicherheit der Röntgenstrukturanalyse allerhand Unsinn publiziert wird, zeigen die folgenden Beispiele. Das Lernziel ist, dass Sie zwei besonders verdächtige Fälle erkennen: wenn (1) die publizierten Daten selbst nicht konsistent sind, und wenn (2) das Ergebnis den Regeln der Koordinationschemie zuwiderläuft.

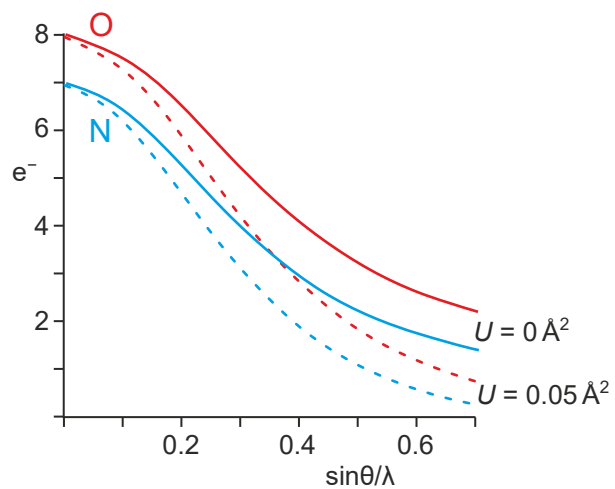
Übungsobjekte sind fünf Strukturanalysen an Komplexen mit dem Anion des Salicylaldehyds (saldH), das in der Literatur meist Salicylaldehydat oder Formylphenolat genannt wird, und einem zweiwertigen Zentralmetall. Die lösungsmittelfrei kristallisierenden Komplexe werden genauso formuliert wie ein schon länger bekannter Prototyp, die Kupfer(II)-Verbindung $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sald})_2]$, deren C_i -symmetrische Struktur (nicht C_{2h} , da das Molekül nicht vollständig planar ist) zuletzt 1995 bestätigt wurde (A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr. NCS* **1995**, 210, 612). Die Atomabstände im Kupferkomplex zeigen eine kürzere Bindung zwischen dem Zentralmetall und dem Phenol-O-Atom (1.887 Å) und eine längere Bindung zwischen dem Kupferatom und dem Aldehyd-O-Atom (1.935 Å):



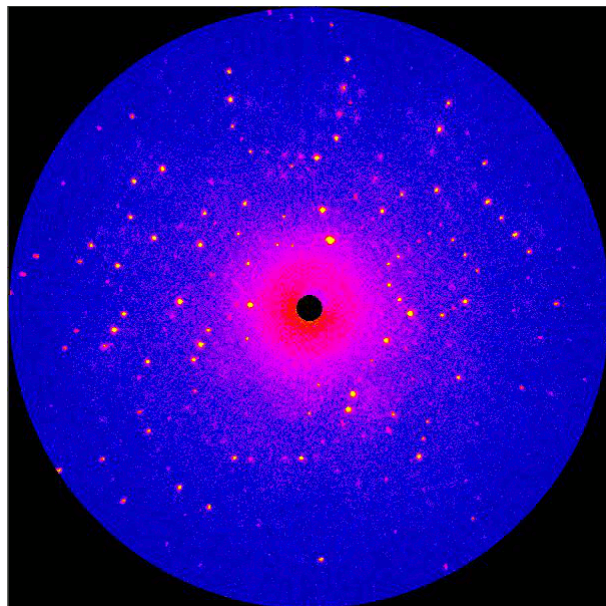
Alle neueren Arbeiten an homologen Verbindungen erschienen in *Acta Crystallogr., Sect. E*, was den Vorteil hat, dass die zugrundeliegenden Beugungsdaten mitpubliziert sind, man kann also alles nachrechnen. Im Einzelnen ist M:

M^{II}	Autoren	Jahr	Band	Artikel
Mn	Q. Wang, X.-N. Fang	2006	E62	m1492
Fe	Y.-M. Yang, P.-C. Lu, T.-T. Zhu, C.-H. Liu	2007	E63	m1613
Co	X.-Y. Qiu	2006	E62	m1191
Ni	Y.-G. Li, H.-J. Chen	2006	E62	m1038
Zn	Z.-Y. Xiong, L.-J. Liu	2005	E61	m863

Wir diskutieren als **Übung**, wo jeweils das Problem sein könnte (Anmerkung: die hier diskutierten Strukturanalysen wurden inzwischen von *Acta Crystallogr.* zurückgezogen; in einigen Fällen dürfte es sich um bewusste Betrugsversuche handeln); siehe [\[actae_retraction_2010\]](#). Als Grundlage verwenden wir den Zusammenhang zwischen Atomformfaktoren und Temperaturparametern:



Der abgebildete Zusammenhang wird auch unmittelbar beim Betrachten von Beugungsbildern deutlich:



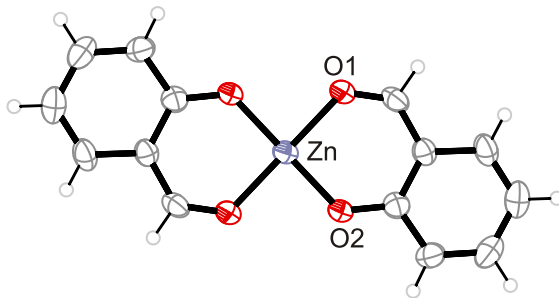
1.5 *Ab-initio*- und *first-principles*-Rechnungen

Das Ergebnis einer Strukturanalyse stimmt – vor allem, wenn die intermolekularen Wechselwirkungen klein sind – innerhalb von typischerweise 2–3 pm (0.02–0.03 Å) mit routinemäßigen computerchemischen Rechnungen überein. Abweichungen sind umso größer, je weniger die im Computer behandelte Baueinheit und ihre Einbindung in die Umgebung mit der experimentell untersuchten Situation übereinstimmt.

Über eine Bestätigung der stabilsten Struktur hinaus bieten die Rechnungen (1) **Gesamtenergien**, auch von nicht experimentell gefundenen instabilen

Isomeren einschließlich Übergangszuständen, (2) **Orbitale** und **Orbitalenergien**, und (3) weitere abgeleitete Größen wie UV/Vis-Absorptionen und **NMR-Verschiebungen**.

Schauen wir uns diese Aspekte im Beispiel an: Unter den im Röntgenkapitel als verdächtig erkannten Strukturanalysen war die eines quadratisch-planaren Zink-Salicylaldehyd-Komplexes, $[\text{Zn}(\text{sald})_2]$, $\text{saldH} = \text{Salicylaldehyd}$. Die Strukturanalyse ergab ein C_1 -symmetrisches Molekül mit den angegebenen Zn-O-Abständen:

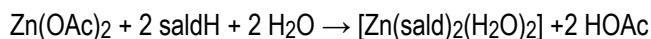


Abstände in Å von Zn zu: O_{phen} 1.89, O_{ald} 1.95.

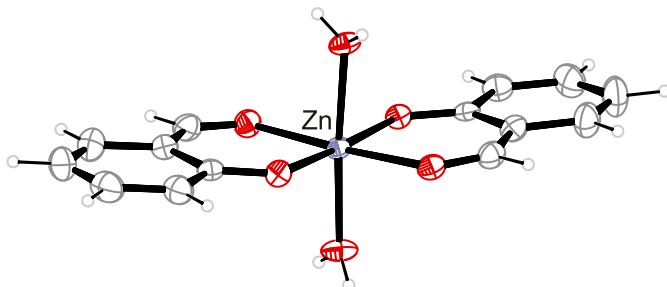
Deckt sich dieses Ergebnis mit einer computerchemischen Analyse? Hierzu zuerst eine Referenzverbindung.

$[\text{Zn}(\text{sald})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

$[\text{Zn}(\text{sald})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ entsteht bei der Reaktion von Zinkacetat und der doppelmolaren Menge Salicylaldehyd in Wasser:



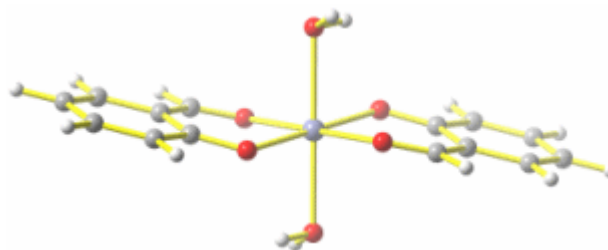
Die Röntgenstrukturanalyse an den farblosen Kristallen ergibt den Aufbau des Einkernkomplexes:



Mittlere Abstände in Å von Zn zu: O_{phen} 2.03, O_{ald} 2.11, O_{aq} 2.09.

Die Rechnung (Gaussian- **Eingabedatei** und **Ausgabedatei**) ergibt mit der DFT-Hybridmethode B3LYP und dem kleinen Basissatz tzvp die folgende

Struktur:



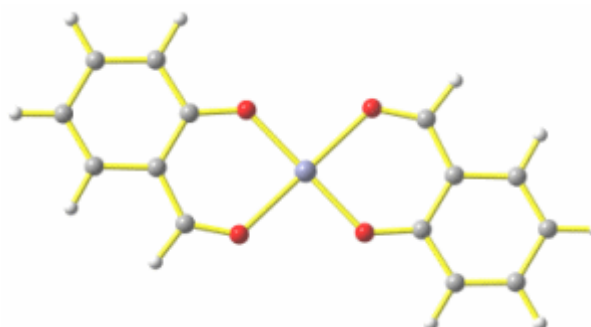
Abstände in Å von Zn zu: O_{phen} 2.00, O_{ald} 2.12, O_{aq} 2.27.

Es wird deutlich, dass die Übereinstimmung der Atomabstände innerhalb der Chelatringe gut ist, dass aber der Abstand zum Aqualigand in der Rechnung erheblich abweicht. Wir diskutieren den Grund hierfür, der auch für den offensichtlichen Unterschied bei der Konformation verantwortlich ist (intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall gegenüber [schwachen und in der Realität meist irrelevanten] intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im isolierten Computer-Molekül).

Hierzu eine Übung. Verwenden Sie eine **Orca-Eingabedatei**, um den Zinkkomplex einmal mit (so wie es in der Datei vorgesehen ist) und einmal ohne Lösungsmittelkorrektur (Anweisung *cpcm* entfernen) zu optimieren.

[Zn(sald)₂]

Die B3LYP/tzvp-Rechnung an quadratisch-planarem [Zn(sald)₂] führt zu den folgenden Parametern:

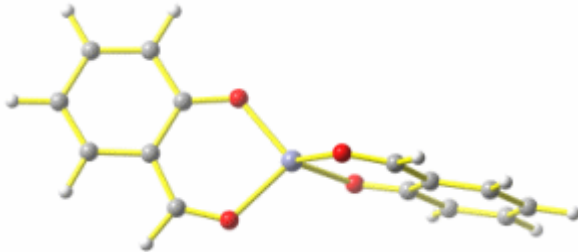


Abstände in Å von Zn zu: O_{phen} 1.92, O_{ald} 2.08.

Für die recht großen Abweichungen zum Experiment lassen sich keine starken intermolekularen Wechselwirkungen verantwortlich machen. Ein stärkerer Hinweis, dass etwas nicht stimmt, wird durch die routinemäßige Behandlung des Rechenergebnisses gewonnen: der **Strukturoptimierung** folgt stets eine sogenannte **Frequenzrechnung**, die zeigt, ob die zu einem Extremum führende kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung der Strukturoptimierung ein Energieminimum oder ein Maximum, also einen Übergangszustand ergeben hat. Im letzteren Fall treten **Schwingungen mit negativer Anregungsenergie**

auf, deren Auslenkung oft schon das angestrebte Minimum erkennen lassen.

Die Minimumstruktur sieht für $[\text{Zn}(\text{sald})_2]$ daher erwartungsgemäß nicht quadratisch-planar, sondern tetraedrisch aus:



Abstände in Å von Zn zu: O_{phen} 1.93, O_{ald} 2.01.

Neben der Struktur ein wichtiger Unterschied zwischen den beiden Formen: die **Gesamtenergie**. Wird die Energie des stabilen Konformers auf 0 festgesetzt, errechnet sich der quadratisch-planare Übergangszustand auf B3LYP/tzvp-Niveau zu $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$: „entatischer Zustand“ vs Nebenminima der Potentialhyperfläche – eine Übung

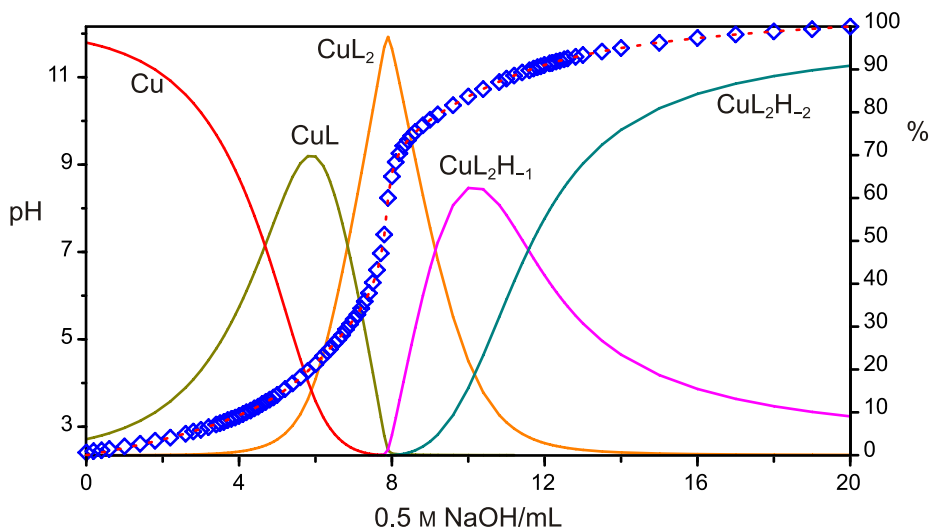
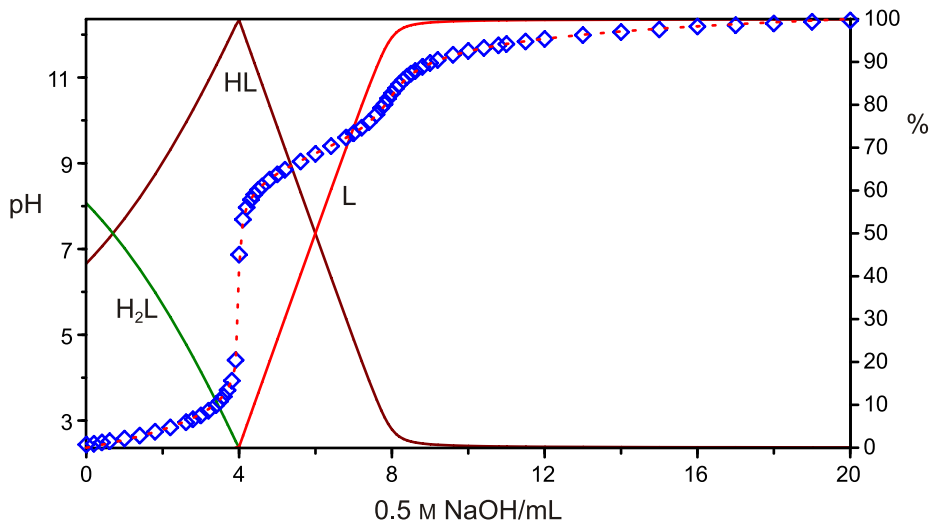
In auffallend vielen Kupfer-Enzymen gibt es ein T-förmiges CuN_3 -Chromophor. Beispiele aus der Vorlesung *Bioorganische Chemie* sind Hämocyanin, CuZn-Superoxiddismutase und Cytochrom-c-Oxidase. Das N-Atom wird in diesen Enzymen von Histidin-Seitenketten zur Verfügung gestellt, die sich hinsichtlich ihrer Ligandeneigenschaften nicht allzu sehr von Ammoniak unterscheiden. Wir überzeugen uns daher in einer DFT-Rechnung, dass das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ -Ion wirklich T-förmig ist und fragen nach dem Grund.

Bei diesem Beispiel wird zur Berechnung Orca verwendet. In der Eingabedatei (**cu3am.inp**) wird das in Orca 4 implementierte CPCM-Modell (mit unendlicher Dielektrizitätskonstante) zur Modellierung einer Umgebung mit Standardparametern genutzt, des Weiteren werden van-der-Waals-Wechselwirkungen durch Grimmes Verfahren berücksichtigt. Wegen des Paramagnetismus wird „unrestricted“ gerechnet (α - und β -Spins mit unterschiedlicher Energie). Es bedeuten: uks [unrestricted Kohn-Sham], bp [BP86-Methode], ri [technisches Detail], d3 [Grimmes van-der-Waals-Korrektur], def2-tzvp [Basissatz], def2/j [Hilfsbasissatz für ri], opt [Strukturoptimierung, Computerchemiker sagen dazu „Geometrieoptimierung“], cpcm [Aufbau einer wasserartigen Umgebung]. Die nächsten vier Zeilen sorgen für die Übernahme aller nötigen Information in die Ausgabedatei, um Orbitale ansehen zu können. Mit „* xyz 2 2“ beginnt die Eingabe des Moleküls: xyz sagt kartesische Koordinaten an, die erste 2 ist die Ladung, die zweite 2 die Multiplizität).

1.6 Bestimmung von Beständigkeitskonstanten

Beständigkeitskonstanten von Komplexen können durch alle Methoden bestimmt werden, die eine Aussage zur Konzentration einer Spezies zulassen. Ein Standardverfahren für den häufigen Fall eines protonierbaren Liganden ist die Messung der H_3O^+ -Konzentration, um die Konkurrenz eines Metallions und des Protons um den Liganden auszunutzen. Die Beständigkeitskonstanten werden dann durch Anpassen von Titrationskurven gewonnen. Mit bekannten Beständigkeitskonstanten können anschließend Speziesverteilungskurven errechnet werden.

Die wesentlichen Definitionen sind im zweiten Kapitel der Vorlesung *Koordinationschemie* zusammengestellt. Wie man nun in der Praxis vorgeht, schauen wir in einer Übung an, in der es wieder um Kupfer(II)-Komplexe geht. Der Ligand ist jetzt die proteinogene Aminosäure Serin. In der Übung werden die einzelnen Schritte gezeigt, wie das in den folgenden beiden Graphiken zusammengefasste Ergebnis erhalten wird. Als Hilfsmittel wird das Programm Hyperquad2008 verwendet. Auf eine Schwierigkeit mit der üblichen Art, Beständigkeitskonstanten protonendefizienter Spezies anzugeben, wird in einer [pdf-Datei](#) näher eingegangen.



Oben: Titration von 2 mmol Serin + 2 mmol H^+ in 200 mL Lösung mit 0.5 M NaOH. Unten: Dieselbe Titration nach Zusatz von 1 mmol Kupfer(II)-Salz.

1.7 Literatur

[actae_retraction_2010]

IUCr: Retraction of articles.

Acta Crystallogr., Sect. Sect. E, 2010, 66, e21-e22.

doi: [10.1107/S1600536809054300](https://doi.org/10.1107/S1600536809054300).