

Isomerie in Komplexverbindungen

Allgemeines: Nutzen Sie ein Lehrbuch, z.B. ist zu empfehlen:

- C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, "Anorganische Chemie", Pearson Studium, 2006, 2. Auflage (deutsche bzw. englische Ausgabe), S. 605ff (dt.).
- Kapitel „Komplex-Verbindungen“ im „Mortimer“, dazu vor allem die Übungsaufgaben.

Bei der Isomerie in Komplexen wird allgemein in zwei Gruppen unterteilt:

Strukturisomerie (Konstitutionsisomerie) und Stereoisomerie.

Konstitutionsisomerie:

a) Ionisationsisomerie

Sie wird bei Komplexsalzen beobachtet, bei denen ein Ligand in der ersten Koordinationssphäre und ein Gegenion die Plätze tauschen können, Bsp.:

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ rote Verbindung

$[\text{Co}^{\text{III}}\text{Br}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ violette Verbindung

b) Hydratisomerie

Hier liegt ein spezieller Fall der Ionisationsisomerie vor: Wassermoleküle können als Ligand in der ersten Koordinationssphäre oder als Kristallwasser (Hydrate) auftreten:

$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (violett)

$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blaugrün)

$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (grün)

Eine Charakterisierung kann z.B. durch Fällung mit Silbernitrat vorgenommen werden.

c) Koordinationsisomerie

Kationische und anionische Komplexe bilden gemeinsam ein Salz, dabei kann es zum Ligandenaustausch innerhalb der komplexen Ionen kommen, Bsp.:

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ und $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$

d) Bindungsisomerie (veralteter Begriff: Salzisomerie)

Ambidente Liganden mit mehreren unterschiedlichen Donoratomen können in verschiedenen Möglichkeiten koordinieren, Bsp.:

Cyanido (C oder N), Cyanato N oder O), Thiocyanato (N oder S), Nitrito (N oder O), u.a. (vgl. auch Aufgaben zur κ -Nomenklatur).

Stereoisomerie

Geometrische Isomerie

a) cis/trans-Isomerie

Sie tritt bei quadratisch-planaren oder oktaedrischen Komplexen auf, die zwei verschiedene Sätze von Liganden aufweisen, so dass zwei gleichartige Liganden *cis*-ständig (Bindungswinkel der Donoratome zueinander ca. 90°) oder *trans*-ständig (Bindungswinkel der Donoratome zueinander ca. 180°) angeordnet sein können,

Bsp.: *cis*-[Pt^{II}Cl₂(NH₃)₂] und *trans*-[Pt^{II}Cl₂(NH₃)₂] (SP-4)

cis-[Co^{III}Cl₂(en)₂]⁺ und *trans*-[Co^{III}Cl₂(en)₂]⁺ (OC-6).

b) fac/mer-Isomerie (facial/meridional)

Bei oktaedrischen Komplexen, in denen drei Liganden vom selben Typ sind:

Entweder drei gleichartige Liganden sitzen auf einer Dreiecksfläche des Oktaeders (*fac*-Anordnung), oder die drei gleichartigen Liganden sitzen im „Meridian“ des Oktaeders (*mer*-Anordnung). Cyclische, dreizählige Liganden erzwingen im Oktaeder z.B. eine faciale Anordnung.

c) Optische Isomerie

Komplexe, die als Spiegelbildisomere auftreten, sind chiral. Die zwei Isomere chiraler Moleküle werden als Enantiomere bezeichnet. Häufig werden sie in oktaedrischen Komplexen mit zwei bzw. drei Chelatliganden angetroffen, Bsp.:

cis-[Co^{III}Cl₂(en)₂]⁺ kann als Bild und Spiegelbild vorliegen (Enantiomere).

trans-[Co^{III}Cl₂(en)₂]⁺ liegt *nicht* als Enantiomerenpaar vor, denn:

zeigt ein Molekül Inversions- oder Spiegelsymmetrie, so ist es nicht chiral.