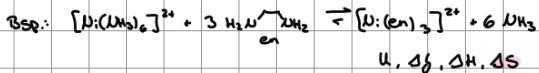
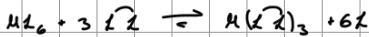


Chelat-Effekt, Chelat-Komplexe



$\Delta U, \Delta f, \Delta H, \Delta S$

- Entropie-Effekt: 4 Teilchen $\xrightarrow{\Delta S > 0}$ 7 Teilchen

- Enthalpie: -verringerte Interag.-Reaktion



- günstige Chelat-Lig. \rightarrow 5-8-Ringe

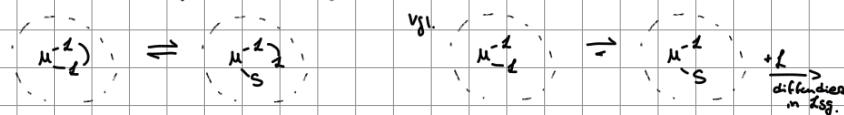
enthalpisch günstiger

\curvearrowleft größere Metalle

\curvearrowright kleinere Metalle

- Stabilität steigt mit Zahl der Chelatringe

Wahrscheinlichkeitsstörung: Modell von Georg Schwarzenbach



M-L = unstabil

- geringe Wah. für gleichzeitigen

H-L Bindungsbruch

- Chelat-Effekt in verd. Lsg. ausgeprägter

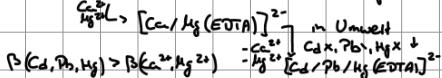
Anwendungen

- Grundlage der optischen 1/1-Isomerie

- Stabilisatoren (Chelat-Lig.): Wuschmittel, Kosmetik u. v.a.
↓ M^{2+} sonst hars. Zersetzung von empfindl. Inhaltsstoffen
Bsp. EDTA $[M^2]^2+$ Neutralierung = Deaktivierung

- Titrimetrie-Komplexometrie: EDTA w.e.

- früher EDTA auch für Wasserentzerrung



\Rightarrow Metalloidierung der Schwermetalle; EDTA nicht biolog. abbaubar

2025-12-08

Chelat-Effekt:

- Medizin:

Therapie: - Dekorporierung von M^{2+} bei Schwermetallvergiftung

- Metallspeicher-Ulkankrankheiten

mit EDTA

& DTPA = Diethylenetriaminpentacetat 8-fach-kord. [Struktur]

+ spez. Chelat-Lig. - s. Zeit.

Fe^{2+} - Deferoxamin

Diagnostik: - Gd-Chelatkomplexe als Kontrastmittel

\hookrightarrow bei MRT, MRI

Gd^{3+} f⁷ 7e⁻ max. Spin-Paramagnetismus

sehr tonisch

\hookrightarrow Einfluss der Relaxationszeit

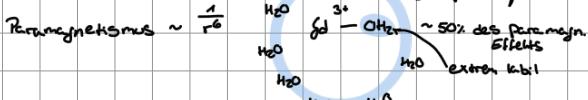
$Gd_2O_3, Gd(OH)_3$

T_1, T_2 der Protonen

\Rightarrow Feste Einbindung in Chelatkomplex \hookrightarrow Kontrast-Verbesserung

Bsp. $[Gd(DTPA)(H_2O)]^{2+}$

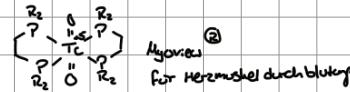
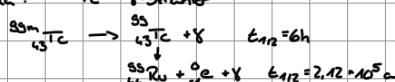
s. Foto online



Austausch $k = 4,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

\hookrightarrow Verweilzeit: $t = \frac{1}{k} = 0,2 \mu\text{s}$

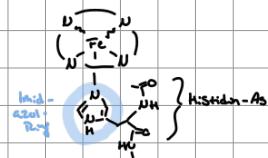
Radiodiagnostik: ^{99m}Tc γ-Strahler



- in der Natur

Bsp.: Häm-fre. S. Foto online

Perphosphorylase-dsg.

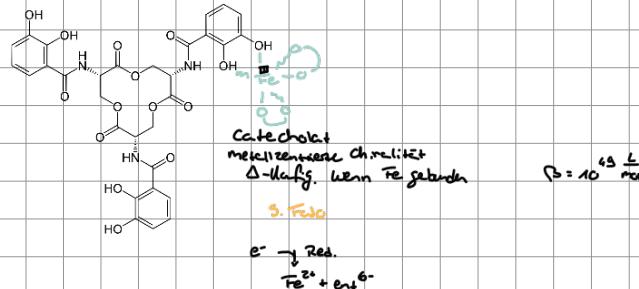


- Chlorin \rightarrow Chlorophylle { s. Kt.
- Carotin \rightarrow Carotinoide, Vit. B₁₂

- Chelat-Effekt für Metall-Solvatisierung

- Fe - Fe₂O₃ sehr schwer lös.

- z.B. Siderophore Bsp. Enterochelin (ent⁶⁺)

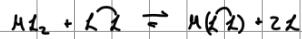


Reaktivität in Metallkomplexen

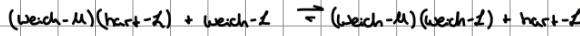
- Substitution

Richtung \rightarrow thermodyn. stabilere Komplexe

- Chelat-Effekt

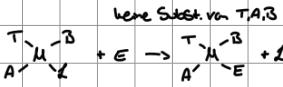


- HSA-B



- Spezial-Fall: Stereoselektive Subst.

• quadrat.-planar Komplexe = trans-Effekt



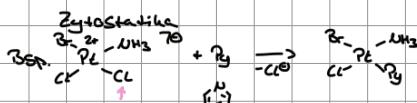
T: trans-direkter Lig.

A,B: unbeteiligte Lig.

L: leaving group

E: eintretende Gruppe

Pt(III) d⁸



Br^- am stärksten trans-direk. NH_3^+ am schwächsten trans-direk.

\rightarrow trans-direk. Reihe: $\text{Py} < \text{NH}_3^+ < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$

\hookrightarrow Ursache ist trans-Einfluss \rightarrow trans-Effekt

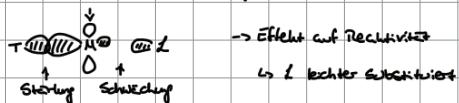
thermodyn. kinetisch

Bindungsstärke

• Stärkung der einen Bdg. (M-T) \Rightarrow Stärkung der M-L-Bdg.



P-Orb.-Mischung



\rightarrow Effekt auf Reaktivität

\hookrightarrow / leichter Substituiert

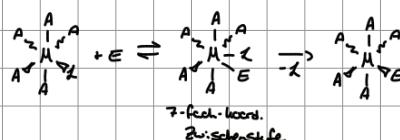
Mechanismus

Assoziationsmech. (A) $\rightleftharpoons S_{N}2$ bzw. Tautomerie

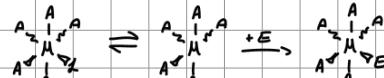


bei Chelaten

A ($\notin S_{N}2$):



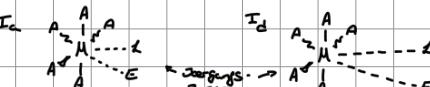
D: Dissoziation (S_N1)



S-fach-coord.
Zwischenstufe
spezifische
dissociierbar

A,D - Grenzfälle

- da zwischenliegender Mech.: Intercharge Mech. I_a, I_d



exp. Zuordnung: A, D, I_a, I_d ?

- Änderung Pkt. geschw.

- 1) Größe von λ
- 2) Größe von A



Wenn A, I_a: kleine Gruppe, schneller
Wenn D, I_d: große Gruppe, schneller

Konkurrenz: Mech. darf sich nicht ändern

3) Druckabhängigkeit der Pkt. geschw.:

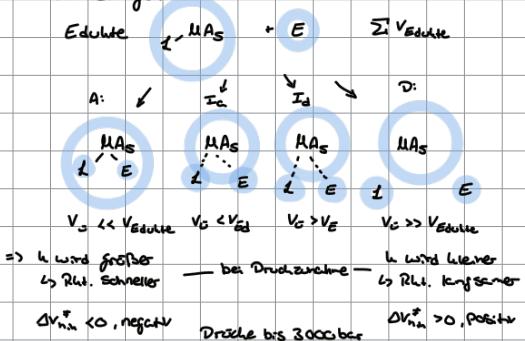
$$\frac{\partial \ln k}{\partial p} = -\frac{\Delta V_m^*}{RT}$$

van't Hoff $\frac{\partial}{\partial p}$ $\xrightarrow{\text{Aktivierungsvolumen der Ionen-Zelle}}$
 $\Delta V_m^* > 0 \rightarrow D, I_d ; \Delta V_m^* < 0 \rightarrow A, I_a$

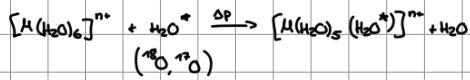
Lm $\Delta V_m^*(A_1) = -13,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für M^{3+}

Lm $\Delta V_m^*(D) = +13,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für M^{2+}

Volumenänderungen



Bsp.



M ⁿ⁺	k / s^{-1}	$\Delta V_m^* / \text{cm}^3$
Ti ³⁺	$1,8 \cdot 10^5$	-12,1 $\xrightarrow{\text{A}}$
Cr ³⁺	$2,6 \cdot 10^{-6}$	-9,6 $\xrightarrow{\text{I}_a}$
Fe ²⁺	$4,4 \cdot 10^{-6}$	+3,8 $\xrightarrow{\text{I}_d}$
Ni ²⁺	$3,2 \cdot 10^{-6}$	+7,2 $\xrightarrow{\text{D}}$