

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2008

17. Juli 2008, 9:15–10:15 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Punkte	Note
------	---------	-----------	--------	------

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1** (a) Ein in der Koordinationschemie häufig anzutreffender bidentater Ligand ist 1,2-Diaminoethan (en). Formulieren Sie die Komplexbildungsreaktion von Cobalt(II) mit drei Äquivalenten des Liganden in wässriger Lösung. Welche Isomeriearten sind für das gebildete Produkt zu erwarten? Benutzen Sie zur Erläuterung Strukturbilder und bezeichnen Sie die einzelnen Isomere einschließlich ihrer systematischen Namen. [5 P.]
- (b) Die Substitution einer Aminogruppe gegen eine Hydroxyfunktion im Ethylendiamin führt zum Aminoethanol. Die Reaktion von Chrom(III)-chlorid mit drei Äquivalenten dieses Alkohols in einfach deprotonierter Form ergibt einen Komplex mit der Koordinationszahl 6. Welche Arten von Stereoisomeren sind in diesem Fall zu erwarten? Bezeichnen und erläutern Sie die Isomeriearten anhand von Strukturbildern. [10 P.]
- (c) Wo würden Sie die Stellung des Liganden Aminoethanol im Vergleich zum Liganden Ethylendiamin (en) in der spektrochemischen Reihe erwarten? (Begründung). Zeigen Sie am Beispiel von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ wie sich die Ligandenfeldstabilisierungsenergie und das theoretisch zu erwartende magnetische Moment dieses Komplexes berechnen lassen. Benutzen Sie zur Erläuterung vollständig bezeichnete Energieschemata zur Aufspaltung der d-Orbitale. [10 P.]
- 2** (a) Wie kann das Medikament Cisplatin ausgehend von Tetrachloridoplatinat(II) synthetisiert werden, und wie ist dagegen die Synthese des isomeren trans-Komplexes zu realisieren? Geben Sie dazu die entsprechenden Reaktionssequenzen und die notwendigen Erläuterungen an. [10 P.]
- (b) In den Übergangsreihen ist für gleiche Liganden eine charakteristische Abstufung der Komplexstabilität festzustellen. Für die M^{2+} -Ionen der 3d-Reihe gilt beispielsweise folgende Abstufung: $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$ (Irving-Williams-Reihe). Worin ist diese Abstufung begründet und welches Element stellt hier eine Ausnahme dar? Begründen Sie Ihre Antwort in allen Fällen ausführlich. [15 P.]

- 3** (a) Für den Komplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ werden im UV-Vis-Spektrum drei Banden beobachtet: 265, 420 und 565 nm (s. Abb.). Erklären Sie kurz (!) das Zustandekommen dieser drei Banden [15 P.] (b) Eine wässrige Lösung dieses Komplexes wird mit Ethylendiamin im Überschuss versetzt und nach vollständiger Ligandensubstitution wird erneut ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Was erwarten Sie bezüglich der Lage der nun auftretenden Banden (Begründung). Nutzen Sie dazu die Abbildung und skizzieren Sie darin (z.B. in gestrichelter Linie) die neuen Bandenlagen. [5 P.]

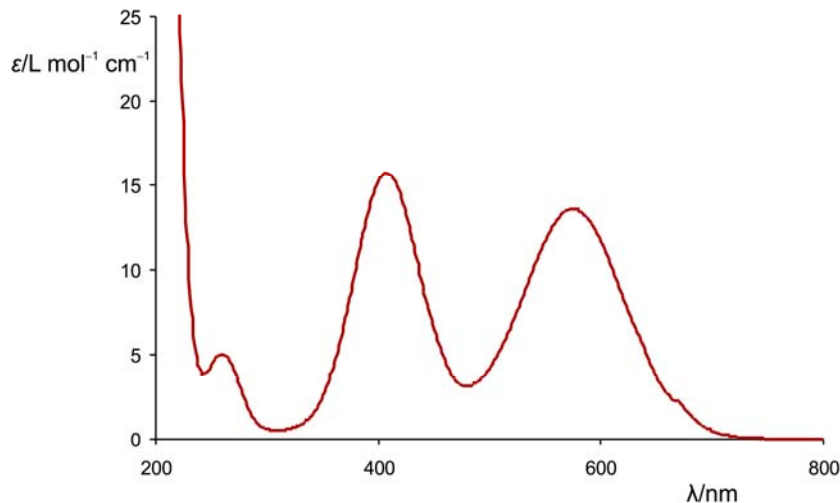


Abb.: UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in wässrig-saurer Lösung.

- 4** (a) Der Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist quadratisch-planar, wohingegen $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ eine tetraedrische Struktur besitzt. Erklären Sie mögliche Ursachen für diesen Unterschied. Skizzieren Sie dazu jeweils Energieschemata zur Aufspaltung der d-Orbitale für beide Komplexe. [10 P.] (b) Aminoessigsäure (Glycin) bildet mit Ni^{2+} -Ionen den verzerrt oktaedrischen Komplex $[\text{Ni}(\text{gly-}\kappa\text{N},\text{O})_3]^-$ (gly = glycinato). Welches magnetische Verhalten erwarten Sie für diesen Komplex (Begründung) und welche Möglichkeiten haben Sie, diesen Befund experimentell zu bestätigen? [5 P.] (c) Welche Koordinationspolyeder sagen Sie für folgende Komplexe voraus: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $\text{K}_2[\text{NiF}_4]$ (Festkörper). Begründen Sie jeweils Ihre Entscheidung und benennen Sie die Komplexe mit systematischem Namen. [15 P.]