

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2019

5. August 2019, 10:15–11:45 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- (a)**  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{en} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$  (**1**) +  $3\text{NaNO}_2$ ; *cis/trans*-Bis(ethylen-diamin)bis(nitrito)cobalt(III); bei *cis*-**1** Enantiomerenpaar ( $\Delta/\Lambda$ ). **(b)**  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ :  $hs-d^7$  ( $T-4$  stets  $hs$ ), LFSE =  $-12Dq$ ;  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ :  $ls-d^4$  ( $OC-6$ , Starkfeldligand),  $-16Dq$ ;  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ :  $ls-d^6$  ( $OC-6$ ,  $g_M$  bei 4d-Element groß),  $-24Dq$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ :  $ls-d^6$  ( $OC-6$ ,  $g_M$  von  $\text{Co}^{\text{III}}$  groß,  $f_L$  von  $\text{NH}_3$  ausreichend groß),  $-24Dq$ ;  $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$ :  $hs-d^4$  ( $OC-6$ ,  $f_L$  von Oxalat klein),  $-6Dq$ . **(c)** Tetrachloridocobaltat(II), Hexacyanidomanganat(III), Hexaaquaruthenium(II), Hexaammincobalt(III), Tris(oxalato)manganat(III). **(d)**  $d^3$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $x = 3$ . Drei zweizählige Liganden führen zu Enantiomeren;  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Trisoxalatochromat(III).
- (a)**  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $hs-d^5$ ,  $\epsilon/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  zwischen  $10^{-3}$  bis 1 wegen Paritäts- und Spinverbot, aber 100 bis  $10^6$  bei der LMCT-Absorption von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN}-\kappa N)]^{2+}$ .  $\text{SCN}-\kappa N$  definiert ein N-gebundenes Isomer; die Bindung des hart-basischen Ligandendes an das harte Eisen(III) passt zum HSAB-Konzept. **(b)** Starke Jahn-Teller-Verzerrung bei der Konfiguration  $(t_{2g})^3(e_g)^1$ . **(c)**  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  und  $[\text{AuCl}_4]^-$ :  $SP-4$  ( $d^8$ -Sonderfall,  $\text{Pt}^{\text{II}}$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$  mit großem  $g_M$ );  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ :  $T-4$  ( $d^{10}$ );  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ :  $TBPY-5$  oder  $SPY-5$ , abhängig von der Umgebung;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ :  $T-4$  ( $d^{10}$ ).
- (a)** Tetracarbonyl-cobaltat(-I) (**1**), -nickel(0) (**2**), -kupfer(I) (**3**). **(b)**  $T-4$  ( $T_d$ ); volle  $T_d$ -Symmetrie, da die  $d^{10}$ -Konfiguration des Zentralmetallatoms keinen Anlass für eine JT-Verzerrung gibt. **(c)** **2** und **1** zeigen in dieser Reihenfolge zunehmend stärkere  $\pi$ -Rückbindungen entsprechend der zunehmenden negativen Ladung auf dem Metallatom. Je stärker die Rückbindung, desto mehr wird die C-O-Bindungsordnung von drei im freien CO erniedrigt. In **3** wird IR-spektroskopisch keine Rückbindung mehr angezeigt. Unter den in der Literatur diskutierten Gründen wurde in der Vorlesung ein Beitrag besprochen, der sich aus der Kopplung der C-O- mit der Metall-C-Schwingung ergibt. **(d)** Die Stabilitäten spiegeln ebenfalls das entscheidende Ausmaß von Rückbindung wider, das bei **1–3** mit der Oxidationsstufe des Metalls abnimmt. **(e)**  $n$  NO-Liganden tragen die Ladung  $n+$ , ferner sind sie Donor von  $2n$  Elektronen. Für Mn ergeben sich dann  $-2n + 18$  Elektronen und damit die Oxidationszahl  $7 - (-2n + 18) = 2n - 11$ . Damit ist die Ionenladung  $m = 2n - 11 + n = 3n - 11$ . Für  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  ist  $m = -8, -5, -2, +1, +4, +7$ .  $+1$  ist am Nächsten an 0, also  $[\text{Mn}(\text{NO})_4]^+$ .
- (a)** Dicarboxyldiiodidorhodat(I),  $SP-4$  ( $d^8$  bei großem  $g_M$ ). **(b)** In  $\text{Rh}-d(z^2)$ . **(c)** In einer  $S_N2$ -artigen Reaktion mit dem elektrophilen Methylen von  $\text{CH}_3\text{I}$ . **(d)** Das formale  $\text{CH}_3^+$  in  $\text{CH}_3\text{I}$  wird wegen der Elektronegativitäten ( $\chi$ ) zum formalen  $\text{CH}_3^-$ :  $\chi(\text{Rh}) < \chi(\text{C}) < \chi(\text{I})$ . Der formalen  $2e$ -Reduktion des Liganden entspricht eine formale  $2e$ -Oxidation des Zentralmetalls. **(e)**  $[(\text{OC})_4\text{Rh}-\text{Rh}(\text{CO})_4]$  mit oder ohne verbrückende CO-Liganden wie bei  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .