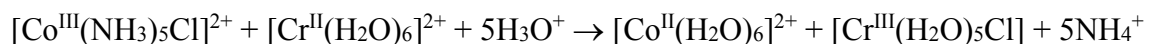


2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie, SS 2012**

28. September 2012, 12:15–13:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1** (a) Cyanidoliganden sind stärkere σ -Donoren (höhere Basizität/Nukleophilie am elektropositiven C-Atom) und schwächere π -Donoren (Lokalisierung der π -Bindung am metallabgewandten elektronegativen N-Atom) als Halogenido-Liganden. (b) Die hohe Feldaufspaltung in Cyanidokomplexen ist meist eine Folge der hohen σ -Donorstärke (höhere Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung), bei CO-Komplexen ist sie eine Folge des π -Akzeptorvermögens, dass bei einem Anion wie Cyanid kaum eine Rolle spielen kann. (c) Der Carbonylkomplex bildet mit Wasser den Aquakomplex und CO, da Eisen in der zu hohen Oxidationsstufe +II keine Metallbasizität für die Rückbindung zur Verfügung stellt. (d) Die M-L-Rückbindungsstärke steigt mit dem Elektronenangebot des Zentralmetalls: je niedriger die Oxidationsstufe, desto höher die Metallbasizität, die also in der Reihe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CO})_4]^{2-}$ steigt, gleichsinnig die C-O-Bindungsordnung sinkt und damit die Valenzschwingung bei kleinerer Energie erscheint. (e) IR-aktive Schwingungen mit Änderung des Dipolmoments: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: zweite Bande: asymmetrisch axial; $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$: eine (dreifach entartete) Bande bei T_d -Symmetrie (asymmetrische Schwingungen parallel zu den zweizähligen Achsen des Tetraeders); $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$: eine (dreifach entartete) Bande bei O_h -Symmetrie (asymmetrische Schwingung von je zwei Vektoren entlang x , y oder z).
- 2** (a) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$: d^{10} -Ni⁰, tetraedrisch; $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$: d^{10} -Cu^I, tetraedrisch; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$: d^8 -Ni^{II} in starkem Feld (g_M klein, f_L hinreichend groß), quadratisch-planar; $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$: d^8 -Au^{III} in starkem Feld (g_M und f_L groß), quadratisch-planar; $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$, d^8 -Rh^I, in starkem Feld, quadratisch-planar (g_M groß, mittleres f_L hinreichend groß). (b) Tetracyanidonickelat(0), Tetracyanidocuprat(I), Tetracyanidonickelat(II), Tetracyanidaurat(III), Dicarboxyldiiodidorhodat(I). (c) Das $d(z^2)$ -Elektronenpaar. (d) $\text{H}_3\text{C}^{\delta+}-\text{I}^{\delta-}$ wird nukleophil von Rh^I angegriffen (formal: oxidative Addition, Rh^I zu Rh^{III}, CH_3^+ zu CH_3^-). (e) Beim Chloridoliganden wird die Reaktion schlechter ablaufen, da aufgrund der höheren Elektronegativität des Chlors Basizität und Nukleophilie des Metallzentrums kleiner sind. (f) Formal: oxidative Addition von H^+ an Co^{-1} zu H^{-1} und Co^{+1} . Angenähert trigonal-bipyramidales $[\text{Co}(\text{H})(\text{CO})_4]$ enthält axiale Co-H-Bindung.
- 3** (a) Der Amminligand am inerten Zentrum kann nicht als Brückenligand fungieren, daher verläuft die Elektronenübertragung über den *outer-sphere*-Mechanismus. (b) Hier ist der *inner-sphere*-Mechanismus zu erwarten, da der Chloridoligand als Brückenligand fungieren kann, über den die Elektronenübertragung stattfindet. Experiment: Zusatz von isotopenmarkierten Chloridionen (^{36}Cl , radioaktiv) zur Lösung ergibt im Produktkomplex kein markiertes Chlorid, der Chloridoligand an Cr^{III} stammt also ausschließlich aus dem Co^{III}-Eduktkomplex. (c)



ls, inert

hs, labil

hs, labil

inert