

1. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2014

25. Juli 2014, 9:00–10:30 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Cu^{III} : d^8 ; in O_h : $(t_{2g})^6(e_g)^2$, nicht entartet, also reguläres Oktaeder. **(b)** $S = 1$, $\mu_{\text{eff}} = 2[S(S+1)]^{1/2} = 2.83$. **(c)** Ni^{IV} : d^6 ; diamagnetisch in O_h : $(t_{2g})^6(e_g)^0$, LFSE = $-4 Dq \times 6 = -24 Dq$. **(d)** Das Cobaltat liegt im Gegensatz zum Nickelat im high-spin-Zustand vor. **(e)** Mit der M–F-Achse als z : eine σ -Wechselwirkung zwischen $M(d-z^2)$ und $F(s, p_z)$ oder Hybride der Beiden) und zwei π -Wechselwirkungen zwischen $M(xz, yz)$ und $F(p_x, p_y)$.
- (a)** Beim Ammin ist die 18e-Obergrenze nicht wichtig (e_g ist nicht so stark destabilisiert, dass es leer bleiben muss), beim Cyanido-Komplex schon. (Das bombenstabile $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ zeigt übrigens, dass es kein elektrostatisches Problem gibt.) **(b)** Unter den $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^{2+}$ -Spezies ist der mit $n = 6$ wegen der 18e-Regel der stabilste. Das ändert aber nichts daran, dass das kaum π -basische Eisen(II) keine ordentliche Rückbindung erlaubt und daher generell eher Lewis-basische (Dipol-)Liganden bindet. **(c)** Eisen(III) ist gegenüber einem anionischen Liganden wie Cyanid elektrostatisch günstig. **(d)** Vierfach koordinierte Spezies sind bei d^{10} -Konfiguration tetraedrisch, d^8 -Komplexe sind in der low-spin-Konfiguration (Au^{III} mit großem g_M) quadratisch planar. **(e)** $\beta_{16} = [\text{NiN}_6][\text{Ni}]^{-1}[\text{N}]^{-6}$ ($\text{N} = \text{NH}_3$, alles ohne Ladungen); $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6 \text{CO}$.
- (a)** $f_L(\text{Cl}) < f_L(\text{NH}_3)$, gelb \triangleq Abs. im Grünblauen, violett \triangleq Abs. im Gelben, also bei kleinerer Anregungsenergie entsprechend dem kleineren mittleren f_L . **(b)** $[\text{FeF}_6]^{3-}$: farblos wegen Spin- und Laporte-Verbot der d-d-Anregung, kein CT mit Fluorido-Liganden; $[\text{Al}(\text{quin})_3]$ natürlich kein d-d-Übergang, aber LMCT-Farbe durch den Phenolatliganden. **(c)** OC-6, Δ und Λ -Enantiomer. **(d)** Eine Koordinationseinheit liegt vor (so wie hier), wenn mindestens eine koordinative Bindung vorhanden ist (an der auch ein Nicht-Übergangsmetall beteiligt sein darf). **(e)** Der Bruch der einen koordinativen Bindung im Edukt: $\text{Na}[\text{AlCl}_4] \rightarrow \text{NaCl} + \text{AlCl}_3$.
- (a)** Hexacarbonylchrom(0) wegen $d^6 + 6 \times 2 e^- = 18 e^-$. **(b)** $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{L})]^-$ ($\text{L} = \text{Acetyl}$ [aus $\text{Me}^- + \text{CO}$]); nukleophiler Angriff von Me^- am elektrophilen Carbonyl-C, nicht am koordinativ gesättigten Fe. **(c)** Tetracarbonylhydridoferrat(0) entsteht gemäß $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5] + 3 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Fe}^0(\text{CO})_4\text{H}]^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; ein Carbonyl-C^{II}-Atom wird zu Carbonat-C^{IV} oxidiert, ein Proton zu Hydrid reduziert, also eine Zweielektronen-Redoxreaktion. **(d)** $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ist eine zu starke Base, die aprotisch synthetisiert werden sollte. Das käufliche Collmann-Reagenz wird zum Beispiel in Dioxan hergestellt gemäß: $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 2 \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] + \text{CO}$. **(e)** Fe^{II} , d^6 , in T_d : $(e)^4(t_2)^2$.