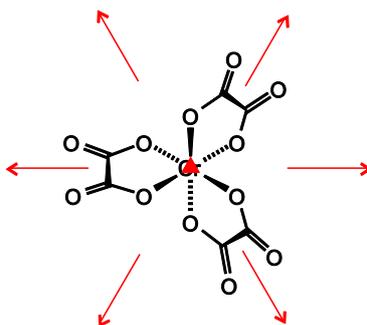


2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2014

26. September 2014, 8:15–9:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1 (a) $d^1 = \text{V}^{\text{IV}}$: $[\text{VCl}_4(\text{bpy})]$, $d^2 = \text{V}^{\text{III}}$: $\text{K}_3[\text{V}(\text{ox})_3]$, $d^3 = \text{Mn}^{\text{IV}}$: $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$. (b) $4 e^- = \text{high-spin-}d^4\text{-Cr}^{\text{II}}$. (c) Hexaamminchrom(II)-chlorid. O_h -Symmetrie wird durch die H-Atome der NH_3 -Liganden und durch die merkliche Jahn-Teller-Verzerrung (Entartung in e_g) gebrochen.
- 2 (a) $1 e^-$ würde bei starkem Feld ein sehr deutlich antibindendes e_g^* -Orbital besetzen. (b) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; Hexacyanidocobaltat(III). Oktaederaufspaltung mit $(t_{2g})^6(e_g)^0$ -low-spin-Konfiguration. (c) $[(\text{CN})_5\text{Fe}(\text{CN})\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ mit zwei kinetisch inerten low-spin-Metallzentren hoher LFSE, die den Zerfall behindern und die bei einer *inner-sphere*-Redoxreaktion gebildet wurden.
- 3 (a) Oxidative Addition eines polaren Substrats: eine Metallbase greift als Nukleophil den elektrophilen Teil des Substrats an – hier: Rh^{I} über das Elektronenpaar im $d(z^2)$ -Orbital an das C-Atom des Iodmethans. Die Abgangsgruppe – hier Iodid – koordiniert das Metall *trans* zum Elektrophil. Durch die *trans*-Addition entsteht das *fac*-Triiodidodicarbonyl-methyl-rhodat(III). (b) *SP*-4, da hier eine d^8 -Konfiguration bei starkem Feld vorliegt, die zur low-spin-Anordnung mit leerem, instabilem $d(x^2-y^2)$ -Orbital führt. (c) Der Methyl-Ligand greift einen Carbonyl-Liganden nukleophil an, „nukleophiler Angriff auf CO“ wäre also treffender. Der Mechanismus könnte durch ^{13}C -Markierung der Carbonyl-Liganden oder des Reaktionsgases belegt werden. (d) Nein, Dicarboxyldichloridorhodat(I) sollte nicht die nötige Nukleophilie haben, ferner ist Chlorid die schlechtere Abgangsgruppe. (e) Natürlich nicht, die Oxidationsstufe am Zentralmetall bleibt unverändert!
- 4 (a) Beide sind π -Basen. (b) Das Δ -Enantiomer mit der C_3 -Achse und den drei C_2 -Achsen (der Punktgruppe D_3):



- (c) Wie das im Skript gezeigte Zwei-Banden-Spektrum des Hydroxidochromats.
(d) Die Bande bei niedriger Energie zeigt $10 Dq$ an, im UV-Bereich wächst eine steile LMCT-Bande an. (e) Ja, *OC*-6-Chrom(III) ist kein Jahn-Teller-Zentrum (sonst wäre die Symmetrie auch nicht D_3).