

2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie**, SS 2015

2. Oktober 2015, 8:15–9:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$ und $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$. **(b)** HOMO: das 3σ -Orbital aus $\text{N}(2p_z)$ und $\text{O}(2p_z)$, LUMO: die beiden Antibindungen (2π) aus $\text{N}(2p_x)\text{--O}(2p_x)$ und $\text{N}(2p_y)\text{--O}(2p_y)$. **(c)** Hinbindung $\text{Fe}(z^2)\text{--NO}(3\sigma)$ und zwei Rückbindungen: $\text{Fe}(xz)\text{--NO}(2\pi_x)$ und $\text{Fe}(yz)\text{--NO}(2\pi_y)$. **(d)** Die beiden 2π -Orbitale sind beim Anion CN^- so instabil, dass sie energetisch weit von $\text{M}(xz)$ und $\text{M}(yz)$ entfernt liegen. **(e)** Komplexe mit Starkfeldliganden beachten die 18-e-Obergrenze. Zwei Elektronen mehr werden durch Abspaltung eines 2-e-Donorliganden kompensiert.
- (a)** $\beta = [\text{CrN}_6][\text{Cr}]^{-1}[\text{N}]^{-6}$ (mit den Abkürzungen des Skripts), $\text{LFSE} = -12 \text{ Dq}$. **(b)** Beide Komplexe weisen -12 Dq auf, mit einem großen Wert für g_M ergibt sich in kJ mol^{-1} für Cr jedoch die höhere Aktivierungsenergie für den dissoziativen Ligandenaustausch. Daher: hs-Ni^{II} -Komplexe labil, Cr^{III} -Komplexe inert, NH_3 führt zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$. **(c)** $[(\text{CN})_5\text{Fe}\text{--CN}\text{--Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ wegen der inert/labill-Gesetzmäßigkeiten. **(d)** Siehe Abbildung im Skript.
- (a)** Tetrachloridocobaltat(II); $(e^4)(t_2^3)$, $\text{LFSE} = 4 \cdot (-6 \text{ Dq}) + 3 \cdot 4 \text{ Dq} = -12 \text{ Dq}$. **(b)** Ja, da $(e^4)(t_2^3)$ keine Entartung zeigt. **(c)** Übergang spinerlaubt durch β -Spin-Anregung, paritätserlaubt, da T_d nicht-zentrosymmetrisch. **(d)** $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, mit dem Starkfeldliganden CN^- entsteht nicht die 19-e-Spezies $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- (a)** Die spin-only-Formel führt zu d^1 , also Vanadium(IV) in $[\text{V}(\text{bpy})\text{Cl}_4]$: 2,2'-Bipyridin-tetrachlorido-vanadium(IV). **(b)** High-spin-Chrom(II) ist mit $(t_2g^3)(e_g^1)$ ein Jahn-Teller-Ion mit starker Verzerrung. **(c)** Von $d^3\text{-Cr}^{\text{III}}$ zu $d^5\text{-Fe}^{\text{III}}$ werden zwei Elektronen in e_g -Orbitale eingebaut und stoßen die Liganden ab; von Fe zu Co kommt es zum high-spin–low-spin-Übergang, die e_g -Orbitale werden wieder frei. **(d)** $[\text{Cr}(\text{en})_3]$ – $[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ und $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{ox})][\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]$ sind Koordinationsisomere. Bei allen Trischelaten sind außerdem Δ - und Λ -Enantiomer zu unterscheiden.