

Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie, SS 2019

5. August 2019, 10:15–11:45 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Code*
------	---------	-----------	-------

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a) Die in Wasser schwer lösliche gelborange Verbindung $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ dient u.a. zum qualitativen Nachweis von Kalium, indem das in Wasser gut lösliche korrespondierende Natriumsalz als Fällungsreagenz dient. Welcher Komplex entsteht, wenn die Lösung der Natriumverbindung mit 2 mol Ethylendiamin umgesetzt wird (Reaktionsgleichung)? Erwarten Sie bei der Produktspezies Stereoisomere? Wenn ja, benennen Sie diese, zeichnen Sie entsprechende Strukturbilder, und geben Sie den systematischen Namen der Komplexe an. [6 P.] (b) Für welchen der nachfolgend aufgeführten Komplexe erwarten Sie eine Highspin-, für welchen eine Lowspin-Konfiguration: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$ (ox = Oxalat)? Skizzieren Sie für jeden Fall das Kristallfelddiagramm der d-Orbitale mit der jeweiligen Elektronenbesetzung und berechnen Sie die entsprechende Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). [15 P.] (c) Benennen Sie alle Komplexe aus b mit systematischem Namen. [5 P.] (d) Für die Verbindung $\text{K}_n[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ wurde das magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.92 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Errechnen Sie den Wert für n und benennen Sie die Verbindung. Ist für das Komplexanion Isomerie zu erwarten? Wenn ja, welche? Wie könnte man dies im Namen eines isolierten Isomers der Verbindung ausdrücken? [4 P.]

Begründen Sie jeweils Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.

- 2 (a) Das Komplexion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ist praktisch farblos, während $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN}-\kappa\text{N})]^{2+}$ blutrot ist. Erklären Sie diesen Unterschied. In welcher Größenordnung erwarten Sie den molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für die Banden im UV-vis-Spektrum der beiden Komplexe? Was verbirgt sich hinter der Bezeichnung $\text{SCN}-\kappa\text{N}$? Wie würden Sie diese Bindungssituation hier begründen? [6 P.] (b) Welche Besonderheit erwarten Sie für die Struktur von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$? [4 P.] (c) Welche Koordinationspolyeder sind für die in wässriger Lösung beständigen Komplexe $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ zu erwarten, welches Polyeder für das Komplexkation im Azid $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$, das aus flüssigem NH_3 erhalten werden kann? Berücksichtigen Sie, dass es mehrere Möglichkeiten für die jeweilige Molekülgestalt geben könnte. [10 P.]
- 3 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{CO})_4]^+$ sind isoelektronische Tetracarbonylkomplexe. Die Schwingungsspektren zeigen jeweils eine C-O-Valenzschwingung bei 1890, 2040 und 2196 cm^{-1} . (a) Benennen Sie die drei Komplexe. [3 P.] (b) Ordnen Sie ein Polyedersymbol (eine Punktgruppe) zu: $T-4 (T_d)$ oder $SP-4 (D_{4h})$? Erwarten Sie eine Abweichung von der hohen Symmetrie T_d/D_{4h} ? [5 P.] (c) Erklären Sie die Lagen der C-O-Valenzschwingungen; beziehen Sie den Wert für CO-Gas von 2143 cm^{-1} mit ein. [5 P.] (d) Einer der Komplexe kann in wässriger Lösung erhitzt werden, einer gibt beim Erhitzen CO ab, der dritte tut dies bei Kontakt mit Wasser sofort. Ordnen Sie zu und erklären Sie das jeweilige Verhalten. [5 P.] (e) Kürzlich (*Angew. Chem.* 2019, 131, 9687–9690) gelang die Synthese des ersten Mangankomplexes, der nur Nitrosylliganden trägt (ein homoleptischer Komplex). Wenn Sie einen Nitrosylliganden als NO^+ betrachten und von der Gültigkeit der 18e-Regel ausgehen, können Sie n und m in der

Formel $[\text{Mn}(\text{NO})_n]^m$ eingrenzen. Synthetisiert wurde nun das Komplexion, dessen Ladung am nächsten bei Null lag. Geben Sie die Formel an. [7 P.]

- 4 Mit dem nicht-zentrosymmetrischen Komplexion $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ startet der Katalyse-cyclus des Monsanto-Essigsäure-Verfahrens. **(a)** Benennen Sie das Ion und leiten Sie die zu erwartende Struktur her. [5 P.] **(b)** Das Ion ist eine „Metallbase“. Wo genau findet sich denn ein verfügbares einsames Elektronenpaar? [5 P.] **(c)** Wie reagiert das Ion mit einem polaren Substrat wie CH_3I ? [5 P.] **(d)** Erläutern Sie den Begriff „oxidative Addition“. [5 P.] **(e)** Anders als bei Cobalt sind bei Rhodium höherkernige Carbonyle wie $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ so stabil, dass zur Synthese von $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]$ hoher CO-Druck angewendet werden muss. Welchen Aufbau erwarten Sie für die zweikernige Verbindung (Skizze)? [5 P.]

Viel Erfolg!