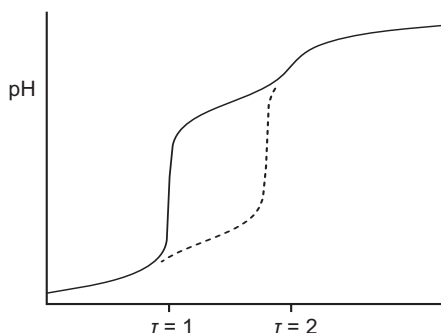


# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2011

11. Februar 2011, 10:15–11:15 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- 1 (a)  $\text{Ni}^0$  hat 5 doppelt besetzte 3d-Orbitale. Für Rückbindungen in  $\text{CO}(\pi^*)$ -Orbitale passt die Symmetrie bei den  $t_2$ -Orbitalen. In der Lewis-Formulierung soll das Elektronenpaar an Ni in einem der  $t_2$ -Orbitale vorliegen:  $\text{Ni} \leftarrow \text{C} \equiv \text{O} \longleftrightarrow \text{Ni} \leftrightarrow \text{C} = \bar{\text{O}}$ . (b) Die vier C–O-Vektoren transformieren wie 4 1 0 0 2. In dieser Darstellung sollte die vollsymmetrische Schwingung ( $A_1$ ) enthalten sein, nach Subtraktion von 1 1 1 1 1 bleibt 3 0 –1 –1 1 übrig, also  $T_2$ . Nur  $T_2$  ist IR-aktiv, also 1 Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum. (c) Ein  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragment hat 15 Valenzelektronen (VE), es ist also wie die CH-Gruppe dreibindig. Neben einer Co–C-Bindung gehen daher von jedem Co-Atom zwei Bindungen aus; alle Kanten des Tetraeders stellen also Einfachbindungen dar. (d) „ $\text{Co}(\text{CO})_3$ “: 15 VE, „ $\text{Co}(\text{CO})_4$ “: 17 VE, „ $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ “: 18 VE. Nur der NO-Komplex ist eine einkernige 18-e-Spezies, während „ $\text{Co}(\text{CO})_3$ “ drei Co–Co-Bindungen anstreben wird; experimentell wird ein  $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_4]$ -Tetraeder gefunden. „ $\text{Co}(\text{CO})_4$ “ wird 1 Co–Co-Bindung in einem Dimer realisieren.
- 2 (a) Da nur der Glycinatkomplex betrachtet werden soll, ist die Kurve zwischen  $\tau = 1$  und 2 modifiziert. In diesem Abschnitt entsteht der Ligand, durch dessen Bindung an Kupfer vermehrt Protonen freigesetzt werden – der pH-Wert bleibt in diesem Bereich unter dem der kupferfreien Titration (gestrichelte Kurve).



- (b) Kein reguläres Oktaeder:  $d^9$  ist der Jahn-Teller-Fall, deswegen auch kein Tetraeder; die quadratische Koordination verlangt eine stärker anionische Umgebung des Zentralmetalls. (c)  $d(x^2 - y^2)$  ist das spintragende Orbital. (d) Ein O-Atom wäre durch ein elektronenärmeres N-Atom ersetzt. Das Schwingungsellipsoid wäre als Kompensation untypisch klein, um die fehlende Elektronendichte durch eine stärkere Lokalisierung zu kompensieren.
- 3 (a) Die besetzten  $\pi$ -Orbitale sind am N-Atom lokalisiert, entfernt vom Zentralmetall. (b) Anionen sind schlechte Akzeptoren, die  $\pi^*$ -Orbitale sind instabil. (c) Die Kristallfeldaufspaltung ist hoch, da Metall- und Ligand-Orbitale ähnliche Energie haben, die Bindungen sind kovalenter. (d)  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  ist ein low-spin- $d^7$ -Fragment mit einem einzelnen Spin an einem elektronenreichen Zentralmetall; d-Elektronen in low-spin-Komplexen verhalten sich wie Valenzelektronen. Dagegen sind die drei ungepaarten Spins pro  $\text{Co}^{\text{II}}$  im high-spin-Ion  $[\text{CoCl}_5]^{3-}$  metallzentriert; d-Elektronen in high-spin-3d-Zentren sind nur eingeschränkt Valenzelektronen.