

Stichpunkte zu den Lösungen zum Übungsblatt 6

Zu 1)

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ trägt nur π -Säure-Liganden, vgl. dazu MO-Schema am Ende der LE 8. In diesem Fall kommt es zu einer großen Feldaufspaltung (Δ_o); die 6 Elektronen des Fe(II) sind im t_{2g} -Niveau gepaart (low-spin), somit resultiert Diamagnetismus; phen steht in der spektrochemischen Reihe bei den Starkfeldliganden. Im Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ setzt sich offensichtlich der Einfluss des Schwachfeldliganden Wasser durch, so dass nun eine geringere Feldaufspaltung resultiert. Somit liegt der high-spin-Fall vor. Das MO-Schema für diesen Komplex verschiebt sich nun eher in die Richtung des Falls wie in LE 7 behandelt; dazu sollten Sie die relative Lage der Grenzorbitale im MO-Schema skizzieren können (π -Base-Fall).

Zu 2)

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$: quadratisch planar, diamagnetisch,

(Starkfeldligand: ein Orbital unbesetzt; d^8 , daher nur gepaarte Elektronen).

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$: tetraedrisch, paramagnetisch,

(Schwachfeldligand: alle Orbitale besetzt, d^8 , daher zwei ungepaarte Elektronen).

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$: tetraedrisch, diamagnetisch,

Starkfeldligand, d^{10} -Konfiguration, nur gepaarte Elektronen, 18-Elektronen-Regel erfüllt, vgl. Situation in $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$: trigonal bipyramidal, aber auch Umwandlung in quadratisch

pyramidal möglich (geringe Energiebarriere, Pseudorotation); für beide Fälle ist die 18-Elektronenregel erfüllt und Diamagnetismus resultiert.

Zu 3)

Stichwort „trans-Effekt“ - die beiden Stereoisomere lassen sich wie folgt synthetisieren (in beiden Fällen steuert der stärkere trans-dirigierende Einfluss des Chloridoliganden die Position des neu eintretenden Liganden):

Synthese von *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$:

- a) $[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^- + \text{Cl}^-$
 b) $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Synthese von *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$:

- a) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{NH}_3$
 b) $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Zu 4)

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$, $[\text{Mo}(\text{bpy})(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$. Es handelt sich in allen Fällen um Komplexe mit Zentralatomen in der formalen Oxidationsstufe Null.

Hexacarbonylchrom(0), Chromhexacarbonyl

Bis(bipyridin)nickel(0)

Bipyridintetracarbonylmolybdän(0)

Tetracarbonylnickel(0)

Octacarbonyldicobalt(0), Dicobaltoctacarbonyl

Nonacarbonyldieisen(0), Dieisennonacarbonyl

Dodecacarbonyltriruthenium(0), Trirutheniumdodecacarbonyl

Decacarbonyldirhenium(0), Dirheniumdecacarbonyl.

zu 5)

- a) 3 Stellungsisomere: Br trans zu py, Br trans zu Cl, Br trans zu NH_3 ;
 2 Stellungsisomere: 2 Cl stehen cis zueinander, 2 Cl stehen trans zueinander;
 2 Stellungsisomere: 2 Cl stehen cis zueinander, 2 Cl stehen trans zueinander;
 1 Isomer: Tetraeder.

- b) $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$: cis- und trans-Isomer, hier gibt es jeweils Diastereomere;
 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$: fac- und mer-Isomer (Diastereomere);
 $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$: 2 Cl stehen trans zueinander, zwei Cl stehen cis zueinander (Diastereomere), weiterhin können 2 Cl cis zueinander stehen (Enantiomere);
 $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^-$: es gibt keine Isomere;
 $[\text{CoCl}(\text{Br})(\text{en})_2]^+$: Cl und Br stehen trans zueinander (Diastereomere), weiterhin stehen Cl und Br cis zueinander (Enantiomere);

$[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{NH}_3)_2]^-$: die zwei Oxalato-Liganden äquatorial angeordnet, die beiden NH_3 -Liganden trans zueinander; bzw. beide cis zueinander (Diastereomere);
 $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$: Enantiomere (Spiegelbildisomere).

(Strukturformelbilder vergleiche dazu auch Mortimer, Kapitel 29
„Komplexverbindungen“ Aufg. 29.11 und 29.12; 8. Auflage, 2003).