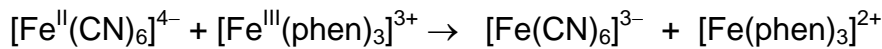


Stichpunkte zu den Lösungen zum Übungsblatt 7

Zu 1a)

Vergleichen sie dazu Kap. 11 (Kinetik von Redoxreaktionen) des Vorlesungsskriptes:

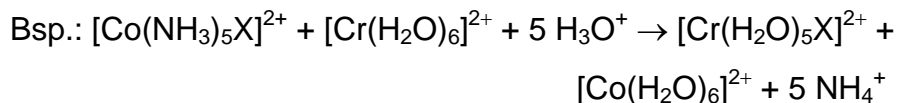
Redoxreaktionen zwischen inerten Komplexen wie z.B.



verlaufen nach einem Tunnelmechanismus („outer-sphere“). Dabei behält jeder Komplex eine intakte Koordinationssphäre und die Elektronenübertragung erfolgt über eine Leitungskette durch die Koordinationsschalen hindurch. Je größer die Elektronendelokalisierung in einem solchen Komplex ist, umso mehr erniedrigt sich die Potentialschwelle für den Redoxvorgang, und desto schneller kann er eintreten.

Zu 1b)

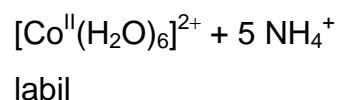
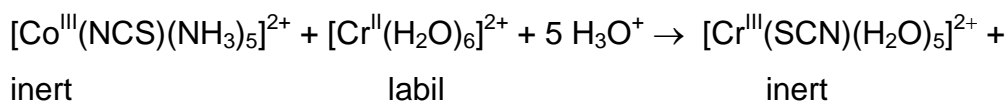
Bei Reaktionen, an denen labile Komplexe beteiligt sind, erfolgt die Elektronenübertragung meist durch Ligandenaustausch über einen Ligandenbrückenmechanismus („inner-sphere“).



(z.B. X = Cl, SCN).

Durch radioaktive Markierung z.B. des Chloridoliganden wurde festgestellt, dass dieser Ligand vom Co-Komplex quantitativ auf den Chromkomplex übertragen wird, während die in der Lösung anwesenden überschüssigen Chlorid-Ionen nicht in die Umsetzung eingreifen. Daher muss die Reaktion über ein Intermediat der Form $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co-X-Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ erfolgen, das anschließend wieder zerfällt.

Wird als Ausgangsprodukt $[\text{Co}(\text{NSC})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ eingesetzt, so resultiert hauptsächlich der Komplex $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Beachten Sie hierbei, dass ambivalente Liganden über verschiedene Donoratome zum Metall binden können („Bindungsisomerie“, beim Thiocyanat über S oder N).

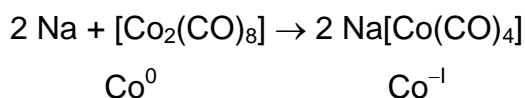


Zu 2a) Vergleichen Sie dazu im Vorlesungsskript das Kapitel 12:

$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ ist nur unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit/Wasser zu handhaben, da sonst sofort Ligandenaustausch erfolgen würde. Auch andere anionische Liganden müssen strikt abwesend sein.

Hauptsächlich starke π -Akzeptorliganden wie CO bedingen eine niedrige formale Oxidationsstufe am Zentralatom (hohe Elektronendichte, gute Rückbindungseffekte).

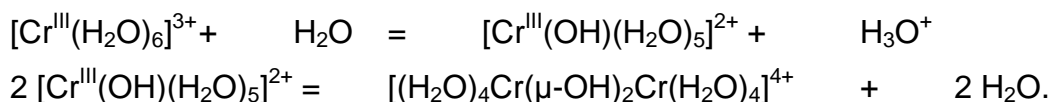
Zu 2b) Reduktion des Carbonylmetalls:



Verfolgung des Umsatzes ist über IR-Spektroskopie möglich: einerseits besitzt $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ im Festkörper neben terminal gebundenen CO-Liganden (Wellenzahlen generell im Bereich von ca. 2100 bis 1850 cm^{-1}) auch zwei verbrückende CO-Gruppen (Wellenzahlen $< 1850 \text{ cm}^{-1}$), letztere verschwinden bei vollständigem Umsatz zum $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (Festkörper, aber auch Lösung).

Wird die anionische Spezies $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ erzeugt, so liegt auf den Carbonylliganden eine erhöhte Elektronendichte (Kompensation in antibindende Orbitale des CO-Liganden), so dass ein Absinken zu niedrigeren Wellenzahlen erfolgt. Hier gestaltet sich das Spektrum sehr einfach: wegen der Tetraedersymmetrie wird nur eine einzige starke Carbonylbande beobachtet, die im Vergleich zur Lage der terminalen CO-Banden des Edukts stark zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist (bis ca. 1890 cm^{-1}).

Zu 3a) vgl. dazu Kap. 1 der Vorlesung:



Ursache:

Hydroxidoliganden sind oft bessere Liganden gegenüber einem zweiten Metallion als dessen Aqualiganden, daher häufig Ausbildung von Mehrkerngerüsten mit Brückenliganden.

Zu 3b) Oktaederkomplex formulieren mit zwei Oxidoliganden in trans-Position $[\text{V}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Zu 4) Oktaederkomplex $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Mn}(\text{NCS})_6]$; Name: Tetraethylammonium-hexa(thiocyanato- κN)manganat(II). Homoleptischer Komplex, bedeutet nur eine Ligandensorte; d^5 high-spin-Fall; spin-only-Formel sagt μ/μ_B von 5.92 voraus. Es hätten auch andere heteroleptische Komplexe (mit Chlorido bzw. Bromidoliganden vorliegen können, die ebenfalls high-spin-Komplexe bilden würden, aber der Hinweis homoleptisch gab nur eine Ligandsorte vor; in Kombination mit dem Begriff Bindungsisomerie konnte es sich nur um den Thiocyanatliganden handeln. Bindung über N nach dem HSAB-Prinzip vorausszusagen.

Zu 5a) Zwei Signale sollte zu erwarten sein: 2 C axial; 3 C äquatorial, d.h. zwei Sorten chemisch nichtäquivalenter C-atome.

Zu 5b) Ein fluxionaler Prozess kann nur dafür verantwortlich sein: hier die Berry-Pseudorotation (niedrige Energiebarrieren!) Immer daran denken, wenn die KZ 5 vorliegt! Der Prozess verläuft sehr schnell in Lösung, so dass nur ein gemitteltes Signal beobachtet wird.

Zu 6)

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} (T_d):$	tetraedrisch
$[\text{HgI}_3]^- (D_{3h}):$	trigonal planar
$[\text{ZrF}_7]^{3-} (C_{2v}):$	einfach verkapptes trigonales Prisma
$[\text{ReH}_9]^{2-} (D_{3h}):$	dreifach verkapptes trigonales Prisma
$[\text{Fe}(\text{CO})_5] (D_{3h}):$	trigonal bipyramidal
$[\text{PdCl}_4]^{2-} (D_{4h}):$	quadratisch planar
$[\text{AgCl}_2]^- (D_{\infty h}):$	linear
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-} (C_{4v}):$	quadratisch pyramidal

zu 7) Erklärung der Sachverhalte:

a) (Ligandfeldübergang) Der Komplex $\text{trans-}[\text{CoF}_2(\text{en})]^+$ weist eine weniger intensive Farbe als sein entsprechendes cis-Isomer auf, weil der trans-Komplex ein Symmetriezentrum aufweist, das dem cis-Komplex fehlt. Höhere Symmetrie bedeutet Verlust an Extinktion im UV/Vis-Spektrum, vgl. Kap. 4 der Vorlesung.

b) (CT-Übergang) Der Komplex *trans*-[CoF₂(en)]⁺ weist eine weniger intensive Farbe als *trans*-[CoCl₂(en)]⁺ auf, weil die Halogenidoliganden in der Reihenfolge F, Cl, Br, I zunehmend leichter Elektronen abgeben, d.h. sie werden leichter oxidierbar, verursachen somit intensivere „Metall-Reduktionsbanden“ in Bezug auf CT-Übergänge (hier LMCT). D.h. CT-Effekte sind beim Fluoridoliganden eher unbedeutend. (Vgl. auch Trend bezüglich der Bandenverschiebung in den langwelligen Bereich in der Reihe F, Cl, Br, I bei analog zusammengesetzten Komplexen.)