

2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2011

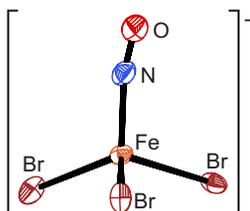
21. März 2011, 10:00–11:00 Uhr

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

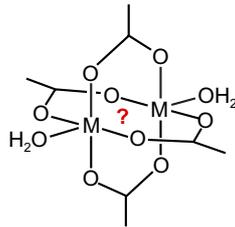
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1** Die Röntgenstrukturanalyse am abgebildeten Komplexanion gelang mit Bis(triphenylphosphan)iminium (PPN⁺) als Kation; beachten Sie die mit einem Bindungswinkel von 168° nahezu lineare Fe-N-O-Anordnung. Der Spin-Grundzustand des Komplexes ist $S = 3/2$, die N-O-Valenzschwingung wird bei 1796 cm⁻¹ gefunden; zum Vergleich: Bei Na₂[Fe(CN)₅(NO)]·2H₂O liegt diese Schwingungsbande bei 1960 cm⁻¹. **(a)** Benennen Sie das abgebildete Komplexanion nach den IUPAC-Regeln. **[6 P.] (b)** Wie groß ist n in der Enemark-Feltham-Notation {FeNO} ^{n} (kurze Erläuterung)? **[6 P.] (c)** Welcher Bindungsmodus des „nicht-unschuldigen“ Nitrosyl-Liganden (NO⁺, NO[•], Singulett-NO⁻, Triplett-NO⁻) und damit welche physikalische Oxidationsstufe des Eisens steht mit allen Daten im Einklang? **[16 P.] (d)** Vergleichen Sie das MO-Schema eines freien Triplett-NO⁻-Ions mit dem des isosteren Triplett-O₂. **[6 P.] (e)** Welche Auffälligkeit hätte die Darstellung der Schwingungsellipsoide gezeigt, wenn bei der Strukturanalyse fälschlicherweise die N- und O-Positionen vertauscht worden wären, wenn also ein Isonitrosyl verfeinert worden wäre? **[6 P.] (f)** Bei der Synthese kann als Nebenprodukt auch PPN[FeBr₂(NO)₂] entstehen. Wieviele und welche N-O-Valenzschwingungen erwarten Sie für dieses C_{2v}-symmetrische Anion? Skizzieren Sie die Schwingung(en) nur durch Pfeile oder ähnlich, eine gruppentheoretische Ableitung ist nicht nötig. **[12 P.]**



- 2** Metall(II)-acetate werden für etliche Zentralmetalle als zweikernige Komplexe der abgebildeten Struktur gefunden. **(a)** Leiten Sie aus dem Kristallfeldmodell die Aufspaltung der d-Orbitale des Metalls ab. **[6 P.]** **(b)** Wie ändert sich das Kristallfeldschema, wenn Sie die beiden Aqualiganden abspalten? **[6 P.]** **(c)** Aufgrund welcher Metallatom-orbital-Wechselwirkung(en) können welche M-M-Bindungen (σ -, π -, δ -Bindungen) diskutiert werden, wenn für M^{II} Cr, Co, Cu und Rh eingesetzt wird. Geben Sie bei den d^4 - d^7 -Fällen zu Beginn Ihrer Betrachtung an, ob und warum Sie vom high-spin- oder low-spin-Fall ausgehen. **[18 P.]** **(d)** Erläutern Sie eine Möglichkeit der Kopplung von Metall-d-Elektronenspins neben der direkten M-M-Bindung am Beispiel der Kupfer(II)-Verbindung. **[12 P.]** **(e)** Für Cobalt(II)-acetat ist die Betrachtung hypothetisch, bei der Kristallisation aus Wasser wird kein Zweikernkomplex erhalten. Es entsteht ein Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat, das die gleiche Struktur wie die analoge Magnesium- und Nickelverbindung aufweist. Machen Sie einen Strukturvorschlag. **[6 P.]**



Viel Erfolg!