

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2012

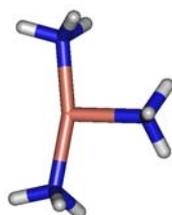
10. Februar 2012, 10:15–11:15 Uhr

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

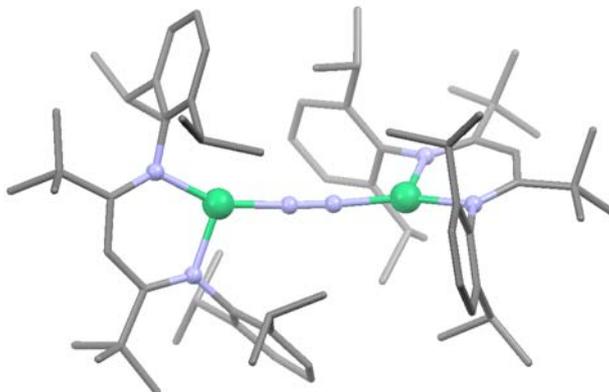
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Bei einer Übung zu DFT-Rechnungen hatten wir für das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ -Dikation die folgende Minimumstruktur erhalten:



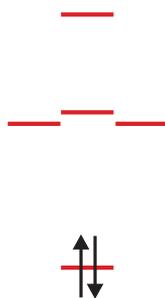
- (a) Erläutern Sie kurz, wie es zu der T-förmigen Anordnung der Amminliganden kommt. [6 P.] (b) Zeichnen Sie das magnetische Orbital ein. [6 P.] (c) Bei der Bestimmung der Beständigkeitskonstanten (β) durch Titration einer ammoniumhaltigen, sauren Kupfer(II)-Salzlösung mit Lauge wird auch ein β -Wert für eine Triamminkupfer(II)-Spezies (β_{13}) erhalten. Wird diese Spezies hinsichtlich ihres Aufbaus mit der berechneten identisch sein oder was könnte anders sein? [6 P.] (d) Welchen Aufbau erwarten Sie für das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Monokation? [4 P.]
- 2 Das Bild (grün: Nickel, blau: Stickstoff) zeigt eine Verbindung aus dem AK Limberg (*Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3407–3411). Die Chelatliganden sind monoanionische Diketiminato-Liganden, der Brückenligand stammt aus der N_2 -„Inertgas“-Atmosphäre. (a) Leiten Sie mit Hilfe der Goodenough-Kanamori-Regeln (Bestimmung der Oxidationsstufe des Nickels, Lage der magnetischen Orbitale [einzeichnen], Kopplungswege) die zu erwartende Spinkopplung der Nickelzentren ab. [12 P.] (b) Experimentell wird eine sehr geringe Kopplung gefunden. Interpretieren Sie dieses Messergebnis, indem Sie die Charakteristika des Brückenliganden diskutieren (N_2 vs. N_2^{2-} oder N_2^{4-} , Donor- und Akzeptorfähigkeit von Metall und Ligand, Orbitalüberlappung). [12 P.] (c) Spekulieren Sie: Was wäre möglicherweise herausgekommen, wenn die Autoren anstelle der NiL- (L = Diketiminat) PdL-Fragmente eingesetzt hätten? [6 P.]



- 3 Wir hatten das $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ -Clusteranion als Edukt einer Fischer-Tropsch-analogen Reaktionssequenz kennengelernt. Die Strukturanalyse am PPN-Salz ergibt den folgenden Aufbau:



- (a) Stellen Sie die Elektronenbilanz auf und entscheiden Sie, ob die eingezeichneten Fe-Fe-Kontakte formal 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen sein könnten (zählen Sie dabei nicht für jedes einzelne Fe-Atom, da Sie nicht wissen, ob und wo die Ladung „2-“ lokalisiert ist). [12 P.] (b) Erwarten Sie eine IR-aktive Valenzschwingung für den μ_3 -Carbonylliganden? Wenn ja, erwarten Sie diese bei höherer/gleicher/niedriger Anregungsenergie im Vergleich zu den terminalen Liganden? [6 P.] (c) Mit welchem 3d-Zentralmetall anstelle von Eisen erwarten Sie einen elektroneutralen $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}]$ -Cluster mit Tetraedersymmetrie? [6 P.] Begründen Sie jeweils kurz.
- 4 Spezies wie $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{ReOC}_5]^{2-}$, oder das in der Vorlesung behandelte $[\text{RuNCl}_4]^-$ werden oft mit $\text{M}\equiv\text{X}$ -Dreifachbindungen formuliert ($\text{X} = \text{N}, \text{O}$), wobei die starken Donorliganden Oxid und Nitrid eine σ - und zwei π -Bindungen ausbilden.
- (a) Leiten Sie das unten abgebildete Aufspaltungsschema der fünf metall-d-dominierten MOs des Grenzoritalbereichs aus dem t_{2g}/e_g -Kristallfeldaufspaltungsschema eines oktaedrischen Komplexes ab, indem Sie diese drei starken Wechselwirkungen berücksichtigen (gehen Sie davon aus, dass entlang z, der Ru-N-Achse, der stark σ -bindende Nitrido-Ligand den Verlust eines trans-Liganden überkompensiert). [12 P.]
- (b) Skizzieren Sie nun die fünf MOs anhand ihrer AO-Beiträge. [12 P.]



Viel Erfolg!