

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2015

30. Januar 2015, 10:15–11:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Dicarbonyltricyanidohydridoferrat(II), low-spin- d^6 . **(b)** IR-aktiv sollten vier Schwingungen sein: *eine* Schwingung vom CN-Liganden in der Spiegelebene sowie die asymmetrisch gekoppelte Schwingung der beiden CN senkrecht zu σ , außerdem die symmetrisch und antisymmetrisch gekoppelte Schwingung der beiden CO-Gruppen – letztere wegen der höheren Masse von O gegenüber N bei niedrigerer Frequenz. Angabe der Autoren: C–N 2098(w) und 2086(w), C–O 1992(s) und 1935 cm^{-1} (s). **(c)** Röntgenstrahlung „sieht“ die Elektronendichte, die beim H-Atom minimal ist (normalerweise sollte man aber schon etwas sehen). **(d)** CO: π -Akzeptorligand, stabilisiert die gefüllten Metall-d-Orbitale; CN^- : kovalent bindender σ -Donor, destabilisiert die ungefüllten Metall-d-Orbitale (zusätzlich π -Akzeptor bei Metallen in sehr niedriger Oxidationsstufe); H^- : wie Cyanid, ohne jede π -Beteiligung.
- (a)** d^4 ; das instabile $d(x^2-y^2)$ -Orbital ist deutlich von den übrigen vier d-Orbitalen abgesetzt. **(b)** Vierfachbindung aus einer σ - (z^2), zwei π - (xz , yz) und einer δ -Bindung (xy). **(c, d)** d^6 ; die mit 6 e^- besetzten vier stabilen d-Orbitale enthalten zwei ungepaarte Spins, die zur Bindungsordnung zwei führen. Hier ergibt sich die Art der Ru–Ru-Wechselwirkung aus dem Auffüllen der entsprechenden MOs (σ mit z^2 , π mit xz und yz , δ mit xy) mit 12 e^- : σ^2 , π^2 , π^2 , δ^2 , δ^{*2} , π^{*1} , π^{*1} , σ^* . Es zeigt sich der Triplett-Grundzustand der Ru-Verbindung.
- (a)** $\{\text{FeNO}\}^6$. **(b, c)** $(xy)^2$, $(xz)^2$, $(yz)^2$, $(z^2)^0$, $(x^2-y^2)^0$ wegen low-spin-Konfiguration, daher lineare Anbindung eines formalen NO^+ -Liganden mit Hinbindung in das leere z^2 - und Rückbindungen aus dem jeweils besetzten xz - und yz -Orbital. **(d)** $\{\text{FeNO}\}^7$. **(e, f)** Eisen(I) und NO^+ ist unwahrscheinlich, daher Eisen(II) und NO^+ ; +II ist die formale und die physikalische Oxidationsstufe des Eisenatoms. **(g)** Für low-spin-Komplexe dieses Typs gilt die 18-e-Obergrenze. Bei einem 20-e-Angebot würde aus dem NO^+ - ein ^1NO -Ligand (das passiert hier) oder, allgemein, es würde ein Ligand (= 2-e-Donor) abgespalten.
- (a)** d^3 , also $(xy)^1$, $(xz)^1$, $(yz)^1$, $(z^2)^0$, $(x^2-y^2)^0$, antiferromagnetische Pfade über $\text{Mo}(d_{xz})$ - $\text{C}(p_x)$ - $\text{N}(p_x)$ - $\text{Mo}(d_{xz})$ und $\text{Mo}(d_{yz})$ -... **(b)** d^9 ; Spin in $d(x^2-y^2)$, wenn z entlang der axialen Amminliganden gewählt wird. Mit x entlang $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ antiferromagnetischer Pfad durch $d(x^2-y^2)$ - $\text{N}(p)$ - $\text{N}(p)$ - $\text{N}(p)$ - $d(x^2-y^2)$; $\text{N}(p)$ sind passend gewählte Kombinationen aus $\text{N}(p_x)$ und $\text{N}(p_y)$. **(c)** magnetische Orbitale analog **b**, bei den Cu-Cl-Cu -Winkeln von 90° jetzt nur orthogonale Pfade möglich.