

2. Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2013

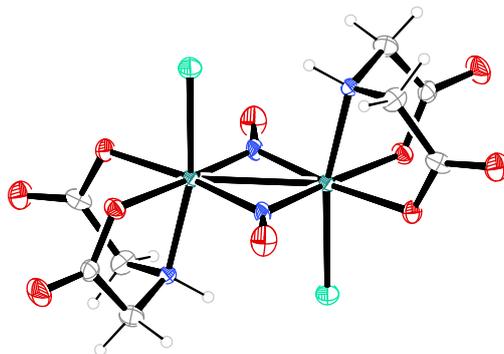
10. April 2013, 10:15–11:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

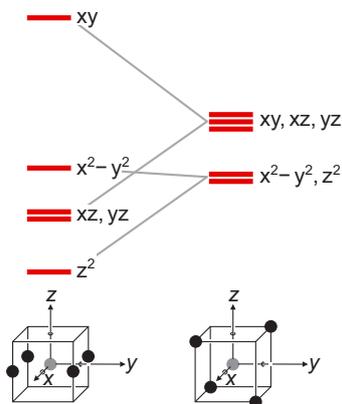
100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 $K_3[Mo_2Cl_9]$ ist ein diamagnetischer Feststoff. **(a)** Benennen Sie die Verbindung. [4 P.] **(b)** Erwarten Sie eine Mo-Mo-Bindung? Wenn ja, welche Bindungsordnung sollte vorliegen? [8 P.] **(c)** Machen Sie einen Strukturvorschlag für das $[Mo_2Cl_9]$ -Trianion. [8 P.] **(d)** Mit Chrom ist ein analoges $Cs_3[Cr_2Cl_9]$ bekannt, auch hier enthalten die Kristalle zweikernige Trianionen, die hier jedoch paramagnetisch sind. Das magnetische Moment der Substanz nimmt beim Abkühlen ab. Entspricht dieses Verhalten Ihrer Erwartung? [8 P.] Begründen Sie jeweils kurz Ihre Antwort.
- 2 Der Nitrosylkomplex $[\{RuCl(ida)(NO)\}_2]^{2-}$ (ida = Iminodiacetat) ist in seinem Kaliumsalz diamagnetisch. Das C_{2h} -symmetrische Dianion hat den folgenden Aufbau:



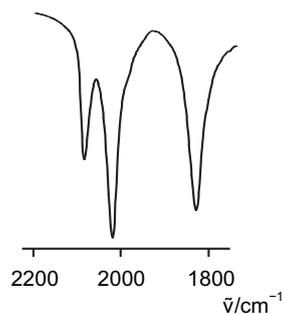
- (a)** Der Zweikernkomplex besteht aus zwei $[RuCl(ida)(NO)]^-$ -Hälften, in der Enemark-Feltham-Notierung also zwei $\{RuNO\}^n$ -Einheiten. Bestimmen Sie n . [4 P.] **(b)** Die Graphiksoftware (ORTEP) hat eine Ru-Ru-Bindung eingezeichnet, was natürlich nicht viel bedeutet. Würden Sie auch eine Bindung formulieren, nachdem Sie die Elektronenbilanz berechnet haben? [8 P.] **(c)** Welche Möglichkeiten erscheinen Ihnen sinnvoll, eine spektroskopische Oxidationsstufe für Ru festzulegen? [8 P.] **(d)** Wieviele N-O-Valenzschwingungen erwarten Sie (entscheiden Sie diesen übersichtlichen Fall ohne Charaktertafel)? [4 P.] **(e)** Freies Iminodiacetat zeigt in Lösung zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ /ppm: 48.0 und 169.0). Wieviele Signale erwarten Sie für den Zweikernkomplex? Schätzen Sie grob, bei welchen δ -Werten die Signale zu erwarten sind. [8 P.] Begründen Sie jeweils kurz Ihre Antwort.

- 3 Die Graphik zeigt ein Korrelationsdiagramm für Tetrafluoride $[M^nF_4]^{n-4}$, das die relative Energie der d-Orbitale beim computerchemisch simulierten Übergang von tetraedrischer ($T-4$) zu quadratisch-planarer ($SP-4$) Konformation zeigt.



Füllen Sie für jeweils beide Konformationen die d-Elektronen der nachfolgenden Metallzentren in das Diagramm ein und entscheiden Sie dann für die einzelnen Zentren folgendes: Ist, zum einen, für die $T-4$ -Konformation strenge T_d -Symmetrie zu erwarten? Ist, zum anderen, für die planare ($SP-4$) Konformation strenge D_{4h} -Symmetrie zu erwarten? (Beachten Sie, dass im Sinne der IUPAC-Regel $T-4$ bedeutet: vier Liganden in ungefähr tetraedrischer Ausrichtung; $T-4$ ist also viel „weicher“ als das T_d der Symmetriellehre, dasselbe gilt für $SP-4$ und D_{4h} . Beachten Sie ferner, dass Sie keine Aussage machen sollen, welche Konformation die absolut stabilste ist [das sogenannte „globale“ Minimum]; Sie haben keine Regeln kennengelernt, um dies abzuschätzen.) Das alles für folgende M (hs = high-spin): **(a)** hs- Fe^{II} , **(b)** hs- Co^{II} , **(c)** hs- Ni^{II} , **(d)** Cu^{II} , **(e)** hs- Fe^{III} [je **4 P.**] **(f)** Sie sind es gewohnt, den D_{4h} -Fall von O_h her abzuleiten, indem zwei Liganden entlang z entfernt und dadurch die Orbitale mit z -Komponente stabilisiert werden. Dabei wird x^2-y^2 zum instabilsten Orbital, nicht wie hier xy . Wie kann das sein? [8 P.]

- 4 $[Fe_2(CO)_9]$ zeigt das folgende IR-Spektrum:



(a) Benennen Sie die Verbindung. [2 P.] **(b)** Machen Sie einen Strukturvorschlag, der mit dem IR-Spektrum verträglich ist. [4 P.] **(c)** Erwarten Sie aufgrund der Elektronenbilanz eine Fe-Fe-Bindung; wenn ja, mit welcher Bindungsordnung? [6 P.] Begründen Sie kurz.

Viel Erfolg!