

# Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie II, WS 2016

5. Februar 2016, 10:15–11:45 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- (a)** Chlorido-distickstoff-bis(...-phosphan)-rhodium(I) und Carbonylchlorido... sind quadratisch planare low-spin- $d^8$ -Komplexe, die wegen eines leer bleibenden  $d(x^2-y^2)$ -Orbitals jeweils  $16e^-$  aufweisen. **(b)** Eine  $\sigma$ -Hinbindung und zwei  $\pi$ -Rückbindungen. **(c)** Die Ligand-MOs sowohl in der Hinbindung als auch in den Rückbindungen sind am C-Atom zentriert, so dass alle Wechselwirkungen zu stabileren M–C- als M–N-Bindungen führen. **(d)**  $[\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]^+$ ,  $\{\text{RuNO}\}^8$ . **(e)** Zweikerniger Komplex mit zwei  $\mu$ -Chlorido-Liganden (ohne Rh–Rh-Bindungen).
- (a, b)** Chlorido- und Chelatliganden haben die Ladung  $-1$ , also Kupfer(II). Die fast planare Struktur führt zu  $d(x^2-y^2)$  als magnetischem Orbital. **(c)** Mit den beiden  $d(x^2-y^2)$ - und  $O(p)$ -Orbitalen lässt sich bei  $102^\circ$  eine eher antiferromagnetische Wechselwirkung annehmen. Diese würde verstärkt, wenn der Cu–O–Cu-Winkel größer wäre, und ferromagnetisch sein, wenn der Winkel kleiner wäre. **(d)** Broken-symmetry-DFT-Rechnung. **(e)** Nickel(II) und Palladium(II) zeigen in low-spin-Komplexen quadratisch planare Koordination. Mit den gezeigten Liganden ist der low-spin-Zustand für Palladium, nicht aber für Nickel zu erwarten.
- (a)** Die z-Richtung ist stabilisiert:  $d(xz, yz)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(z^2)$ ,  $d(x^2-y^2)$ . **(b–d)** Vierfachbindung bei  $d^4\text{-Mo}^{\text{II}}$ : eine  $\sigma$ -, zwei  $\pi$ -, eine  $\delta$ -Bindung aus zwei Fragmenten mit  $d(xz)^1d(yz)^1d(xy)^1d(z^2)^1d(x^2-y^2)^0$ -Konfiguration;  $\sigma$ -Einfachbindung bei  $1s\text{-}d^7\text{-Rh}^{\text{II}}$  aus  $d(xz)^2d(yz)^2d(xy)^2d(z^2)^1d(x^2-y^2)^0$ .
- (a)** Die Haupt-Pd/tart-Spezies zeigt zwei Signale, ist also  $C_2$ -symmetrisch. Nummeriert man die O-Atome des Tartrats mit 1, 1', 2, 3, 4, 4' durch, käme in Frage:  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{tart-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^4)]$  **1** mit einem Chelatsiebenring,  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{tartH-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]^{2-}$  **2** mit einem Chelatfünfring,  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{tartH-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2:\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4)]$  **3** mit Chelatfünfringen, oder  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{tartH-}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^3:\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^4)]$  **4** mit Chelatsechsringen. **1** enthält den ungünstigen Siebenring, die Baseäquivalente werden nicht aufgebraucht, der CIS bei den alkoholischen Funktionen wäre nicht zu erwarten; **1** also nicht. **2** auch nicht, da nun der Carboxylat-CIS nicht zu erwarten wäre. **3** und **4** würden passen, wobei die Erfahrung zeigt, das nur Chelatfünfringe (**3**) das beobachtete CIS-Muster aufweisen. **(b)** Je ein Signal für freies und Pd-gebundenes tart. **(c)** Inert, man sieht getrennte, scharfe Signale für freien und gebundenen Liganden. Wäre der Komplex gegenüber dem Ligandenaustausch labil, sähe man zwei statt vier Signale: scharf, wenn der Austausch schnell geht, verbreitert, wenn er weniger schnell abläuft.