

Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie II, WS 2011

11. Februar 2011, 10:15–11:15 Uhr

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

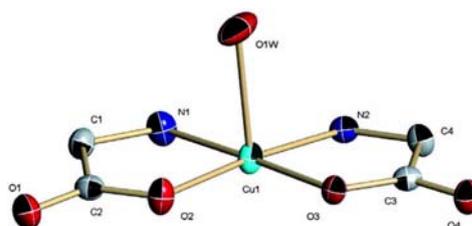
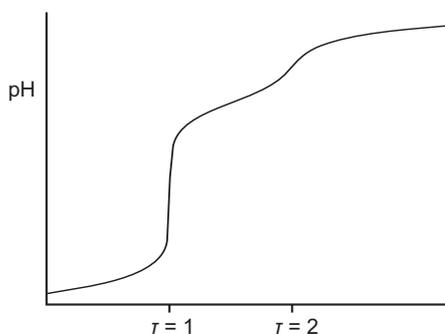
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Tetracarbonylnickel(0) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die aus Nickelmetall und CO hergestellt werden kann. Das Molekül hat T_d -Symmetrie. **(a)** Stellen Sie an einem einzelnen Ni-C-O-Fragment die Metall-Ligand Hin- und Rückbindung in einer Lewis-Formel dar. Welche Orbitale kommen am Nickelatom für die Rückbindung in Frage? **[10 P.]** **(b)** Leiten Sie her, wie Sie mit Hilfe der Charaktertafel der Punktgruppe T_d die Zahl der C-O-Valenzschwingungen ermitteln können. Welche dieser Banden erwarten Sie im IR-Spektrum? **[10 P.]**

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	6σ	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	$x^2 - y^2$
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, yz, zx)

- (c)** Die Kristallstrukturanalyse von $[\{Co(CO)_3\}_3(\mu_3-CH)]$ ergab als Molekülbau, dass die vier Ecken eines Tetraeders von drei Cobaltatomen und dem Methylidin-C-Atom besetzt sind (alle Carbonylliganden sind terminal gebunden). Erwarten Sie Cobalt-Cobalt-Bindungen? Wenn ja, mit welcher Bindungsordnung? Begründen Sie kurz Ihre Entscheidung. **[10 P.]** **(d)** Wieviele Metall-Metall-Bindungen sollten von jedem Metallatom in einem „ $Co(CO)_3$ “ ausgehen, wieviele bei einem „ $Co(CO)_4$ “, wieviele bei einem „ $Co(CO)_3(NO)$ “? Zeichnen Sie Strukturvorschläge, die unter Berücksichtigung der Bindigkeiten dieser Fragmente zu den Bruttoformeln passen. **[10 P.]**
- 2 Die Titration der konjugierten Säure des Glycins, also des $HOOC-CH_2-NH_3^+$ -Ions, mit Natronlauge zeigt als ersten Äquivalenzpunkt das Glycin-Zwitterion und als zweiten ÄP das Glycinat-Anion (linkes Bild). Bei Zugabe der halben molaren Menge Kupfer(II) entsteht ein Komplex, der im Kristall den im rechten Bild gezeigten gestreckt pyramidalen Aufbau hat (aus: S. Konar et al., *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 3335–3347, die Autoren haben die H-Atome im Bild weggelassen).



- (a)** Zeichnen Sie unter der Annahme, dass nur der abgebildete Komplex entsteht, zur Titrationskurve des Glycins die Titrationskurve der Cu^{II} -haltigen Probe dazu und erläutern Sie kurz Ihre Skizze. **[8 P.]** **(b)** Kommentieren Sie den Aufbau des Komplexes – konkret: warum tritt als Koordinationsfigur kein reguläres Oktaeder, kein Tetraeder,

und kein Quadrat auf. [8 P.] (c) Zeichnen Sie das spintragende Orbital ein, wie es sich aus einer Kristallfeldbetrachtung ergibt. [8 P.] (d) Stellen Sie sich vor, die Autoren der Strukturanalyse hätten (was nicht der Fall ist!) aufgrund einer Eiselei statt des Bis-glycinato- einen Bis-glycolato-Komplex geröntgt, diesen aber als Glycinatokomplex verfeinert. Was wäre dann am Strukturbild, das Schwingungsellipsoide zeigt, anders (Glycinat = Aminoacetat, Glycolat = Hydroxyacetat)? [8 P.]

- 3 Betrachten Sie die Elektronenstruktur eines Cyanido-Liganden. (a) Warum ist er, trotz gefüllter π -Orbitale, kein π -Donorligand wie ein Halogenid? [6 P.] (b) Warum ist er, trotz leerer π^* -Orbitale, ein viel schlechterer π -Akzeptorligand als CO? [6 P.] (c) Warum ist CN^- trotz der geringen π -Acidität ein Starkfeldligand? Begründen Sie Ihre Antwort kurz, nicht nur mit einem Schlagwort. [6 P.] (d) Warum neigt $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ zur Dimerisierung unter Bildung einer Co-Co-Bindung, nicht aber das – außerdem kaum stabile – $[\text{CoCl}_5]^{3-}$? [10 P.]

Viel Erfolg!