

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

10. Februar 2012, 10:15–11:15 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a, b)** Das spintragende Orbital in der d^9 -Konfiguration ist bei quadratisch-planarer Struktur $d(x^2-y^2)$. Fehlt, wie hier, ein Ligand, wird dies so bleiben. Entlang x und y ist die Elektronendichte geringer. In diese „Löcher“ binden 1, 2, 3 oder 4 Liganden. Bei drei Liganden ergibt sich so das „T“. **(c)** β -Werte sagen nichts über eine zusätzliche Koordination durch den Ligand des Standardzustands, also Wasser. β_{13} beschreibt daher die Stabilität der Komplexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. **(d)** Trigonal planar, da keine d-Orbital-Einflüsse mehr wirken.
- (a)** Nickel(I), also nochmal d^9 mit drei Liganden, daher ist $d(x^2-y^2)$ wieder das magnetische Orbital (x entlang der Ni-N-Ni-Achse, y ungefähr in Richtung auf den dritten N-Liganden. Antiferromagnetische Kopplung wird erwartet, wenn ein nichtorthogonaler Pfad formuliert werden kann, was kein Problem ist: Ni- $d(x^2-y^2)$ -N-p(x)-N'-p(x)-Ni'- $d(x^2-y^2)$; statt p(x) auch s oder irgendwelche Hybride. **(b)** Die geringe Kopplung zeigt, dass N_2 der Ligand ist: schlechter Donor und Akzeptor, geringe Orbitalüberlappung. **(c)** 4d- und 5d-Elemente neigen viel stärker als 3d-Elemente zu M-M-Bindungen. Wahrscheinlich würden also zwei PdL-Fragmente dimerisieren und dabei eine Pd-Pd-Bindung aufbauen.
- (a)** $4 \times 8e$ (Fe) + $13 \times 2e$ (CO) + $2e$ (Ladung) = $60e$, dividiert durch $4 = 15$ pro Fe, jedes Fe sollte also bei drei Fe-Fe-Bindungen mitmachen, was auch passt, wenn die Striche als $2e$ - $2z$ -Bindungen verstanden werden. **(b)** Ja, bei der Schwingung wird sich das Dipolmoment ändern. Bei niedriger Anregungsenergie zu erwarten wegen Rückbindungen von drei Fe. **(c)** $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$: $15e$ pro Metall werden bei drei M-M-Bindungen pro Tetraederecke gebraucht. Abzüglich 3×2 pro Ecke (CO) bleiben $9e$, also Cobalt(0).
- (a)** Höhere Aufspaltung durch den stark σ -bindenden Nitrido-Liganden entlang z führt zur Reihenfolge $d(xy) < d(xz)$, $d(yz) < d(x^2-y^2) < d(z^2)$ („ $<$ “ heißt „stabiler als“); $d(xz)$ und $d(yz)$ können mit $2p(x)$ und $(2p_y)$ des N-Atoms π -Bindungen machen. Wegen der π -Basizität des Nitrido-Liganden finden wir die bindenden MOs nicht im Schema, sondern die destabilisierten antibindenden Orbitale, die jetzt knapp unterhalb von $d(x^2-y^2)$ landen. **(b)** von unten nach oben, alle Kontakte sind antibindend: Ru- $d(xy)$ [$+4 \text{ Cl}(p)$ in π -Wechselwirkung] $<$ Ru- $d(xz)+\text{N}-p(x)$, Ru- $d(yz)+\text{N}-p(y)$ $<$ Ru- $d(x^2-y^2)+4\text{Cl}(p)$ in σ -WW $<$ Ru- $d(z^2)+\text{N}-p(z)$.