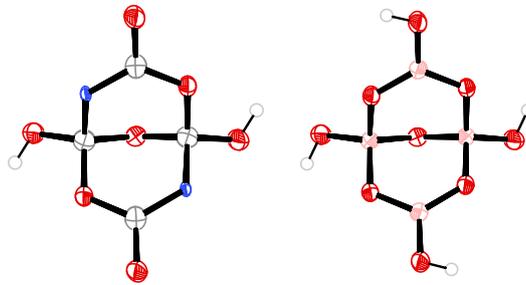


Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie II, WS 2012

28. März 2012, 10:15–11:15 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Es handelt sich um das Tetraborat-Anion in Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{[B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$. Mit den Streufaktoren des gegenüber C elektronenärmeren B schrumpfen die Ellipsoide, bei denen das Zuviel an Elektronendichte zu einem unnatürlich großen Ellipsoid verschmiert war. Das Gegenteil ist beim Austausch von N gegen O zu sehen. Es wurde außerdem ein H-Atom übersehen (Restelektronendichte; rechts die korrekte Strukturbestimmung mit dem publizierten Datensatz). (b) Man würde als nächstes die Metrik (die Gitterkonstanten) der Elementarzelle mit derjenigen von Borax vergleichen (bei unbekanntem Verbindungen könnte eine Rechnung zeigen, ob die Molekülparameter sinnvoll sind). (c) Alles mögliche: es sollte kein ^{13}C -, wohl aber ein ^{11}B -NMR-Spektrum geben; der Borat-Nachweis sollte klappen; eine Elementaranalyse würde nur für Borax passen.



- 2 (a) Wie O_2 , aber mit etwas instabileren N-Atomorbitalen; der Grundzustand ist wie bei O_2 ein Triplett. (b) Bausteine der d^5 -high-spin-Eisen(III)- $^3\text{NO}^-$ -Bindung: (1) das aus N(p_z) und O(p_z) gebildete MO (3σ im MO-Schema) bildet eine koordinative Bindung mit σ -Symmetrie in das $\text{Fe}(d-z^2)$ -Orbital aus; (2) und (3) die beiden Spins in den $^3\text{NO}^-$ - π^* -Orbitalen, die unter Spinkopplung symmetrieeerlaubt mit $\text{Fe}(xz)$ und $\text{Fe}(yz)$ π -Wechselwirkungen eingehen können. (c) Die Anordnung sollte wegen der beiden π -Wechselwirkungen linear sein. Dabei aber gibt es einen ungünstigen Kontakt des σ -Elektronenpaares mit dem einzelnen Elektron im $\text{Fe}(d-z^2)$ -Orbital, der durch eine leichte Schrägstellung abgemildert wird. Da π -Wechselwirkungen und Schrägstellung gegeneinander wirken, ist der Potentialverlauf der Abknickung flach, so dass das O-Atom senkrecht zur Fe-N-O-Achse sehr beweglich ist. (d) $S = 3/2$ wegen 5 α -Spins an Fe und 2 β -Spins an $^3\text{NO}^-$. (e) NO^+ (linear), NO^\bullet (gewinkelt), $^1\text{NO}^-$ (stärker gewinkelt).
- 3 (a) Eine Ru-CO-Rückbindung mischt zu $\text{Ru} \leftarrow \text{C} \equiv \text{O}$ eine mesomere Form $\text{Ru} \rightleftharpoons \text{C} = \text{O}$ mit C=O-Doppelbindung anstelle einer Dreifachbindung zu. Diese kommt nur von 1 Ru beim terminalen CO (1982 cm^{-1}), von 2 Ru für μ -CO (1762 cm^{-1}), während das Carboxylat-CO wegen der Carboxylat-Mesomerie noch unter einer Doppelbindung liegen wird (1675 cm^{-1}). (b) Wegen des monoanionischen Chelatliganden liegt Ruthenium(I) vor, also d^7 . Wegen der näherungsweise Oktaederaufspaltung und einer low-spin-Verteilung, da Ru ein 4d-Element mit großem g_M ist, liegen 3 e-Paare in xy , xz und yz vor, während ein ungepaarter Spin z^2 oder x^2-y^2 besetzt. Es ergibt sich also eine Einfachbindung (alternativ können Sie alle Elektronen rechnen und kommen dabei auf 17, Sie erwarten also ebenfalls eine Einfachbindung). (c) Mit dem Spin in z^2 wäre eine σ -Bindung zu erwarten, mit x^2-y^2 eine π -Wechselwirkung. (Die Autoren berichten, dass diese Erwartung nicht erfüllt wird, sondern dass sich überraschenderweise Spindichte auf Ru(μ -CO)-Gruppen befindet, das 4d-Element Ru sich also eisenartig verhält).