

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

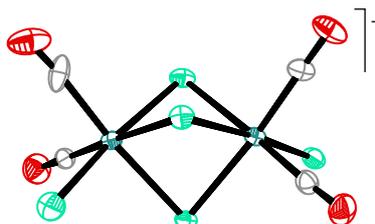
14. Februar 2013, 9:00–10:30 Uhr

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

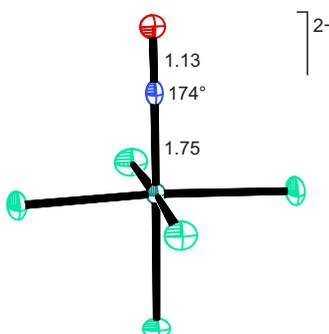
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Das Bild zeigt die Struktur des $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})_4]^-$ -Ions (*Angew. Chem.* **1999**, *111*, 539); die C-O-Valenzschwingungsfrequenzen sind 2068 und 2008 cm^{-1} :



- (a) Berechnen Sie die Valenzelektronenbilanz. Welche Ru-Ru-Bindungsordnung ergibt sich daraus? [8 P.] (b) Die C-O-Valenzschwingungsfrequenzen sind gegenüber dem Wert für freies CO (2143 cm^{-1}) abgesenkt. Wie interpretieren Sie dies (skizzieren Sie hierzu zuerst die verschiedenen Beiträge zur Ru-CO-Bindung)? [8 P.] (c) Die Absenkung ist nicht besonders groß. Woran liegt das? [4 P.]
- 2 Der Nitrosylkomplex $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ ist diamagnetisch hat den folgenden Aufbau (Abstände in Å):



- (a) Der Nitrosyl-Ligand ist als NO^+ -Ligand zu interpretieren. Was spricht dafür und wie können Sie die Bindungsformen NO^+ , $^1\text{NO}^-$ und $^3\text{NO}^-$ ausschließen? [8 P.] (b) Wie ist die Valenzelektronenbilanz in der IUPAC-Zählweise? Welche formale Oxidationsstufe hat dabei das Zentralatom? [4 P.] (c) Wie ist die physikalische (spektroskopische) Oxidationsstufe? [2 P.] (d) In der Enemark-Feltham-Notation, $\{\text{RuNO}\}^n$, hat n welchen Zahlenwert? [4 P.] (e) Erwarten Sie, dass ein analoges diamagnetisches $[\text{FeCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ hergestellt werden kann? [8 P.] (f) Schon länger bekannt (*Ber.* **1907**, *40*, 873) ist ein $[\text{FeCl}_3(\text{NO})]^-$. In $\{\text{FeNO}\}^n$ ist n nun wie groß? [4 P.] (g) Welchen Bindungsmodus des NO-Liganden vermuten Sie im Trichlorido-nitrosylferrat? [5 Zusatzpunkte]. Begründen Sie jeweils kurz Ihre Antwort.
- 3 Tetrachloridometallate(II) sind mit vielen Zentralmetallen bekannt. Begründen Sie kurz, welche Struktur und welchen Spinzustand Sie erwarten für $M =$ (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Cu, (f) Mo, (g) Pd. Gehen Sie auch auf Verzerrungen idealer Koordinationspolyeder ein. [28 P.]

- 4 Das zweikernige Komplexanion $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ wird üblicherweise mit einer Re-Re-Vierfachbindung formuliert. **(a)** Benutzen sie das Kristallfeldmodell, um für ein einzelnes ReCl_4 -Fragment die energetische Reihenfolge der d-Orbitale festzulegen. [4 P.] **(b)** Beschreiben Sie nun die Wechselwirkung dieser Orbitale im Zweikernkomplex. [8 P.] **(c)** Stellen Sie am Beispiel eines oktaedrischen Komplexes kurz dar, unter welchen Voraussetzungen die 18-Elektronenregel gilt. [6 P.] **(d)** Jetzt können Sie zu folgender Aussage Stellung nehmen: „In jeder ReCl_4^- -Einheit tragen die Chlorido-Liganden 8 Elektronen zur Valenzelektronensumme bei, während das Rhenium(III)-Zentralatom 4 d-Elektronen mitbringt. In der Summe sind das 12 Valenzelektronen. Wegen der 18-Elektronenregel wird also eine Re-Re-Sechsfachbindung ausgebildet.“ [4 P.]

Viel Erfolg!