

## 2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie II, WS 2015

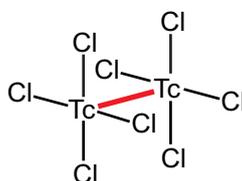
26. März 2015, 10:15–11:45 Uhr

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

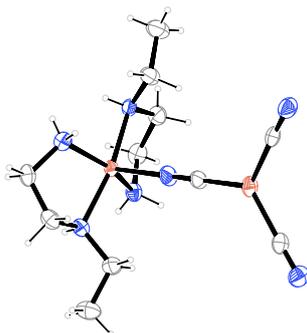
\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Wie NO, so weist auch CO Hormoneigenschaften auf, was es wünschenswert macht, Kohlenmonoxid gezielt in Geweben freizusetzen. Man bedient sich hierzu sogenannter CORMs (CO-releasing molecules). Ein Beispiel sind die Derivate von *fac*-[Mn(bpy)Br(CO)<sub>3</sub>] (**1**); bpy ist 2,2'-Bipyridin. **(a)** Skizzieren und benennen Sie den Komplex und prüfen Sie, ob die 18-e-Regel erfüllt ist. **[4 P.]** **(b)** Beschreiben Sie die einzelnen Orbitalwechselwirkungen, die zu einer Mn-CO-Bindung beitragen. **[6 P.]** **(c)** Welcher Mangan-Carbonyl-Komplex sollte höherfrequente C-O-Valenzschwingungen aufweisen: **1** oder Pentacarbonylmanganat(1-)? **[4 P.]** **(d)** Kürzlich wurde die Idee formuliert, man könne **1** mit einem Fragment koppeln, das nach Bestrahlung mit Licht zu einem Oxidationsmittel würde, das dann das Mn in **1** um eine Stufe oxidieren würde, woraufhin die CO-Liganden abgespalten würden. Was halten Sie von dieser Idee, durch Oxidation des Zentralmetalls die Metall-CO-Bindung zu schwächen? **[6 P.]** **(e)** Bei welcher Zusammensetzung genügt ein gemischter Carbonyl-Nitrosyl-Komplex [Mn(CO)<sub>l</sub>(NO)<sub>m</sub>] der 18-e-Regel? Welcher Bindungsmodus des Nitrosylliganden liegt dann vor? Welchen Wert hat *n* in der Enemark-Feltham-Notation {Mn(NO)<sub>m</sub>}<sup>*n*</sup>? **[6 P.]**
- 2 In *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 424, 308–315, werden die Bindungsverhältnisse der Anionen [Tc<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> und [Tc<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> untersucht. Die Skizze zeigt den Aufbau des Dianions.



- (a)** Benennen Sie das Dianion. **[2 P.]** **(b)** Entwerfen Sie ein MO-Schema, das die Wechselwirkung der d-Orbitale der Metallatome zeigt. **[6 P.]** **(c)** Welche Tc-Tc-Bindungsordnung liegt im Dianion vor? **[2 P.]** **(d)** Ist dessen ekliptische Konformation plausibel? **[4 P.]** **(e)** Erwarten Sie für das Trianion dieselbe Konformation? **[4 P.]** **(f)** Welche Tc-Tc-Bindungsordnung liegt im Trianion vor? **[2 P.]** **(g)** Die Autoren geben für das Trianion einen kürzeren Tc-Tc-Abstand an als für das Dianion. Können Sie das erklären? **[6 P.]**
- 3 In *Acta Cryst., Sect. E*, **2014**, 70, m76–m77, wird die Molekülstruktur der gemischtvalenten Verbindung [Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>(CN)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] vorgestellt; die C-Cu-C-Winkel im Cu(CN)<sub>3</sub>-Fragment liegen nahe bei 120°, die *N*-Ethyl-ethylendiamin-*N*-Atome haben einen Abstand von 2.04 Å zum Cu-Atom, die Cyanid-N-Cu-Bindung ist 2.14 Å lang:



- (a)** Welches der beiden Kupferatome ist  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , welches  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ? **[8 P.]** **(b)** Welche Art von Magnetismus würden Sie erwarten? **[4 P.]** **(c)** Skizzieren Sie die Lage des magnetischen Orbitals. **[6 P.]** **(d)** Die Autoren geben an, dass die Kristallisationslösungen einen kleinen Überschuss des Chelatliganden enthielten. Was würden Sie erwarten, wenn Sie von einer solchen Lösung, die koordiniertes neben nicht koordiniertem Amin enthält, ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufnehmen? **[6 P.]**
- 4** Tetrachloridometallate(II) sind mit vielen Zentralmetallen bekannt. Welche Struktur und welchen Spinzustand erwarten Sie für  $\text{M} =$  **(a)** Mn, **(b)** Fe, **(c)** Co, **(d)** Cu, **(e)** Mo, **(f)** Pd. Gehen Sie auch auf Verzerrungen idealer Koordinationspolyeder ein. **[24 P.]**

Begründen Sie jeweils kurz Ihre Antworten.

**Viel Erfolg!**