

Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie II, WS 2005

21. März 2005, 10:00–11:00 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Kupfer hat entlang z keine Liganden, das energetisch höchstliegende d -Orbital, im d^9 -Fall also das spintragende Orbital, ist der x^2-y^2 -Zustand. Beim d^1 -Zentrum Vanadium sind alle Orbitale mit z -Beitrag abgesenkt, da in dieser Raumrichtung nur ein einziger Ligand vorliegt. Das spintragende Orbital ist also xz oder yz . (Siehe aber die Anmerkung nach b.) (b) Wird am Kupferzentrum das x^2-y^2 -Orbital eingezeichnet, kann die Information über den Spinzustand durch $O(p_x)$ und $O(p_y)$ -Zustände weitergegeben werden, die aber beide orthogonal zum magnetischen Orbital des Vanadiums (d_{xz} oder d_{yz}) sind. Nach den Goodenough-Kanamori-Regeln ist also ferromagnetische Kopplung zu erwarten. (Wird über das Kristallfeldmodell hinausgegangen und die Energie von d_{xz}/d_{yz} durch die π -Wechselwirkung mit dem Oxo-Liganden an Vanadium als so weit erhöht betrachtet, dass d_{xy} das magnetische Orbital wird, bleibt das Ergebnis dasselbe. Eine weitere Differenzierung kann eingebaut werden, wenn außer 90° hiervon abweichende Bindungswinkel an den beiden μ -Hydroxo-O-Atomen zugelassen werden.)
- 2 (a) Sie sollten zu dem Ergebnis kommen, dass Cyano-Liganden gute σ -Donoren, als Anionen aber schlechte π -Akzeptoren sind. Beim Neutralligand CO, noch mehr beim Kation NO^+ , ist die Basizität verringert und die Acidität erhöht. Im MO-Schema werden die Donor- und Akzeptor-Orbitale in gleicher Richtung immer stabiler, so dass sich bei CN^- das HOMO, bei NO^+ aber das LUMO energetisch auf gleicher Höhe mit den Grenzorbitalen des Metalls befindet. (b) Für den Cyano-Ligand ist also die Hinbindung entscheidend, für einen Nitrosyl-Ligand die Rückbindung. Im $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_2]^{2-}$ ist die Oxidationsstufe des Metalls ± 0 , die Lewis-Acidität also gering, was für die Bindung von Cyano-Liganden ungünstig ist. In $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ dagegen sind die Cyano-Liganden fest am Lewis-sauren Eisen(II) gebunden, während ein Metallzentrum mit dieser recht hohen Oxidationsstufe keine ordentliche Rückbindung mehr hinbekommt – schlecht für Nitrosyl-Liganden.
- 3 (a) Rhodium(II) ist ein d^7 -Zentrum, das in dem für ein $4d$ -Zentralmetall üblichen low-spin-Fall 1 ungepaartes Elektron aufweist, und zwar in dem auf das zweite Metallatom weisende z^2 -Orbital – es kann also eine Einfachbindung aufgebaut werden. Ausgehend von unserer Diskussion der Metall-Metall-Vierfachbindung kann man sich die Sache auch so erklären: Für den Aufbau der Metall-Metall-Bindung stehen folgende Orbitale zur Verfügung: ein σ , zwei π , ein δ , ein δ^* , zwei π^* , ein σ^* . Mit $2 \times 7 = 14$ Elektronen besetzt ergibt sich eine $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^* \sigma^0$ -Konfiguration, entsprechend einer Bindungsordnung von $\frac{1}{2}(6 - 8) = 1$. (b) Os1 hat die Oxidationsstufe 0 und ist daher ein d^8 -Zentrum. Zusammen mit 4 CO-Liganden ergeben sich 16 Elektronen, es werden also durch zwei Os-Os-Bindungen 18 Elektronen erreicht. Os2 und Os3 haben wegen der beiden Hydrido-Liganden die Oxidationsstufe +I. mit jeweils 3 CO- und zwei halben Hydrido-Liganden ergibt sich $d^7 + 8e = 15e$. Es fehlen also drei Os-Os-Bindungen an jedem der beiden unteren Os-Atome zur Edelgasschale.

