

# Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2014

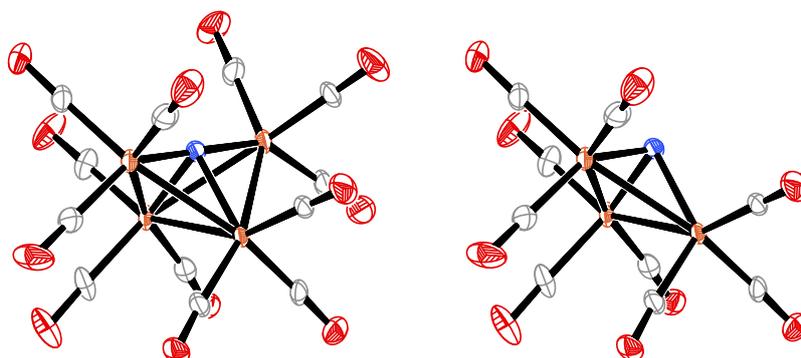
7. Februar 2014, 10:15–11:45 Uhr

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

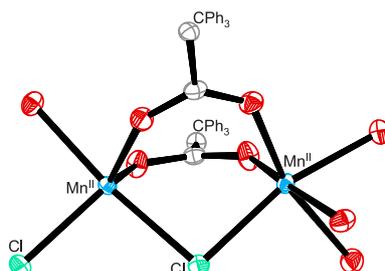
\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

**100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten**

- 1** In *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12847–12854, wird das Komplexanion  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{N}]^-$  (**1**) beschrieben. Die Strukturanalyse des annähernd  $C_{2v}$ -symmetrischen Ions ist im linken Bild gezeigt, so ähnlich sieht außerdem das analoge Ion  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}]^{2-}$  (**2**) aus:



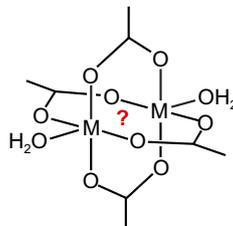
- (a)** Überprüfen Sie, ob die 18e-Regel für **1** und **2** gilt. **[8 P.]** **(b)** Nun wird (auf dem Papier) die rechte obere  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Ecke aus **1** entfernt. Übrig bleibt der rechts dargestellte,  $C_{3v}$ -symmetrische  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}]^n$ -Cluster (**3**). Für welche Zahl  $n$  wäre die 18e-Regel erfüllt? **[8 P.]** **(c)** Zum Schluss noch das Ganze für ein  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{P}]^n$  mit gleichem Aufbau wie **3**, das es im Einklang mit der 18e-Regel wirklich gibt – und zwar für welches  $n$ ? **[4 P.]** **(d)** Durch welches  $\text{Co}(\text{CO})_m$ -Fragment gleicher Bindigkeit ließe sich das Phosphoratom in **c** ersetzen, um welchen homoleptischen Carbonylcobaltcluster zu erhalten? **[4 P.]** – Rechnen Sie jeweils kurz vor.
- 2** In *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 409, 458–464, wird der zweikernige Mangan(II)-Komplex  $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCPh}_3)_2(2\text{-methoxyethanol})_3]$  beschrieben. Die ORTEP-Darstellung zeigt das Gerüst des Komplexes (alle terminalen O-Atome gehören zu Methoxyethanol).
- (a)** Erwarten Sie die einzelnen Manganzentren im high- oder low-spin-Zustand? **[6 P.]** **(b)** Erwarten Sie keine, antiferromagnetische oder ferromagnetische Kopplung der beiden Zentren? Skizzieren Sie eventuelle Austauschpfade. **[8 P.]** **(c)** Bestimmen Sie nach den üblichen Regeln die Elektronenzahlen der beiden Zentren. Es zeigt sich, dass keines der beiden die 18e-Regel erfüllt. Was bedeutet das? **[6 P.]** **(d)** Stellen Sie sich vor, Sie fügen einer Lösung des Komplexes eine reichliche Menge Cyanid zu. Welches Mangan-Produkt erwarten Sie? (Spinzustand, Struktur, eventuelle Verzerrung, IUPAC-Name). **[8 P.]** Begründen Sie jeweils kurz.



- 3 Alvarez und Cirera haben in *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3078–3087, herausgestellt, dass es für jede d-Elektronenkonfiguration in Abhängigkeit vom Koordinationspolyeder erlaubte und nicht-erlaubte Spinzustände gibt. Zeichnen Sie in jedes der acht freien Tabellenfelder die sich aus dem Kristallfeldmodell ergebende Aufspaltung der d-Orbitale ein. Füllen Sie dann sechs Elektronen so ein, dass jeweils der Gesamtspin 0, 1 und 2 erhalten wird. Markieren Sie dann, welche Spin/Polyeder-Kombination erlaubt ist und welche nicht. Begründen Sie mit einem Stichwort. [24 P.] Der Fall *OC-6* mit  $S = 0$ , also low-spin- $d^6$ , ist als Beispiel vorgegeben.

$S$	$T-4$	$SP-4$	$OC-6$
2			
1			
0			<div style="text-align: center;"> <p>ja, für großes <math>10 Dq</math></p> </div>

- 4 Chrom(II)- und Rhodium(II)-acetat-Monohydrat haben die skizzierte Struktur. **(a)** Leiten Sie aus dem Kristallfeldmodell die Aufspaltung der d-Orbitale des Metalls ab. [6 P.] **(b)** Aufgrund welcher Metallatomorbital-Wechselwirkung(en) sind welche und wieviele M-M-Bindungen ( $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -Bindungen) denkbar? [6 P.] **(c)** Welche dieser Bindungen werden für Chrom(II), welche für Rhodium(II) erhalten? Entscheiden Sie hierfür, ob und warum Sie vom high-spin- oder low-spin-Zustand der einzelnen Zentralmetalle ausgehen. [8 P.] **(d)** Welche M-M-Bindungsordnung ergibt sich dann jeweils? [4 P.]



Viel Erfolg!