

2. Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie II, WS 2014

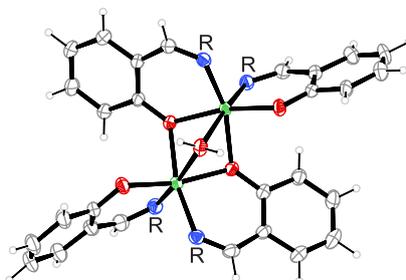
25. April 2014, 11:15–12:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

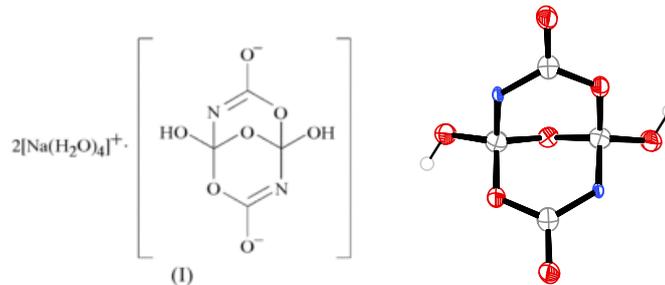
- In *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1820–1824, schlagen die Autoren eine Neubewertung der Bindungssituation im $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ -Ion vor. Experimentelle Daten für das Kaliumsalz: Fe–N 1.63, Fe–C 1.77, C–O 1.15, N–O 1.23 Å; C–Fe–C 99, C–Fe–N 119, Fe–N–O 177°; CO/NO-Valenzschwingungsbereich: 1980, 1861, 1641 cm^{-1} . **(a)** Benennen Sie das Anion nach den IUPAC-Regeln. **[4 P.]** **(b)** Welche Bindungsmodi des Nitrosyl-Liganden kennen Sie und wie kann man sie zuordnen? **[6 P.]** **(c)** Welcher Modus liegt beim $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ -Ion vor? Geben Sie auch die spektroskopische Oxidationsstufe des Eisenatoms an. **[8 P.]** **(d)** Welche der Banden im CO/NO-Bereich ist der N–O-Valenzschwingung zuzuordnen? Achten Sie darauf, dass Ihre Zuordnung zu den Strukturdaten passt. **[6 P.]** **(e)** Jetzt zur Neubewertung: Die Autoren schlagen vor, von einem ${}^3\text{NO}^-$ -Liganden auszugehen, der keine σ -Hinbindung betätigt, und der mit seinen beiden ungepaarten Spins zwei unpolare π -Bindungen mit den zwei ungepaarten Spins eines d^8 -Eisen(0)-Zentrums bildet. Nehmen Sie kurz Stellung. **[6 P.]**
- Die Verbindung $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ist aus flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel isolierbar (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1161–1166). Das Salz ist paramagnetisch aufgrund isolierter Manganzentren mit $S = 5/2$ -Spin. **(a)** Benennen Sie das Salz. **[4 P.]** **(b)** Skizzieren Sie ein Orbitalschema nur mit den fünf spintragenden Orbitalen: gruppieren Sie diese nach ihrer Energie und zeichnen Sie die maßgeblichen Metall- und Ligandorbitalbeiträge zu den einzelnen MOs. **[8 P.]** **(c)** Die Stabilität der Komplexeinheit ist sehr gering (daher die Synthese aus NH_3 , fl), die des analogen Nickel(II)-Komplexes, der auch in wässriger Lösung entsteht, ist viel größer. Warum? **[6 P.]**
- In *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 416, ist gerade eine Arbeit im Druck, in der ein zweikerniger, elektroneutraler Nickelkomplex beschrieben wird, in dem vier Schiffbase-Monoanionen als Chelatliganden (R = Alkyl) und ein μ -Aqua-Ligand an Nickel koordinieren. Zur Synthese wurden stöchiometrische Mengen Nickelsalz, Salicylimin und eine Hilfsbase in wässrig-methanolischer Lösung umgesetzt. Im Kristall betragen Ni–O-Abstände und Ni–O–Ni-Winkel 2.33 Å und 80° für den Aqua-Liganden und 2.07 Å und 93° für die Phenolatbrücken.



- (a)** Bestimmen Sie die d-Elektronenkonfiguration der Nickelatome, die Art der Feldaufspaltung und die Lage der magnetischen Orbitale. **[6 P.]** **(b)** Welche Spinkopplungspfade sehen Sie und welche Art der magnetischen Kopplung erwarten Sie entlang der einzelnen Pfade und insgesamt? **[8 P.]** **(c)** Errechnen Sie Gesamtelektronenzahl am Nickelzentrum, vergleichen Sie mit der 18-e-Regel und interpretieren Sie das Ergebnis.

[6 P.] (d) Skizzieren Sie die Formel des Produktes, das Sie erwarten, wenn Sie bei der Synthese das Nickelsalz durch sein Palladium-Homologes ersetzen. Geben Sie auch die Elektronenkonfiguration und die Struktur an. [8 P.]

- 4 Zur Röntgenmethode: In *Acta Cryst. C* **2007**, 63, m193, wurde das Natriumsalz eines neuartigen C_2 -symmetrischen Dianions publiziert. Formel und ORTEP-Bild des Anions wurden wie gezeigt angegeben. Die größte Restelektronendichte ($0.96 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) liegt ca. 1 Å von den mit O^- bezeichneten Atomen entfernt, die nächstgrößeren sind vernachlässigbar klein. – Die Publikation wurde 2008 zurückgezogen.



(a) Worauf deutet bei einer Röntgenstrukturanalyse ein untypisch kleines Schwingungsellipsoid hin? Worauf ein untypisch großes? [6 P.] (b) Schauen Sie nun die Abbildung kritisch an und machen Sie einen Vorschlag, um welche (altbekannte) Verbindung es sich handeln könnte. Begründen Sie Ihre Schlussfolgerungen. [12 P.] (c) Warum können bei einer Röntgenstrukturanalyse die Lagen der H-Atome nur ungenau bestimmt werden? Könnte man das Problem durch deren Austausch gegen Deuterium lösen? [6 P.]

Viel Erfolg!