

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2015

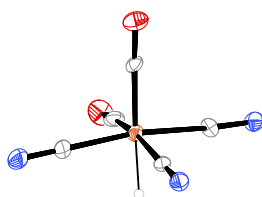
30. Januar 2015, 10:15–11:45 Uhr

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

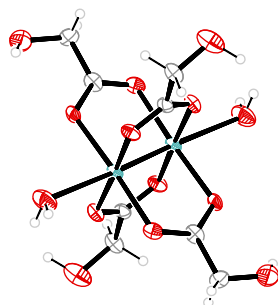
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 In *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4462, wird das Komplexanion $[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{CO})_2\text{H}]^{2-}$ vorgestellt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt einen C_s -symmetrischen Komplex. Im C-N/O-Valenzschwingungsbereich treten folgende IR-Banden (in cm^{-1}) auf: 2098(w), 2086(w), 1992(s) und 1935(s).



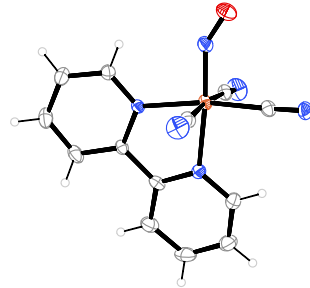
- (a) Benennen Sie den Komplex und geben Sie die Oxidationsstufe sowie den zu erwartenden Spinzustand des Eisenatoms an. [6 P.] (b) Ordnen Sie die Valenzschwingungen den Liganden zu. Ist die beobachtete Zahl der Schwingungen zu erwarten? (Das sollte in diesem übersichtlichen Fall ohne Charaktertafel gehen; Sie brauchen keine Kopplung zwischen Cyanid- und Carbonyl-Schwingungen anzunehmen. Skizzieren Sie einfach mit Pfeilen die IR-aktiven Schwingungen oder beschreiben Sie sie mit Worten.) [8 P.] (c) Die Autoren beklagen, sie hätten das H-Atom bei der Strukturanalyse nicht lokalisieren können. Woran könnte das gelegen haben? [4 P.] (d) Warum sind CO, CN^- und H^- Starkfeldliganden? (Bitte für jeden der drei Liganden in Stichworten, aber individuell beantworten.) [6 P.]
- 2 In *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, 5, 527, wird ein elektroneutraler dinuklearer Molybdänkomplex beschrieben, in dem vier Glycolato-Liganden (Hydroxyacetat) die Mo_2 -Einheit überbrücken ($\text{Mo}-\text{Mo}$ 2.103, $\text{Mo}-\text{O}_{\text{glyc}}$ 2.121, $\text{Mo}-\text{O}_{\text{aq}}$ 2.583 Å). Zwei Aqualiganden binden terminal (Abbildung). Ähnliche Charakteristika weist ein in *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9908, beschriebener, ebenfalls elektroneutraler Rutheniumkomplex auf ($\text{Ru}-\text{Ru}$ 2.298), bei dem die vier Carboxylatfunktionen von einem Benzoesäurederivat stammen und anstelle der Aqualiganden Pyridinliganden gebunden sind; $\text{Ru}-\text{N}$ (2.413 Å) ist auch hier deutlich größer als $\text{Ru}-\text{O}$ (2.064 Å).



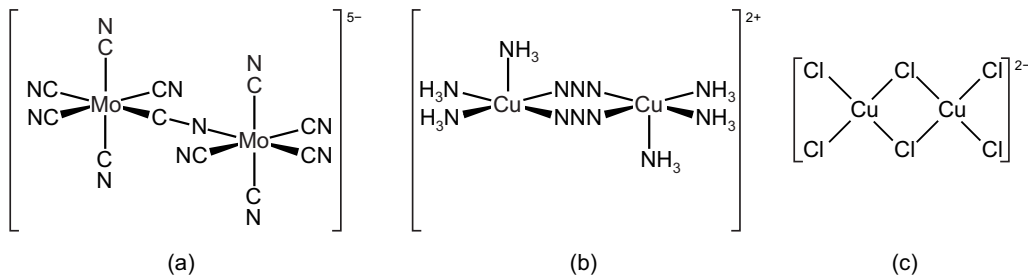
- (a) Bestimmen Sie Zahl der Valenzelektronen an den Mo-Zentren und ermitteln Sie mit Hilfe des Kristallfeldmodells die Lage der besetzten d-Orbitale (Mo-Mo-Achse als z); beachten Sie dabei den recht großen $\text{Mo}-\text{O}_{\text{aq}}$ -Abstand. [8 P.] (b) Geben Sie an, welche Einzelbeiträge zur Mo-Mo-Bindung zusammenkommen und geben Sie die Mo-Mo-

Bindungsordnung an. [6 P.] (c, d) Wiederholen Sie nun a und b für den Ru-Komplex. [8+6 P.]

- 3 Eine in der Vorschau von *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015** (DOI: 10.1002/ejic.201403145) angekündigte Verbindung $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{NO})(\text{phen})]$ (**1**) ist eng mit dem bekannten Natriumnitroprussid, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ (**2**), verwandt. Es sind lediglich zwei Cyanidoliganden durch Phenanthrolin ersetzt, und es wurde um ein Elektron reduziert (Fe–N 1.721, N–O 1.168 Å; Fe–N–O 147.9°).



- (a) Bestimmen Sie für die Ausgangsverbindung **2** den Wert für n in der Enemark-Feltham-Notation dieses Anions, $\{\text{FeNO}\}^n$. [2 P.] (b) Welche Bindungsform für den Nitrosylliganden und welchen Spinzustand des Zentralatoms erwarten Sie für dieses n angesichts der übrigen Liganden in **2**? [4 P.] (c) Beschreiben Sie die einzelnen Orbitalbeiträge zur Eisen-Nitrosyl-Bindung in **2**. [6 P.] (d) Welches n liegt in **1** vor? [2 P.] (e) Welche Bindungsform des Nitrosylliganden erwarten Sie nun? [4 P.] (D. h. wohin sollte sich das zusätzliche Elektron bewegt haben?) (f) Geben Sie die formale und die physikalische Oxidationsstufe des Zentralmetalls in **1** an. [2 P.] (g) Was würden Sie erwarten, wenn **2** reduziert würde, und zwar um zwei Elektronen? (Gesucht sind zwei mögliche Reaktionen: eine für Nitrosylkomplexe typische Reaktion und eine weitere, allgemein verbreitete Reaktion koordinativ gesättigter Komplexe.) [4 P.]
- 4 Die Formeln zeigen drei Lehrbuchbeispiele für die Wirkung von Superaustausch. Alle Metall-Ligand-Bindungswinkel seien 90 oder 180°; NNN ist das Azid-Ion, N_3^- .



- (a) Legen Sie für Formel a mit Hilfe des Kristallfeldmodells die magnetischen Orbitale fest und prüfen Sie, ob ein antiferromagnetischer Austauschpfad besteht, oder ob nur orthogonale Pfade vorliegen. Skizzieren Sie die Orbitale für einen dieser Pfade. Entscheiden Sie, welche Art der Spinkopplung vorliegt. [8 P.] (b) Dasselbe für Formel b. [8 P.] (c) Dasselbe für Formel c. [8 P.]

Viel Erfolg!