

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

26. März 2015, 10:15–11:45 Uhr

### Stichworte zur Lösung

- (a)** 2,2'-Bipyridin-bromido-tricarbonyl-mangan(I),  $4+2+6+6=18$ , Skizze mit facialen COs. **(b)** Hinbindung mit CO- $\sigma$ -HOMO und zwei Rückbindungen von low-spin- $d^6$ -Mn(xy, xz, yz) in passende CO- $\pi^*$ . **(c)** In  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  baut  $\text{Mn}^{-1}$  stärkere Rückbindungen auf als das weniger elektronenreiche  $\text{Mn}^1$  in **1**; diese erniedrigen die C-O-Bindungsordnung, so dass **1** die höhere Anregungsenergie aufweist. **(d)** Aus demselben Grund sind Rückbindungen von einem  $\text{Mn}^{\text{II}}$  noch schwächer. Da die Rückbindungen für einen Carbonylkomplex essentiell sind, könnte man durch Oxidation wohl wirklich CO abspalten. **(e)**  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})]$ ,  $7+8+3=18$ . Zählt man 3e für NO, so ist dies gleichbedeutend mit  $\text{NO}^+$  als Ligand. Die Reihenfolge der Argumente wäre also besser: Wenn NO als  $\text{NO}^+$  bindet, dann ergibt sich für die Zusammensetzung  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})]$  ein 18e-Komplex; Enemark-Feltham-Notation:  $\{\text{MnNO}\}^8$ . Wenn Sie das Ganze für ein  $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]$ ,  $\{\text{Mn}(\text{NO})_3\}^{10}$  ableiten, ist es auch ok (nur vom Mononitrosyl ist die Struktur bekannt).
- (a)** Octachloridoditechnetat(III). **(b, c)**  $\text{Tc}^{\text{III}} = d^4 = xy^1, xz^1, yz^1, (z^2)^1$ , MOs in  $\text{Tc}_2$  mit z als Achse:  $\sigma(z^2)^2$ , dann  $\pi(xz)^2$  und  $\pi(yz)^2$ , dann  $\delta(xy)^2$ ; Bindungsordnung 4. **(d)** Die  $\delta$ -Bindung bildet sich nur bei ekliptischer Konformation. **(e, f)** Im Trianion kommt  $\delta^*(xy)^1$  hinzu; damit im  $\delta(xy)^2$ - $\delta^*(xy)^1$ -Grenzorbitalebenebereich die  $\delta$ -Bindungsordnung  $\frac{1}{2}$  erhalten bleibt, ist auch das Trianion ekliptisch; BO = 3.5. **(g)**  $\delta$ -Bindungen sind wegen der kleinen Überlappung nicht viel wert, die Besetzung von  $\delta^*$  destabilisiert dementsprechend auch nicht sonderlich. Wenn also auch die Bindungsordnung sinkt, so ist im Trianion die Überlappung bei jeder einzelnen Bindung besser, da durch die Reduktion alle Orbitale dilatieren.
- (a)** Das  $d^{10}$ -Ion  $\text{Cu}^1$  ist unverzerrt trigonal-planar durch Cyanid koordiniert.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ist durch das en-Derivat koordiniert, mit dem die typische Jahn-Teller-verzerrte Umgebung eines  $d^9$ -Ions gebildet wird. **(b)** Paramagnetismus durch das  $d^9$ -Zentrum. **(c)** Das magnetische Orbital,  $x^2-y^2$  bei z als Cu-Cu-Achse, richtet seine vier Lappen auf die Chelat-N-Atome aus. **(d)** Es gibt zwei Möglichkeiten: Der Austausch zwischen koordiniertem und freiem Amin ist auf der NMR-Zeitskala bei den gewählten Bedingungen entweder langsam oder schnell. Ist er langsam, erzeugen nur die Liganden am paramagnetischen Zentralmetall keine Signale. Das unkoordinierte en-Derivat aber zeigt (verbreiterte) Signale, die eine Tieffeldverschiebung aufweisen, die proportional zum magnetischen Moment des Komplexes ist (und sich zu dessen Messung eignet: der Evans-Effekt). Ist der Ligandaustausch dagegen schnell, verschwinden alle Signale im Untergrundrauschen – bei Kupfer(II)-Komplexen oft der häufigere Fall.
- (a)**  $hs-d^5$ - $\text{Mn}^{\text{II}}$  führt zu regulär tetraedrischer Koordination ( $e^2, t_2^3$ ), **(b)**  $hs-d^6$ - $\text{Fe}^{\text{II}}$  ergibt ein JT-verzerrtes Tetraeder, **(c)**  $hs-d^7$ - $\text{Co}^{\text{II}}$  ist wieder regulär tetraedrisch ( $e^4, t_2^3$ ), **(d)**  $d^9$ - $\text{Cu}^{\text{II}}$  wieder JT-verzerrt, **(e)**  $d^4$ - $\text{Mo}^{\text{II}}$  bildet als 4d-Element mit seinen d-Elektronen Mo-Mo-Vierfachbindungen in einem  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ , **(f)**  $ls-d^8$ - $\text{Pd}^{\text{II}}$  ist der quadratisch-planare low-spin- $d^8$ -Sonderfall bei ausreichender Feldaufspaltung, von der bei einem 4d-Element auch bei Schwachfeldliganden ausgegangen werden kann.