

# Klausur zur Vorlesung Koordinationschemie II, WS 2017

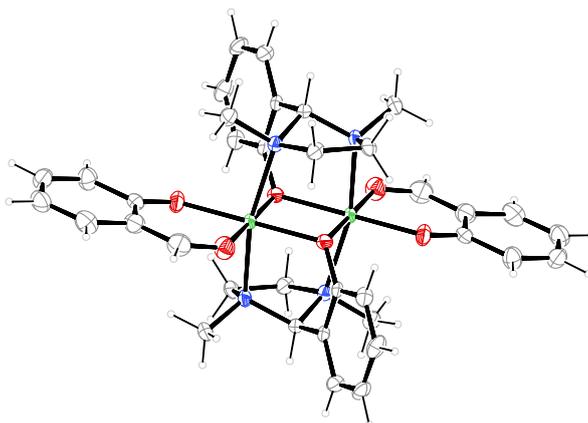
10. Februar 2017, 11:15–12:45 Uhr

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

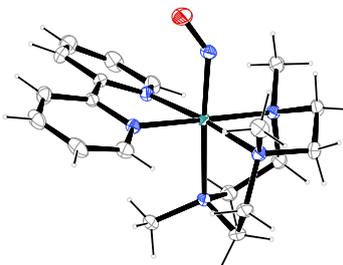
\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 In *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11707–11715, wird ein zweikerniger, zentrosymmetrischer, elektroneutraler Nickel(II)-Komplex beschrieben (Abbildung). Als Brückenliganden treten zwei phenolatsubstituierte Diamin-Einheiten auf. Die Besonderheit: die Ni-O-Ni-Winkel sind nahe bei  $90^\circ$ ; die Kopplungskonstante ist mit  $J = 22.8 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. **(a)** Leiten Sie aus dem Kristallfeldmodell die Lage der magnetischen Orbitale an einem der Nickelatome ab. [8 P.] **(b)** Welche Art der Spinkopplung liegt vor und wie lässt sie sich verstehen? [8 P.] **(c)** Könnte eine Ni–Ni-Bindung in Betracht gezogen werden? [4 P.] **(d)** Sind bindende Cr–Cr-Wechselwirkungen denkbar, wenn die beiden  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Atome durch  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Atome ersetzt werden? [6 P.] Begründen Sie jeweils kurz Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.



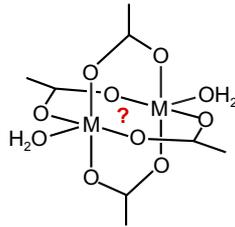
- 2 In *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7808–7810, wird ein  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Mestrien})(\text{NO})]^{3+}$  (**1**) reduziert und als  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Mestrien})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$  (**2**, bpy = 2,2'-Bipyridyl, Mestrien = Pentamethyl-diethylentriamin) isoliert. Der Ru-N-O-Winkel in **2** beträgt  $141.6^\circ$  (Abbildung), während im Edukt ein lineares Ru-N-O-Fragment vorliegt. **(a)** Bestimmen Sie für **1** und **2** den Parameter  $n$  in der Enemark-Feltham-Notation  $\{\text{RuNO}\}^n$  [8 P.] **(b)** Beschreiben Sie die Ru–NO-Bindungssituation in **1** und **2**. [16 P.]



- 3 Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  ist aus flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel isolierbar (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1161–1166). Das Salz ist paramagnetisch aufgrund isolierter Eisenzentren mit  $S = 2$ . **(a)** Benennen Sie das Salz. [2 P.] **(b)** Skizzieren Sie ein Orbitalschema nur mit den fünf metallständigen 3d-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  $\text{NH}_3$ ), die der analogen Nickel(II)- und Zink-Komplexe, die auch in wässriger Lösung entstehen, ist deutlich größer. Warum? **[8 P.] (d)** Bei Zugabe von Cyanid zur Nickel(II)-Lösung entstehen Cyanidokomplexe  $[\text{Ni}(\text{CN})_n]^{2-n}$ . Welche Werte für  $n$  erwarten Sie? **[8 P.]**

- 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 wie viele 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!**