

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2017

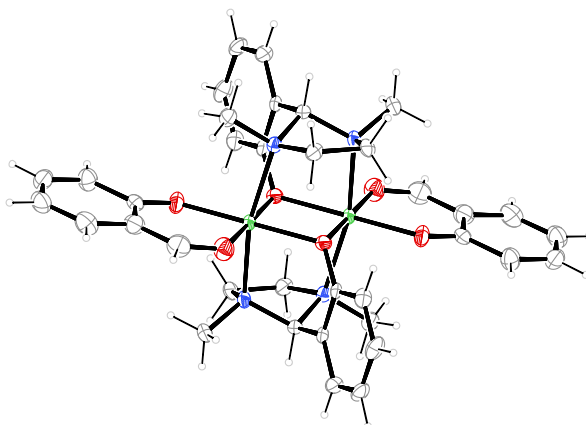
10. Februar 2017, 11:15–12:45 Uhr

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

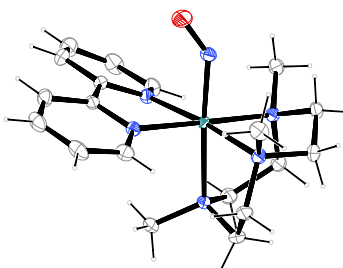
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

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° ; 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 Ni^{II} -Atome durch Cr^{III} -Atome ersetzt werden? **[6 P.]** Begründen Sie jeweils kurz Ihre Antworten, auch bei den folgenden Aufgaben.



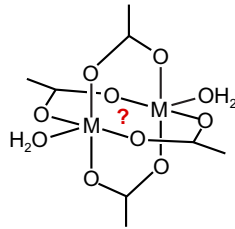
- 2 In *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7808–7810, wird ein $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Mestrien})(\text{NO})]^{3+}$ (**1**) reduziert und als $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Mestrien})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ (**2**, bpy = 2,2'-Bipyridyl, Mestrien = Penta-methyl-diethylentriamin) isoliert. Der Ru-N-O-Winkel in **2** beträgt 141.6° (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 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 (σ -, π -, δ -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!