

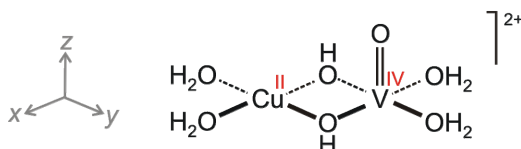
Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2005

21. März 2005, 10:00–11:00 Uhr

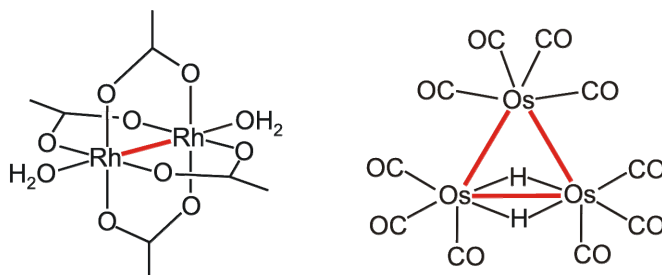
Name	Vorname	Matr.-Nr.	Punkte	Note
------	---------	-----------	--------	------

80 Punkte, Klausur bestanden mit 40 Punkten.

- 1 Die Formel zeigt den zu erwartenden Aufbau eines Zweikernkomplexes aus einem Diaquakupfer(II)- und einem Diaqua-oxo-vanadium(IV)-Fragment, die durch zwei Hydroxo-Liganden miteinander verbrückt sind. **(a)** Leiten Sie aus dem Kristallfeldmodell die energetische Abfolge der d-Orbitale der beiden Metallzentren ab und bestimmen Sie die Bezeichnung der magnetischen Orbitale (verwenden Sie das eingezeichnete Koordinatensystem für die Festlegung der Raumrichtungen). **[9 Punkte]** **(b)** Begründen Sie kurz mit Hilfe einer Orbitalskizze, welche Art der Spinkopplung Sie zwischen den beiden Metallzentren erwarten. **[6 P.]**



- 2 In den Lehrbüchern werden die isosteren Liganden CN^- , CO und NO^+ oft als σ -Basen und π -Säuren betrachtet („Donor-Akzeptor-Liganden“, „Hin- und Rückbindung“). **(a)** Vergleichen Sie σ -Basizität und π -Acidität der drei Liganden miteinander; benutzen Sie am Besten ein qualitatives MO-Schema, das die Energien der maßgeblichen Orbitale zusammen mit den Grenzorbitalen des Zentralmetalls darstellt. **[8 P.]** **(b)** Verwenden Sie das σ/π -Konzept, um das unterschiedliche Verhalten von Cyano-Liganden zu erklären: In $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_2]^{2-}$ ist die Fe-CN-Bindung nur wenig stabil, die Cyano-Liganden werden leicht abgespalten; aus dem „Nitroprussid“-Ion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ lässt sich dagegen NO leicht abspalten, während die Cyano-Liganden so fest gebunden sind, dass Nitroprusside nicht toxisch sind. **[7 P.]**
- 3 **(a)** Rhodium(II)-acetat-Monohydrat liegt im Kristall dimer vor. Die Formel zeigt den Molekülbau. Wie groß ist die Bindungsordnung der rot eingezeichneten Metall-Metall-Wechselwirkung? **[4 P.]** **(b)** $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$ ist eines der vielen mehrkernigen Osmiumcarbonyle. Zeichnen Sie anstelle der rot markierten Metall-Metall-Wechselwirkung die jeweils zu erwartende Bindungsordnung ein. **[6 P.]**



Gruppennummern im PSE: Cu 11, Fe 8, Os 8, Rh 9, V 5

bis hier 40 Punkte, beachten Sie den 2. Teil der Klausur weiter hinten! – Viel Erfolg!

Lorenz-Teil:

1. Metallorganische σ -Komplexe

Sind Alkyl-Komplexe von HG- und NG-Elementen vergleichbar stabil?

[1] thermodynamisch:

[1] kinetisch (mit Begründung):

2. 2e-Donoren als π -Liganden

[1] Zeises Salz: Formel und Struktur:

[3] Zeichnen Sie das MO-Schema von C_2H_4 und dessen σ -Donor- und π -Akzeptor-Bindung mit ÜM:

3. π -Alkin-Komplexe von ÜM

[2] Nennen Sie die beiden Ligandenfunktionen von C_2R_2 (mit e-Zahl)

[2] Fügen Sie geeignete ÜM in die Formeln ein:

$[Cp \square (CPh)_2]_2$ bzw. $[(CO)_3 \square (CPh)_2]_2$

[1] Nennen Sie einen zu C_2H_2 isoelektronischen Liganden:

4. 3e-Donoren als π -Liganden

[2] Nennen Sie die beiden wichtigsten Vertreter dieser Systeme:

[1] Zeichnen Sie die Struktur von $Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$

[2] Wie würden Sie $Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$ herstellen (mit RG)?

5. 4e-Donoren als π -Liganden

[2] Nennen Sie die beiden wichtigsten Vertreter dieser Systeme:

[2] Gibt es $C_6H_6Fe(C_5H_6)$ und $C_5H_5CoC_5H_6$?

ja/nein ja/nein

[2] Was entsteht aus $Fe_2(CO)_9$ und $C_4H_4Cl_2$ (mit RG und Struktur des Produktes)?

6. 5e-Donoren als π -Liganden

[1] Was ist ein Metallocen?

[2] Mit welchem 3d-Element *beginnt* bzw. *endet* die Metallocen-Reihe?

[1] Was ist das sog. „Uranocen“?

[1] Welche „Melkschemel“-Komplexe kennen Sie?

7. Mechanismen in der Homogenen Katalyse

[3] Nennen Sie die 3 wichtigsten mechanistischen Schritte:

[1] Welche treten bei der „Oxo-Synthese“ auf?

[1] Nennen Sie einen Katalysator für die Oxo-Synthese:

8. Ziegler-Natta-Katalyse

[1] Welche PPE-Typen unterscheidet man:

[1] Auf welchem Komplexotyp beruhen die neueren Katalysatoren?

[1] Ist der „trans-Effekt“ oder „cisoider Platzwechsel“ wichtig?

9. Hydrierung von Alkenen nach Wilkinson

[2] Formel und Struktur des Katalysators:

10. Wacker-Verfahren

[3] Formulieren Sie die 3 Grundgleichungen für diesen zyklischen Katalyseprozess:

Viel Erfolg!