

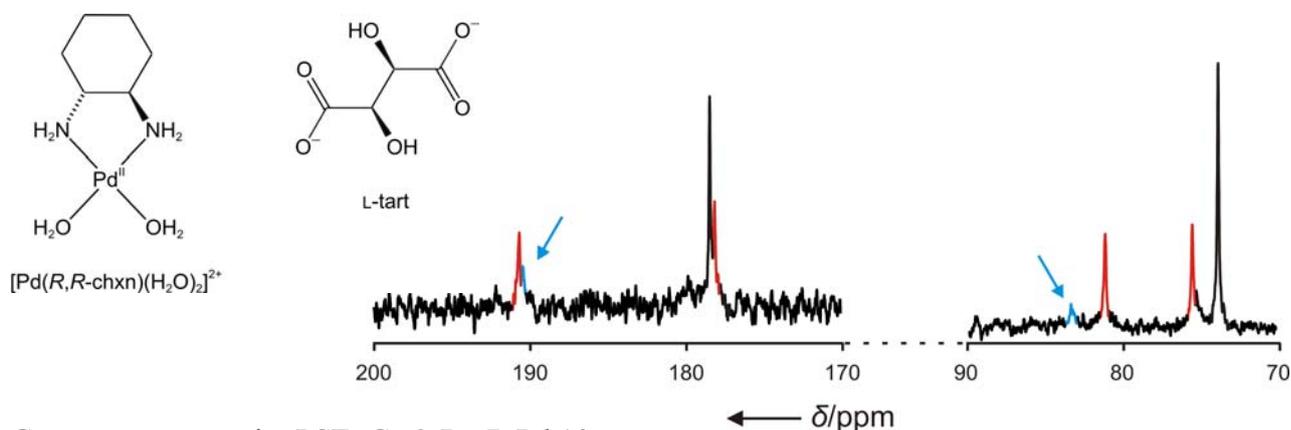
Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2006

10. Februar 2006, 11:00–12:00 Uhr

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

80 Punkte, Klausur bestanden mit 40 Punkten

- (a)** In einer kürzlich erschienenen Arbeit (*Science* **2005**, 310, 844–847) sammeln Power *et al.* Belege für eine Cr-Cr-Fünffachbindung in einem zweikernigen Cr_2^{I} -Komplex. Zerlegen Sie eine solche Bindung im Sinne symmetrieerlaubter Atomorbital-Wechselwirkungen und geben Sie jeweils die lokale Symmetrie der MOs an (σ , π , δ) [5 P.] **(b)** Welche dieser Wechselwirkungen trägt im Chrom(II)-acetat nicht zur Bindungsordnung vier bei? Benutzen Sie bei Ihrer Begründung das Kristallfeldmodell [5 P.]
- In der Literatur wird nicht nur bei Nitridokomplexen wie $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]^-$, sondern auch bei Oxokomplexen oft eine Metall-Ligand-Dreifachbindung formuliert – während bei Hauptgruppenelement-Verbindungen der Anteil kovalenter π -Wechselwirkung in Formeln wie $\text{Cl}_3\text{P}^{\text{V}}=\text{O}$ oder $\text{F}_5\text{I}^{\text{VII}}=\text{O}$ durch eine Doppelbindung angedeutet wird. Ein geläufiges Beispiel ist das $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}$ -Fragment von Oxorhenium(v)-Komplexen (Beispiele: quadratisch-pyramidales $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ oder oktaedrisches $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_5]^{2-}$), bei dem meist ohne weiteren Kommentar eine Re-O-Dreifachbindung eingezeichnet wird. Identifizieren Sie die beteiligten Orbitale, indem Sie davon ausgehen, dass die d-Orbitale des Rhenium(v)-Zentrums in der Re-O-Bindungsrichtung (als z-Achse) destabilisiert sind. Entscheiden Sie dann, ob die $\text{Re}\equiv\text{O}$ -Formulierung vertretbar ist oder ob die Formulierung einer $\text{Re}=\text{O}$ -Doppelbindung nicht eher gerechtfertigt wäre. [10 P.]
- Das abgebildete ^{13}C -NMR-Spektrum wurde nach der Umsetzung äquimolarer Mengen des in der Formel gezeigten Palladium(II)-Komplexes (in der Bauformel Ladung weggelassen), L-Tartrat und NaOH in Wasser aufgenommen (schwarz: Tartrat, rot: Komplex 1, blau und blaue Pfeile: Komplex 2). **(a)** Ordnen Sie die Signale des freien Tartrats den C-Atomen zu. [2 P.] **(b)** Leiten Sie aus den Signalen von Komplex 1 dessen Aufbau her und ordnen Sie die Signale den C-Atomen zu. [6 P.] **(c)** Tun Sie dasselbe für Komplex 2. [4 P.] **(d)** Nennen Sie den systematischen Namen des in der Formel dargestellten Edukt-Palladiumkomplexes und begründen Sie kurz dessen quadratisch-planaren Aufbau. [8 P.]



Gruppennummern im PSE: Cr 6, Re 7, Pd 10.

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

Abschlussklausur Anorganische Chemie 7 (Lorenz-Teil)

1. Über Katalysatoren

- [2] Nennen Sie den *kleinsten* bzw. *effektivsten* Katalysator:
- [1] Kurze, mehr „philosophische“ Definition eines Katalysators:
- [2] Was kann ein Katalysator *nicht* ändern?

2. Zum trans-Einfluss:

- [2] Wie entsteht gezielt *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$?
- [2] Entsteht das *cis*- o. *trans*-Produkt, wenn $[(\text{CO})_5\text{MnBr}]$ mit PPh_3 reagiert?

3. Reaktionsmechanismen

- [2] Was ändert sich bei der *oxidativen Addition*?
- [2] Wie verläuft die sog. *CO-Insertion* in $\text{M}-\text{CH}_3$ -Bindungen?
- [2] Zeichnen Sie den Übergangszustand für die β -Addition

4. Zur Isomerisierung von Alkenen

- [2] Welche Bindungssysteme mit $\ddot{\text{M}}$ werden durchlaufen?
- [1] Nennen Sie einen Isomerisierungs-Katalysator:
- [1] In was lässt sich Allylalkohol isomerisieren?

5. Was entsteht nach dem nucleophilen Angriff von

- [2] LiPh auf $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$?
- [2] $\text{HB}(\text{OMe})_3^-$ auf $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$?

6. Cyclooligomerisierung ($n = 2$ oder 3) von Butadien (nach Wilke)

- [2] Welche Hauptprodukte entstehen?
- [2] Welche Bindungssituation spielt eine Rolle?
- [1] Was bedeutet „nacktes Nickel“?

7. Organische Synthese

- [2] Welche Substanzen werden zur Synthese 2-substituierter Pyridine nach *Bönnemann* benötigt?
- [2] Was entsteht aus Norbornen in der *Pauson-Khand*-Reaktion?

8. Wacker-Prozess

- [3] Welche 3 Grundgleichungen spielen eine Rolle?
- [3] Welche „Alkohol-Stufen“ werden beim Einsatz von C_2H_4 durchlaufen?

9. Alken-Metathese

- [1] Was entsteht aus Propen?
- [1] Welche Forscher-Namen sind damit verbunden?

Viel Erfolg!