

Klausur zur Vorlesung **Koordinationschemie II**, WS 2016

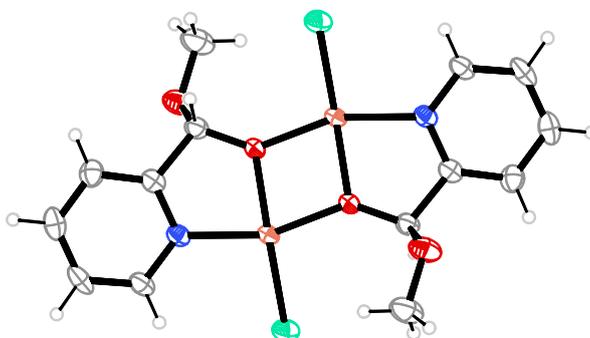
5. Februar 2016, 10:15–11:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

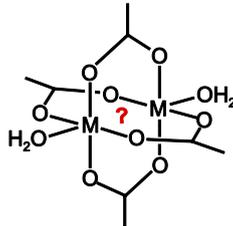
100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1** Aus einer geeigneten Vorstufe entsteht unter N_2 -Atmosphäre der Rhodiumkomplex $[RhCl(N_2)(PR_3)_2]$ mit trans-ständigen Phosphanliganden PR_3 und endständig – also CO-artig – gebundenem Distickstoff-Ligand. Bei der Umsetzung mit CO entsteht ein $[Rh(CO)Cl(PR_3)_2]$. **(a)** Skizzieren und benennen Sie beide Komplexe und prüfen Sie, ob die 18-e-Regel erfüllt ist; wenn nicht, kommentieren Sie dies. [6 P.] **(b)** Skizzieren und beschreiben Sie die einzelnen Orbitalwechselwirkungen, die zur Rh-CO-Bindung beitragen. [6 P.] **(c)** Vergleichen Sie nun die einzelnen Beiträge der Rh-CO- mit den Komponenten der Rh- N_2 -Wechselwirkung (so dass klar wird, warum CO den N_2 -Liganden verdrängt). [6 P.] **(d)** Ersetzen Sie nun CO/ N_2 durch einen Nitrosylliganden. Welcher Formel hat der Nitrosylkomplex, wenn er isoelektronisch mit den beiden anderen Spezies sein soll? Welchen Wert hat n dann in der Enemark-Feltham-Notation $\{RhNO\}^n$? [6 P.] **(e)** Die „geeignete Vorstufe“ war $[\{RhCl(PR_3)_2\}_2]$. Machen Sie einen Strukturvorschlag. [6 P.]
- 2** In *Acta Cryst., Sect. E*, **2015**, 71, m44–m45, wird ein binuklearer Kupferkomplex beschrieben. Die Abbildung zeigt den Aufbau des nahezu planaren, C_i -symmetrischen Neutralkomplexes (O rot, N blau, Cl grün, Cu orange). Der Cu-O-Cu-Winkel beträgt 102° .

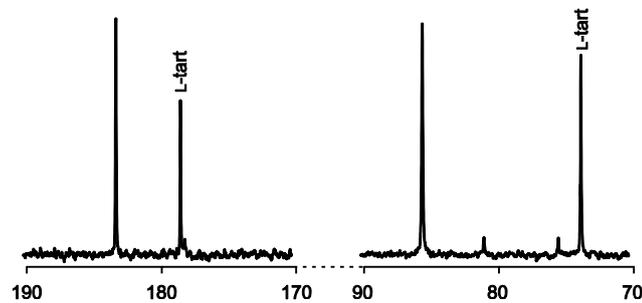


- (a)** Bestimmen Sie Oxidationsstufe und Elektronenkonfiguration der Kupferatome und skizzieren Sie die Aufspaltung der d-Orbitale. [6 P.] **(b)** Zeichnen Sie die Lage spintragender Orbitale ein. [4 P.] **(c)** Skizzieren Sie die maßgeblichen Orbitalwechselwirkungen, um anhand der Goodenough-Kanamori-Regeln die zu erwartenden Spinkopplungen zu ermitteln. Was würde sich am Ergebnis ändern, wenn der Cu-O-Cu-Winkel größer wäre, was, wenn er kleiner wäre? [8 P.] **(d)** Welche spezielle computerchemische Methode würden Sie wählen, um das Ausmaß der Spinkopplung zu errechnen? [4 P.] **(e)** Darf man erwarten, dieselbe Struktur zum einen mit Nickel(II), zum anderen mit Palladium(II) zu erhalten? [6 P.]

- 3 Molybdän(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 wieviele M–M-Bindungen (σ -, π -, δ -Bindungen) denkbar? [6 P.] (c) Welche dieser Bindungen werden für Molybdän(II), welche für Rhodium(II) erhalten? [8 P.] (d) Welche M–M-Bindungsordnung ergibt sich dann jeweils? [4 P.]



- 4 L-Weinsäure (L-H₂tart) ist (2*R*,3*R*)-2,3-Dihydroxybutan-1,4-disäure. Nach Reaktion von L-Weinsäure mit der äquimolaren Menge [Pd(en)(OH)₂] (en = 1,2-Diaminoethan) sowie der doppelten Menge NaOH wird in D₂O als Lösungsmittel das abgebildete ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erhalten.



- (a) Identifizieren Sie die Haupt-Pd/tart-Spezies und skizzieren Sie deren Aufbau. [8 P.] (b) Welches ¹H-NMR-Spektrum erwarten Sie für die Reaktionsmischung? [4 P.] (c) Ist der gesuchte Palladium(II)-Komplex auf der NMR-Zeitskala in Bezug auf den Ligandaustausch inert oder labil? Welches Spektrum würden Sie erhalten, wenn der zu Ihrer Antwort alternative Fall realisiert wäre? [6 P.]

Begründen Sie jeweils kurz Ihre Antworten.

Viel Erfolg!