

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

10. Februar 2006, 11:00–12:00 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Es können 5 symmetrieerlaubte Wechselwirkungen zwischen d-Orbitalen identifiziert werden: 1 σ -Bindung mit den z^2 -Orbitalen, 2 π -Bindungen mit den xz - und yz -Orbitalen und zwei δ -Bindungen mit den xy - und x^2-y^2 -Orbitalen (z als Cr-Cr-Achse). (b) Das Kristallfeldmodell ergibt für Chrom(II)-acetat eine Stabilisierung der Orbitale mit z -Beitrag. Das x^2-y^2 -Orbital bleibt daher unbesetzt, die entsprechende δ -Bindung kommt nicht zustande.
- 2 Die folgenden drei Wechselwirkungen zwischen Rhenium(V)-d- und Oxoligand-Orbitalen sind symmetrieerlaubt (z entlang der Re-O-Achse): z^2 mit p_z (+ s) mit lokaler σ -Symmetrie, sowie xz mit p_x und yz mit p_y mit lokaler π -Symmetrie. Die Rhenium-d-Orbitale xy und x^2-y^2 führen zu nichtbindenden Wechselwirkungen mit den Sauerstofforbitalen. Da die beiden π -Bindungen gleichwertig sind, kann der kovalente Beitrag im Re-O-Fragment durch eine Dreifachbindung formuliert werden.

Bei der Aufgabe wurden überraschend viele Fehler nach folgendem Schema gemacht: Rhenium(V) wurde korrekt als d^2 -Zentrum erkannt. Die Oxidationsstufe +v am Rhenium hat zur Voraussetzung, das Sauerstoffatom als Oxo-Ligand, also O^{-II} , zu behandeln, womit es dann 8 Valenzelektronen besitzt. Diese benutzt es nun dazu, im Sinne der oben identifizierten symmetrieerlaubten Wechselwirkungen drei koordinative Bindungen aufzubauen, für die vollständig besetzte Orbitale am Ligand und leere Orbitale am Metall benötigt werden. Trotz der Formulierung als Re^V wurde nun oft Sauerstoff mit nur 6 Elektronen hingeschrieben und untersucht, ob die ungepaarten Sauerstoff-Elektronen ungepaarte Elektronen am Metall vorfinden. Wer so oder teilweise so argumentiert hat, möge sich das Konzept der koordinativen (dativen) Bindung noch einmal anschauen.

- 3 (a) Das Carboxylat-C erscheint bei tieferem Feld. (b) L-Tartrat- C_2 -Achse aufgehoben, jeweils 1 Carboxylat-C- und 1 Hydroxy-C-Signal sind CIS-behaftet und damit palladiumbindend (siehe Formel).

(c) C_2 -Achse bleibt erhalten, alle C-Signale CIS-behaftet, also 2 Pd pro Tartrat.

(d) Der Stickstoffligand heißt (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (gebräuchlich auch Cyclohexylendiamin oder 1,2-Diaminocyclohexan). Im Alltag wäre also o.k.: Diaqua-(*R,R*)-cyclohexan-1,2-diamin-palladium(II). Ein IUPAC-Freund würde noch erwähnen, dass der Stickstoffligand auch wirklich über die Stickstoffatome bindet (...- κN -palladium), außerdem die cis-Situation am Metall durch den (*SP*-4-2)-Stereodeskriptor ausführlicher würdigen und durch weitere Klammern klarmachen, wo der Stickstoffligand anfängt und wo er aufhört: (*SP*-4-2)-Diaqua-[(*R,R*)-cyclohexan-1,2-diamin- $\kappa^2 N,N'$]palladium(II). Die Frage der quadratisch-planaren Koordination wird in den Vorlesungsskripten ausführlich behandelt.

