

Klausur zur Vorlesung Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle, WS 2009/10

4. Februar 2010, 12:00–13:00 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a) Die Reaktion von Rhodium(III)-chlorid-Hydrat mit einem Überschuss an 1.5-Cyclooctadien (cod) in Ethanol als Lösungsmittel (3 h Rückflussbedingungen, Zusatz von wässriger Soda) ergibt einen zweikernigen Komplex mit cod-Liganden. Welche Verbindung liegt vor? Geben Sie einen Strukturvorschlag an (Geometrie um das Zentralatom?). Welcher Elektronenzählregel wird die Zusammensetzung der Verbindung gerecht? Haben Sie eine Idee, wie der dieser Synthese zugrunde liegende Redoxprozess erklärt werden kann: formulieren Sie eine Reaktionsgleichung. [15 P.]
- (b) Geben Sie jeweils eine Zahl für n in den nachfolgenden Organometallkomplexen an. In Klammern ist – wo erforderlich – die Gerüstgeometrie des Komplexes angegeben. $[\text{Fe}_4(\text{CO})_n]^{2-}$ (Tetraeder), $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_n]^-$, $[\text{Ru}_n(\text{CO})_8]^{2-}$, $[\text{Co}_n(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{M}_2(\text{CO})_n]^{2-}$ (M = Cr, Mo, W). [10 P.]
- 2 (a) Aus der Literatur ist bekannt, dass die Reaktion von Dinatrium-decacarbonyldimolybdat(-I) mit Nickeltetraacarbonyl (im Molverhältnis 1:3) in guten Ausbeuten das heteronukleare Metallcluster-Anion $[\text{Ni}_3\text{Mo}_2(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ergibt. Die Röntgenkristallstrukturanalyse ergab für das Anion ein trigonal-bipyramidales M_5 -Grundgerüst. Überprüfen Sie, ob die Zusammensetzung dieses Clusters der 18e-Regel entspricht. [10 P.]
- (b) Analysieren Sie die Gerüststruktur der Metallcluster $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$, $[\text{Ru}_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-SEt})\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Ru}_5\text{N}(\text{CO})_{14}]^-$ mit Hilfe der 18e-Regel und der Wade'schen Regeln. Ergibt sich bei Anwendung dieser Regeln jeweils eine Übereinstimmung in den Vorhersagen zur Struktur? [15 P.]
- 3 (a) Überprüfen Sie welcher Regel (18e- oder 16e-Regel) die folgenden Organometallkomplexe gerecht werden: $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_6]$, *trans*- $[\text{RhCl}(\text{coe})(\text{PBU}^t_2\text{H})_2]$, $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2]$, $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. [10 P.]
- (b) Zu welcher organischen Verbindung steht der Komplex $[\text{Mn}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_5]$ in isolobaler Beziehung und was erwarten Sie, wenn die Verbindung in einem Lösungsmittel einer Photobestrahlung ausgesetzt wird? Diskutieren Sie, über welche mögliche Zwischenstufe (VE-Zahl?) diese Reaktion verläuft. [10 P.]
- 4 (a) Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie jeweils, wenn Hexacarbonylmolybdän(0) bzw. Decacarbonyldimangan(0) längere Zeit in Dicyclopentadien am Rückfluss erhitzt wird? Geben Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen dazu an. Wie reagiert die so gebildete Molybdänverbindung in geeigneten organischen Lösungsmitteln mit Alkalimetall bzw. mit Sulfurylchlorid (Reaktionsgleichungen!)? [20 P.]
- (b) Zu welcher organischen Verbindung steht der Komplex $[\{\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2]$ in isolobaler Beziehung? Erklären Sie kurz (aber hinreichend!), warum. [10 P.]