

2. Klausur zur Vorlesung Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle, WS 2012/13

9. April 2013, 11:00–12:00 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

1 (a) Nennen Sie die wichtigsten fünf Kriterien, die erfüllt sein sollten, um zur Aussage zu kommen, dass Fragmente von Organometallkomplexen mit Fragmenten organischer Moleküle in Isolobalbeziehung stehen. [10 P.] (b) Welche Formelzusammensetzung erwarten Sie für die homoleptischen Metallcarbonyle des Mangans bzw. des Cobalts unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Ethan als stabiles Molekül existiert? Begründen Sie ihre Antworten mit Hilfe isolobaler Beziehungen. [10 P.] (c) Welche strukturelle Besonderheit tritt in diesem Zusammenhang im Hinblick auf die Molekülstruktur des Cobaltcarbonyls auf, und welche spektroskopischen Indizien gibt es dafür? (Sie hatten schon früher kennengelernt, dass hierbei im Festkörper eine Spezies mit C_{2v} -Symmetrie vorliegt, während sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dieser und einer Spezies mit D_{3d} -Symmetrie einstellt.) [5 P.]

- Zwei Fragmente sind zueinander als isolobal anzusehen, wenn: Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt, sowie die Elektronenbesetzung (Anzahl der Elektronen) in den Grenzorbitalen (HOMO-LUMO-Bereich) ähnlich sind.

• Dimangandecacarbonyl: $[Mn_2(CO)_{10}]$

Dicobaltoctacarbonyl: $[Co_2(CO)_8]$

Unter Annahme einer Metall-Metall-Bindung entsprechen diese Zusammensetzungen der 18e-Regel. Zum anderen liegen die Metall-Ligand-Fragmente d^7-ML_5 bzw. d^9-ML_4 (17VE) vor, die in isolobaler Beziehung zum organischen Fragment CH_3 (7VE) stehen.

- Das zweikernige Cobaltcarbonyl steht im Hinblick auf seine Molekülstruktur im Festkörper nicht in „strenger“ Isolobalbeziehung, da zwei Carbonylliganden verbrückend vorliegen: $[Co_2(\mu-CO)_2(CO)_6]$ (C_{2v} -Symmetrie). Die zweite Form des Lösungsgleichgewichts enthält nur terminale CO-Liganden $[(CO)_4Co-Co(CO)_4]$ (D_{3d} -Symmetrie) und entspricht somit streng dem Isolobalkonzept.
- Der spektroskopische Nachweis kann z.B. über die IR-Spektroskopie erbracht werden: während terminale CO-Gruppen ihre Schwingungsbanden oberhalb von ca. 1850 cm^{-1} zeigen, liegen die Banden für verbrückende CO-Liganden deutlich unterhalb dieses Wertes.

2 (a) Überprüfen Sie, unter welcher Annahme die Zusammensetzung des Komplexes $[\{\text{Rhcp}(\text{CO})\}_2]$ der 18e-Regel entspricht. **[5 P.] (b)** Mit welcher isolobalen Beziehung kann die evtl. getroffene Aussage aus der vorherigen Teilaufgabe in Beziehung gebracht werden, und zu welchem organischen Molekül ist dieser Organometall-Komplex somit isolobal? **[5 P.] (c)** Ist zu erwarten, dass die Verbindung Carbene bzw. dem Methylen isolobale Metall-Ligand-Fragmente (M-L) addieren wird (Begründung)? Wenn ja, dann nennen Sie neben dem Additionsprodukt mit Methylen zwei weitere Beispiele mit M-L-Fragmenten dafür. **[5 P.] (d)** Erwarten Sie außerdem, dass sich auch ein Hauptgruppenelement an Stelle der M-L-Fragmente an das Dimetallgerüst addieren lässt? Wenn ja, dann geben Sie ein Beispiel dafür an. **[5 P.]**

- Die Anwendung der neutralen ($\{9 + 5 + 2\} \times 2$) oder ionischen ($\{8 + 6 + 2\} \times 2$) Zählweise ergibt in jedem Fall 32 VE. Unter der Annahme einer Rh-Rh-Doppelbindung befolgt der Komplex die 18e-Regel.

- Der Komplex entspricht somit einem metallorganischen Ethen-Molekül. Es gilt somit die isolobale Beziehung zwischen einem Fragment $d^8\text{-ML}_4$ (16VE) und dem CH_2 -Fragment (6VE).

- Der Komplex sollte somit Carbene bzw. dem Carben isolobale M-L-Fragmente addieren, da sich Carbene (vgl. organische Chemie) leicht an C-C-Doppelbindungen addieren lassen.

- Speziell wurde an diesem Komplex gezeigt, dass sich neben dem Methylen (Produkt ist hier $[\text{Rh}_2\text{cp}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_2]$) auch die Fragmente $d^6\text{-ML}_5$ oder $d^{10}\text{-ML}_2$ (16e-Regel!) glatt addieren lassen und somit heteronukleare Trimetallcluster entstehen: $[\text{Rh}_2\text{cp}_2\{\mu\text{-Mo}(\text{CO})_5\}(\text{CO})_2]$ oder $[\text{Rh}_2\text{cp}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{CO})_2]$.

- Da S dem CH_2 isolobal ist, sollte sich auch die Verbindung $[\text{Rh}_2\text{cp}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_2]$ präparieren lassen.

3 (a) Wie viele Valenzelektronen weisen die folgenden Organometallkomplexe auf? $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (coe = *cis*-Cycloocten), $[\text{Rhcp}(\text{CO})_2]$, $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$, $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]^-$, $[\text{CoMe}(\eta^5\text{-cp})(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$. Skizzieren Sie jeweils die Molekülgestalt der Verbindungen. **[18 P.] (b)** Unter welcher Annahme entspricht der Komplex $[\{\text{Mocp}(\text{CO})_2\}_2]$ der 18e-Regel und zu welchem organischen Molekül ist dieser Komplex isolobal? **[5 P.] (c)** Die Verbindung reagiert glatt mit elementarem Iod, wobei die Molekülstruktur des Produktes über Kristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Welches Produkt erwarten Sie für diese Reaktion, und wie würden Sie diese Reaktion klassifizieren? Unter welcher Annahme genügt die errechnete Valenzelektronenzahl für das Produkt der 18e-Regel? **[7 P.]**

- $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$: pro Zentralatom 16 VE, deswegen auch nicht monomer, da sonst nur 14 VE, somit Dimerisierung.
 - $[\text{Rhcp}(\text{CO})_2]$: 18 VE (obwohl hier Rh^I keine 16e-Regel!).
 - $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$: 16 VE, (d^8 -Sonderfall, 16e-Regel).
 - $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]^-$: 48 VE (unter Annahme von drei Fe-Fe-Bindungen der 18e-Regel entsprechend).
 - $[\text{CoMe}(\eta^5\text{-cp})(\text{PPh}_3)_2]^+$: 18 VE
 - $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$: 18 VE.
- Die Anwendung der neutralen ($\{6 + 5 + 4\} \times 2$) oder ionischen ($\{5 + 6 + 4\} \times 2$) Zählweise ergibt in jedem Fall 30 VE. Unter der Annahme einer Mo-Mo-Dreifachbindung befolgt der Komplex die 18e-Regel.
- Der Komplex entspricht somit einem metallorganischen Ethin-Molekül. Es gilt somit die isolobale Beziehung zwischen einem Fragment $d^5\text{-ML}_5$ (15VE) und dem CH-Fragment (5VE).
- Iod addiert glatt zu $[\text{Mo}_2\text{cp}_2(\text{I})_2(\text{CO})_4]$ (32 VE). Der Komplex sollte somit im Sinne der 18e-Regel noch eine Mo-Mo-Doppelbindung aufweisen.

Es handelt sich hier um eine Redoxreaktion, speziell um eine oxidative Addition (KZ wird erhöht, Oxidationsstufe am Mo erhöht).

4 (a) Es wurden die Molekülstrukturen von zwei Metallclustern der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ über Kristallstrukturanalyse aufgeklärt: ein rotes Isomer $[\text{Ir}_6(\mu_3\text{-CO})_4(\text{CO})_{12}]$, sowie ein schwarzes Isomer $[\text{Ir}_6(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{12}]$. Analysieren Sie, ob die Cluster jeweils der 18e-Regel entsprechen. **[5 P.] (b)** Versuchen Sie unter Zuhilfenahme der Wade'schen Regeln eine Strukturvorhersage für die Metallcluster $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$ und $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$ zu treffen. **[8 P.] (c)** Welche Valenzelektronenzahlen werden häufig für Tetrametallcluster gefunden? (drei Nennungen). Welche Gerüststrukturen ergeben sich dabei jeweils? Ordnen Sie in diesem Zusammenhang die Verbindung $[\text{Os}_4(\text{CO})_{16}]$ mit ein. **[7 P.] (d)** In welchem Zusammenhang stehen die Verbindung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PBu}'_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6]$ und der Metallcluster der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2\text{Ag}(\mu\text{-PBu}'_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)]$? Geben Sie die Valenzelektronenzahl für beide Verbindungen an. **[5 P.]**

- Beide Metallcluster weisen trotz des unterschiedlichen Bindungsmodus der Carbonylliganden jeweils 86 VE auf. Sie entsprechen aber mit 86 VE nicht der 18e-Regel (nur 84 VE erforderlich), hier sind die WADE-Regeln erfüllt.

- $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$ (98 VE) Verkappungsprinzip (WADE-Regeln):

$n = 6$ (Basispolyeder Oktaeder), $m = 1$:

$12(6+1) + 2(n+1) = 98$ VE (einfach verkappt).

- $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$ (110 VE) Verkappungsprinzip (WADE-Regeln):

$n = 6$ (Basispolyeder Oktaeder), $m = 2$:

$12(6+2) + 2(n+1) = 110$ VE (zweifach verkappt).

- Vierkerncluster: 60 VE (Tetraeder), 62 VE („butterfly“), 64 VE (Viereck, streng genommen kein Metallcluster). Dem letzten Fall entspricht die Verbindung $[\text{Os}_4(\text{CO})_{16}]$ ($32 + 32 = 64$ VE).

- $[\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PBu}'_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6]$: 34 VE (mit Fe-Fe-Bindung)

- $[\text{Fe}_2\text{Ag}(\mu\text{-PBu}'_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)]$: 46 VE (wegen Ag-Fragment: hier gilt nicht die 18e-Regel).

- Da der Hydridoligand gegen ein d^{10} -ML-Fragment ersetzt wurde, gilt die Isolobalbeziehung zwischen H und einem $\text{M}(\text{PPh}_3)$ -Fragment ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$).