

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

29. Januar 2013, 12:00–13:00 Uhr

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

Stichpunkte zu den Lösungen

- 1 (a) Pentacarbonylisen(0) reagiert mit Dicyclopentadien für mehrere Stunden unter Rückflussbedingungen unter Bildung eines Cyclopentadienylcarbonyl-Komplexes. Welche Zusammensetzung erwarten Sie für das Produkt und um welchen Reaktionstyp handelt es sich hierbei? Zu welchem organischen Molekül steht das Reaktionsprodukt in isolobaler Beziehung? Begründen Sie jeweils ihre Entscheidungen. [15 P.] (b) Wird das Produkt aus der vorher genannten Reaktion unter Photobestrahlung in Toluol in der Siedehitze weiterbehandelt, bildet sich ein tetraedrischer Vierkerncluster, der entsprechend der 18e-Regel die für diese Strukturen übliche Valenzelektronenzahl (VE) aufweist. Geben Sie die Zusammensetzung und die VE-Zahl der Verbindung an. Leiten Sie außerdem ab, zu welchen anorganischen Molekülen und zu welcher organischen Gerüststruktur diese Verbindung in isolobaler Beziehung steht. Im Verlauf dieser Reaktion wird eine sehr reaktive Zwischenstufe diskutiert. Um welche Spezies handelt es sich und zu welcher organischen Verbindung ist diese isolobal? [15 P.]

- a) Dicyclopentadien wird zum Monomer aufgespalten („gekrackt“), Monomer reagiert in einer Redoxreaktion (H^+ vom cpH wird reduziert zu Wasserstoff) mit dem Carbonyl (Fe^0 zu Fe^I), zudem CO-Freisetzung, $[Fe_2cp_2(CO)_4]$ entsteht. $Fecp(CO)_2$ -Fragment ist isolobal zu Methyl, insgesamt das Molekül zu Ethan.
- b) 60-VE-Cluster ist $[Fe_4cp_4(CO)_4]$, das $Fecp(CO)$ -Fragment ist isolobal zum CH-Fragment, Moleküle wären Tetraedran, P_4 oder As_4 als *anorganische* Moleküle dazu. Bei der reaktiven Zwischenstufe handelt es sich um „ $[Fe_2cp_2(CO)_2]$ “, isolobal zum Ethin.

2 (a) Erklären Sie die folgende, häufig in metallorganischen Mehrkernkomplexen vorkommende Formelsymbolik: μ_3 -CO (κ -C), μ_4 -NR (κ -N), μ_2 -PR₂, μ_3 -H, η^5 -C₅Me₅, μ_3 -Br. Geben Sie für jeden der Liganden an, wie diese jeweils in der VE-Zahl zu berücksichtigen sind: (i) ionische Zählweise und (ii) neutrale Zählweise. [18 P.] (b) Analysieren Sie die Gerüststruktur der Metallcluster $[\text{Fe}_5\text{N}(\text{CO})_{14}]^-$, $[\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$ und $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{NO})_2]$ mit Hilfe der 18e-Regel sowie der Regeln nach WADE (angewendet auf Metallclusterverbindungen). Welche Vorhersagen zur Molekülstruktur ergeben sich unter Anwendung dieser Regeln? [12 P.] (c) Ermitteln Sie den Wert für x in $[\text{Os}_x(\text{CO})_{18}]^{2-}$, wenn sich für den Cluster 86 VE errechnen. Zu welchem Boranation ($\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$) steht der Cluster in isolobaler Beziehung? [5 P.]

a)

μ_3 -CO: drei Metallatome verbrückend, hier stets 2e-Ligand (immer neutral)

μ_4 -NR: vier Metallatome verbrückend, 6e (ionisch), 4e (neutral)

μ_2 -PR₂: zwei Metallatome verbrückend, 4e (ionisch), 3e (neutral)

μ_3 -H: zwei Metallatome verbrückend, 2e (ionisch), 1e (neutral)

η^5 -C₅Me₅: über 5-C-Atome gebunden, 6e (ionisch), 5e (neutral)

μ_3 -Br: drei Metallatome verbrückend, 6e (ionisch), 5e (neutral).

b) $[\text{Fe}_5\text{N}(\text{CO})_{14}]^-$: 74 VE, nach WADE okay (quadrat. pyramidal, nido-Oktaeder), auch 18e mit 74 VE hier okay für diese geometrische Anordnung;

$[\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$: 87 VE, Ausnahme von allen Regeln, trotzdem Oktaeder.

$[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{NO})_2]$: 86 VE, Oktaeder passt für WADE, 18e-Regel würde 84 VE erfordern.

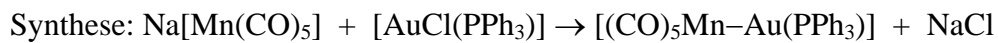
c) $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$: ist isolobal zum $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$

Der oktaedrische Cluster kann sich aus sechs Ecken von $\text{Os}(\text{CO})_3$ - Fragmenten gedacht werden. U.a. gilt, dass $\text{Os}(\text{CO})_3$ isolobal zu einem BH-Fragment ist (weil z.B. auch gilt: $\text{Os}(\text{CO})_4$ ist isolobal zu CH_2).

3 (a) Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie, wenn Natriumpentacarbonylmanganat(–I) in THF bei tiefen Temperaturen mit Phosphorsäure behandelt wird? Klassifizieren Sie diesen Reaktionstyp näher. [5 P.] **(b)** Überlegen Sie unter Zuhilfenahme einer geeigneten Isolobalbeziehung, ob es prinzipiell möglich ist, aus der *Startverbindung* einen heteronuklearen Zweikernkomplex des Goldes zu präparieren. Schlagen Sie einen Syntheseweg dafür vor und geben Sie die Formelzusammensetzung des Produktes an. Würde diese Zusammensetzung an beiden Zentralatomen jeweils der 18e-Regel entsprechen? Haben Sie eine Erklärung dafür, falls dies nicht der Fall sein sollte? [15 P.]



b) H ist isolobal zu einem Fragment $\text{Au}(\text{PPh}_3)$



18-VE-Fragment am Mn, aber nur 14e-Fragment am Au (14e-Regel für Münzmetallkomplexe).

4 (a) Analysieren Sie, inwiefern es sinnvoll ist, den heteronuclearen Metallcluster $[\text{W}_2\text{Rh}(\text{cp})_3(\text{CO})_5]$ als metallorganisches Cyclopropen („Trimetallacyclopropen“) aufzufassen (experimentell gefundene Bindungslängen: $\text{W1}-\text{W2}$, 2.650; $\text{W1}-\text{Rh}$, 2.856; $\text{W2}-\text{Rh}$, 2.806 Å). Wie errechnet sich für diesen Trimetallcluster die zu erwartende VE-Zahl („magische Zahl“)? [10 P.] **(b)** Die Kristallstrukturanalyse an der Verbindung $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$ ergab für das Molekül einen Dreikerncluster mit drei Metall-Metall-Bindungen. Was erwarten Sie im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung? [5 P.]

a) Der heteronukleare Metallcluster weist 46 VE auf, aufgrund der kurzen Bindung zwischen den beiden Wolframatomen kann von einer W-W-Doppelbindung ausgegangen werden, was wiederum die 48 VE im Sinne der 18e-Regel ergibt.

Zusammengesetzt kann man sich den Cluster aus $[\text{W}_2\text{cp}_2(\text{CO})_4]$ und einem Fragment „Rhcp(CO)“ denken (Addition eines CH_2 -Analogons an die W-W-Dreifachbindung von $[\text{W}_2\text{cp}_2(\text{CO})_4]$, isolobal zum Ethin).

b) Der Metallcluster $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$ weist 49 VE auf, er ist daher paramagnetisch.