Übungsaufgaben in Vorbereitung auf die Klausur zur Vorlesung "Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle" (WS 2014/15)
(Stichpunkte zu den Lösungen im Anschluss)

27.01.2015

2. Metallcluster 18e-Regel und Wade-Regeln

Aufgabe 1. Sagen Sie unter Verwendung der Wade-Regeln die Strukturen der Metallcluster [Os₇(CO)₂₁] und [Os₈(CO)₂₂]²⁻ voraus.

Aufgabe 2. Wie viele Valenzelektronen errechnen sich für die folgenden Verbindungen und welche Gerüstgeometrie erwarten Sie jeweils. Welche Regel erfüllen die Cluster mit Metallatomzahlen größer als 5 in den nachfolgend aufgeführten Beispielen?

- a) $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$
- b) $[Ru_4(H)_4(CO)_{12}]$
- c) [Os₅(CO)₁₆]
- d) [Os₄(CO)₁₆]
- e) $[Co_3(\mu_3-CR)(CO)_9]$
- f) $[Os_3(H)_2(\mu_3-PR)(CO)_9]$
- g) [Ru₆(H)(CO)₁₇B]
- h) $[Co_3(\eta^5-cp)_3(CO)_3]$
- i) $[Co_3Ni(\eta^5-cp)(CO)_9]$.

Hinweis: Prüfen Sie zunächst mit der 18e-Regel (vgl. auch Skript von Prof. Lorenz auf S. 14). Erhalten Sie keine passende "magic number", dann Wade-Regeln benutzen.

Aufgabe 3. Wie interpretieren Sie folgende Sachverhalte:

- a) Errechnen von weniger als 48 VE (z.B. 46, 44 oder 42) in Dreikernclustern, für die das Ergebnis der RKSA jeweils ein *geschlossenes* Metalldreieck ergab;
- b) Errechnen von 50 VE in Dreikernclustern, für die das Ergebnis der RKSA jeweils ein *geschlossenes* Metalldreieck ergab.
- c) An einen tetraedrischen M₄-Cluster wird ein Zweielektronenligand addiert. Wie verändert sich dabei die VE-Zahl bzw. die Gerüstgeometrie? Was passiert, wenn ein weiterer Zweielektronenligand addiert wird?

Aufgabe 4. Welcher Elektronenabzählregel genügt der Cluster [Os₆(CO)₁₈]²⁻?

Zeigen Sie weiterhin, dass der Metallcluster [Fe₅C(CO)₁₅] sowohl durch die 18e-Regel als auch die Wadeschen Regeln befriedigend erklärt werden kann. Von welchem Basispolyeder (nach Wade) leitet sich diese Struktur ab und wie ist sie zu bezeichnen? Interpretieren Sie in diesem Sinn auch den Fall für den Metallcluster der Zusammensetzung [Fe₄C(CO)₁₂H]⁻.

3. Reaktivität von Metallcarbonylkomplexen

Aufgabe 5. Was erwarten Sie, wenn Dicobaltoctacarbonyl mit Natrium in THF bzw. mit Chlor in Benzol umgesetzt wird? Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichungen und charakterisieren Sie den Reaktionstyp. Wie reagiert dieses Metallcarbonyl mit Wasserstoff bzw. mit Stickstoffmonoxid?

Aufgabe 6. Welche Produkte erwarten Sie in folgenden Reaktionen?

- a) [Fe₂cp₂(CO)₄] wird in einem Lösungsmittel einer Thermolyse (auf ca. 200 °C) unterworfen. Welche reaktive Zwischenstufe tritt sehr wahrscheinlich auf und zu welcher organischen Verbindung steht diese Spezies in isolobaler Beziehung?
- b) Eisenpentacarbonyl wird mit methanolischer Natronlauge (Molverhältnis 1:1) umgesetzt.
- c) Eisenpentacarbonyl reagiert mit dem Nitrit-Ion in wässrig-methanolischer Lösung.
- d) Eisenpentacarbonyl wird in einem Lösungsmittel mit Stickstoffmonoxid umgesetzt.
- e) Eisenpentacarbonyl reagiert mit Natrium in THF
- f) Das isolierte Produkt unter (e) reagiert mit einem Überschuss an Eisenpentacarbonyl.
- g) Dieisennonacarbonyl reagiert mit methanolischer Natronlauge (Molverhältnis 1:1).
- h) Dieisennonacarbonyl reagiert mit methanolischer Natronlauge (Molverhältnis 1:2).

4. Isolobalkonzept

Aufgabe 7. Zu welchen Molekülen der organischen Chemie stehen folgende Komplexverbindungen in isolobaler Beziehung?

 $[Fe_2cp_2(\mu-NO)_2], \quad [Mo_2cp_2(CO)_4], \quad [Mn_2(CO)_{10}], \quad [Fe(CO)_4(\eta^2-C_2H_4)], \quad [Ru_3(CO)_{12}], \\ [Ir_4(CO)_{12}], \quad [Re(Me)(CO)_5].$

Aufgabe 8. An den Komplex [Rh₂cp*₂(CO)₂] lässt sich Methylen als einfachstes Carben addieren. Was erwarten Sie, wenn dieser Komplex mit folgenden Reagenzien umgesetzt wird?

- a) Dieisennonacarbonyl in THF
- b) Molybdänhexacarbonyl in THF unter Photobestrahlung
- c) $[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PR_3)_2]$ in THF.

Welche isolobalen Beziehungen gelten hier? (Hinweis: praktisch gelingt hier in jedem Fall der Aufbau heteronuklearer Metallcluster.)

Aufgabe 9. Nennen Sie jeweils zwei Metall-Ligand-Fragmente (zunächst allgemein in der Form d^x-ML_n), die zu den organischen Fragmenten CH₃, CH₂ bzw. CH isolobal sind. Nennen Sie außerdem je ein *praktisches* Beispiel dafür (z.B. Fe(cp)NO o.ä.).

Aufgabe 10. Der Komplex $[Fe_2(\mu-PR_2)(\mu-CO)(CO)_6]^-$ lässt sich in guten Ausbeuten mit Essigsäure in einen neutralen Hydridokomplex überführen. Welche isolobale Beziehung könnte ausgenutzt werden, um heteronukleare Dreikerncluster aufzubauen? Geben Sie hier jeweils das Reaktionsprodukt an (ist auch praktisch realisierbar für die Münzmetalle).

Aufgabe 11. Was erwarten Sie, wenn unter geeigneten Bedingungen dem Metallcluster [Os₃(μ-H)₂(CO)₁₀] im Molverhältnis 1:1 das Metallfragment "Au(PPh₃)" angeboten wird? Welche Gerüstgeometrie erwarten Sie für das Produkt? Überprüfen Sie für diesen Fall durch Zusammenzählen der VE, ob die "magic number" (18e-Regel) für diese Geometrie zutrifft. Wo könnten die Ursachen dafür liegen, wenn es nicht "passt"?

Übungsaufgaben in Vorbereitung auf die Klausur zur Vorlesung "Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle" (WS 2014/15) (Stichpunkte zu den Lösungen)

27.01.2015

zu 1)

[Os7(CO)21]

Zusammenzählen der VE ergibt: $(8 \times 7) + (21 \times 2) = 98 \text{ VE}$.

Metallcluster mit M > 6 leiten sich häufig vom Basispolyeder Oktaeder ab; danach "riecht" es hier. Verkappungsprinzip anwenden:

Regel: 12(n + m) + 2(n + 1) VE.

n = 6 (Basis Oktaeder), m = 1 ergibt **98 VE**.

Es liegt also ein einfach verkappte (7. M über einer Dreiecksfläche) Oktaeder-

Struktur vor.

 $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$ (auch für $[Os_8(CO)_{23}]$ gültig)

Vielleicht klappt die Überlegung auch hier: Basispolyeder Oktaeder?

Regel: 12(n + m) + 2(n + 1) VE.

n = 6 (Basis Oktaeder), m = 2 ergibt **110 VE**.

Der Cluster besitzt auch **110 VE**, $(8 \times 8) + (22 \times 2) + 2 = 110$.

Es liegt also ein zweifach verkapptes Oktaeder vor.

Zu 2)

a) [Ru₆(CO)₁₈]²⁻

VE: $(6 \times 8) + (18 \times 2) + 2 = 86 \text{ VE}$

Die 18e-Regel sagt nur 84 VE voraus: (18 x 6) = 108, davon 24e für die 12 M-M abziehen ergibt. Diese Regel "passt" also nicht.

WADE: 12 n + 2(n+1) VE = 86 VE, das passt (*closo*-Oktaeder)

b) $[Ru_4(H)_4(CO)_{12}]$

VE: $(4 \times 8) + 4 + (12 \times 2) = 60$ VE (neutrale Zählweise)

Es passt die 18e-Regel: (4 x 18) = 72, davon (12e für die 6 M-M abziehen) ergibt 60

VE (geschlossener Tetraeder)

c) [Os₅(CO)₁₆]

VE: $(5 \times 8) + (16 \times 2) = 72 \text{ VE}.$

18e-Regel erfordert bei tbp-Struktur 72 VE (5 x 18) = 90, davon (9 x 2) für die 9 M-M abziehen ergibt 72 VE, passt also, Cluster hat tbp-Struktur (X-Ray).

Überlegung: Könnte beim bloßen Betrachten der Formel nach WADE eine *nido*-Struktur (vom Oktaeder abgeleitet) vorliegen?

Dazu Regel: 12(n-1) + 2(n+1) VE prüfen. Ergibt: 74 VE, passt also nicht für tbp, würde nur bei quadratisch-pyramidaler Struktur passen, da "passt" dann aber auch die 18e-Regel.

d) [Os₄(CO)₁₆]

VE: $(4 \times 8) + (16 \times 2) = 64$ VE.

18e-Regel: magic number 60 VE für Tetraeder passt nicht!

18e-Regel: magic number 62 VE für "butterfly"(eine M-M des Tetraeders geöffnet) passt nicht!

18e-Regel: magic number 64 VE für "Quadrat"(zwei M-M des Tetraeders geöffnet) passt jetzt. Kristallstrukturanalyse ergab quadratische Molekülstruktur. (WADE-Regeln helfen hier nicht.)

e) $[Co_3(\mu_3-CR)(CO)_9]$

VE: $(3 \times 9) + 3 + (9 \times 2) = 48$ VE (neutrale Zählweise)

18e-Regel: magic number 48 VE für geschlossenes Metalldreieck erfüllt.

f) $[Os_3(H_2)(\mu_3-PR)(CO)_9]$

VE: $(3 \times 8) + 2 + 4 + (9 \times 2) = 48$ VE (neutrale Zählweise)

18e-Regel: magic number 48 VE für geschlossenes Metalldreieck erfüllt.

g) $[Ru_6(H)(CO)_{17}B]$

VE: (6x 8) + 1 + 3 + (17 x 2) = 86 VE (neutrale Zählweise)

Oktaeder-Struktur, WADE-Regel erfüllt (86 VE), aber nicht 18e-Regel (84 VE).

h) $[Co_3(\eta^5-cp)_3(CO)_3]$

VE: $(3 \times 9) + (3 \times 5) + (3 \times 2) = 48$ VE (neutrale Zählweise)

18e-Regel: magic number 48 VE für geschlossenes Metalldreieck erfüllt.

i) $[Co_3Ni(\eta^5-cp)(CO)_9]$

VE: $(3 \times 9) + 10 + 5 + (9 \times 2) = 60$ VE (neutrale Zählweise)

18e-Regel: magic number 60 VE für Tetraeder erfüllt.

Aufgabe 3.

- a) Im Fall von den errechneten 46 VE einer gegebenen Zusammensetzung ist davon auszugehen, dass formal eine M=M vorliegt, im Fall von 44 VE zweimal M=M und schließlich dreimal M=M für 42 VE.
- b) Ein Metallcluster mit 50 VE, für den anhand der RKSA ein geschlossenes Metalldreieck nachgewiesen wurde, wird als sogenannter "elektronenreicher" Cluster

angesehen. Entsprechend der 18e-Regel sollten bei 50 VE nur zwei M-M-Bindungen vorliegen, also ein an einer M-M-Kante "geöffnetes" Metalldreieck vorliegen, somit nach IUPAC im strengen Sinne kein Cluster.

Zusammenfassend:

42, 44, 46 VE: "elektronenarm" (electron-poor)

48 VE "elektronenpräzise" (electron-precise)

50 VE "elektronenreich" (electron-rich)

Die M-M-Abstände sollten sich aber auf jeden Fall in Bereichen bewegen, die für M-Bindungen relevant sind, also im Bereich von 200 bis 330 pm.

c) Vgl. hierzu Aufg. 2d:

60 VE (geschlossener Tetraeder) – 62 VE ("butterfly") – 64 VE ("Quadrat", allgemein Viereck).

Aufgabe 4. [Os₆(CO)₁₈]²⁻

VE: $(6 \times 8) + (18 \times 2) + 2 = 86$ VE (neutrale Zählweise)

WADE-Regel passt, closo-Oktaeder.

[Fe₅C(CO)₁₅]

VE: $(5 \times 8) + 4 + (15 \times 2) = 74 \text{ VE (neutrale Zählweise)}$

Struktur ist "quadratisch pyramidal" (passt für WADE: nido-Oktaeder, aber bei dieser Struktur auch für 18e-Regel: (5 x 18) = 90 VE, davon abziehen: (8 x 2) für die 8 M-M-Bindungen = 74 VE.

 $[Fe_4C(CO)_{12}H]^-$

VE: $(4 \times 8) + 4 + (12 \times 2) + 1 = 62$ VE (neutrale Zählweise)

Struktur ist "butterfly" (passt für WADE: arachno-Oktaeder, aber bei dieser Struktur auch für 18e-Regel: (4 x 18) = 72 VE, davon abziehen: (5 x 2) für die 5 M-M-Bindungen = 62 VE.

3. Reaktivität von Metallcarbonylkomplexen

Aufgabe 5.

Mit Alkalimetall wird das Metallcarbonyl reduktiv gespalten. Die Spaltung ergibt sich deshalb, weil wieder eine Spezies mit geradzahliger VE-Zahl resultiert:

$$[\text{Co}_2(\text{CO})_8] \quad + \qquad 2 \text{ Na} \quad \rightarrow \qquad 2 \text{ Na}[\text{Co}^{\text{-I}}(\text{CO})_4] \text{ (18 VE)}.$$

Mit Halogen wird das Metallcarbonyl oxidativ gespalten:

$$[Co_2(CO)_8]$$
 + Cl_2 \rightarrow 2 $[Co^lCl(CO)_4]$ (18 VE).

Mit Wasserstoff wird das Metallcarbonyl oxidativ gespalten:

$$[Co_2(CO)_8]$$
 + H_2 \rightarrow 2 $[Co^1H(CO)_4]$ (18 VE).

(erster Schritt bei der Hydroformylierung, s. homogene Katalyse)

Beachten bei Reaktionen mit NO: Ligand zählt in unseren Fällen stets als 3e-Ligand:

$$[Co_2(CO)_8]$$
 + 2 NO \rightarrow 2 $[Co(CO)_3NO]$ (18 VE) + 2 CO oder:

$$[Fe(CO)_5]$$
 + 2 NO \rightarrow $[Fe(CO)_2(NO)_2]$ (18 VE) + 2 CO.

Aufgabe 6. Welche Produkte erwarten Sie in folgenden Reaktionen?

a) [Fe₂cp₂(CO)₄] wird in einem Lösungsmittel einer Thermolyse (auf ca. 200 °C) unterworfen. Beachten Sie, dass in der Regel in solchen Reaktionen ein CO-Verlust zu erwarten ist:

$$[Fe_2cp_2(CO)_4] \rightarrow [Fe_2cp_2(CO)_2] + 2 CO$$

formal Fe≡Fe, extrem reaktive Spezies.

Spezies reagiert weiter zum Cluster [Fe₄cp₄(CO)₄] (vgl. Skript Lorenz S. 30 oben).

Isolobal zu [(CO)cpFe \equiv Fecp(CO)] ist HC \equiv CH. Betrachten Sie dazu folgende Verschiebung: d 9 -ML $_3$ war isolobal zu CH, insofern fassen wir das Fragment Fecp(CO) (Fe 1 , d 7) als d 7 -ML $_4$ auf (cp = 3 L, CO = 1 L); vgl. dazu Skript IPL, S. 27 oben: Tabelle 3, vierte Zeile.

b) Eisenpentacarbonyl wird mit methanolischer Natronlauge (Molverhältnis 1:1) umgesetzt:

Basenreaktion des Metallcarbonyls, [FeH(CO)₄]⁻ resultiert. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. (Hinweis: OH⁻ greift als Nucleophil am Carbonyl-C eines CO-Liganden an, der wird zu CO₂ oxidiert, während H formal zu einem Hydridoliganden reduziert wird.

- c) Eisenpentacarbonyl reagiert mit dem Nitrit-Ion in wässrig-methanolischer Lösung: Die Reaktion weist Ähnlichkeiten zur vorherigen auf: es resultiert das Anion [Fe(CO)₃NO]⁻.
- d) Eisenpentacarbonyl wird in einem Lösungsmittel mit Stickstoffmonoxid umgesetzt.

$$[Fe(CO)_5]$$
 + 2 NO \rightarrow $[Fe(CO)_2(NO)_2]$ (18 VE) + 2 CO (s.o.).

e) Eisenpentacarbonyl reagiert mit Natrium in THF

Bei 100% Umsatz sollte Molverhältnis 1 Fe zu 2 Na sein, da sonst Problem mit der 18e-Regel: Na₂[Fe(CO)₄] entsteht.

f) Das isolierte Produkt unter (e) reagiert mit einem Überschuss an Eisenpentacarbonyl:

$$Na_2[Fe(CO)_4] + [Fe(CO)_5] \rightarrow Na_2[Fe_2(CO)_8] + CO$$

Für diesen Reaktionstyp wurde der Begriff "Redoxkondensation" eingeführt. Speziell liegt hier formal eine Komproportionierung vor (Erklärung?).

g) Dieisennonacarbonyl reagiert mit methanolischer Natronlauge (Molverhältnis 1:1):

$$[Fe_2(CO)_9] + OH^- \rightarrow [Fe_2H(CO)_8]^- + CO_2$$
 (vgl. Basenreaktion)

h) Dieisennonacarbonyl reagiert mit methanolischer Natronlauge (Molverhältnis 1:2). Folgereaktion unter (g):

$$[Fe_2(CO)_9] + OH^- \rightarrow [Fe_2H(CO)_8]^- + CO_2 \quad (vgl. Basenreaktion)$$
$$[Fe_2H(CO)_8]^- + OH^- \rightarrow [Fe_2(CO)_8]^{2-} + H_2O.$$

4. Isolobalkonzept

Aufgabe 7. Zu welchen Molekülen der organischen Chemie stehen folgende Komplexverbindungen in isolobaler Beziehung?

 $[Fe_2cp_2(\mu-NO)_2]$ zu Ethen

 $[Mo_2cp_2(CO)_4]$ zu Ethin

 $[Mn_2(CO)_{10}]$ zu Ethan

 $[Fe(CO)_4(\eta^2-C_2H_4)]$ zu Cyclopropan

[Ru₃(CO)₁₂] zu Cyclopropan

 $[Ir_4(CO)_{12}]$ zu einem Tetrahedran

 $[Re(Me)(CO)_5]$ zu Ethan.

Wenn das jetzt zu schnell ging, dann Tabelle 3 und 4 im Skript Lorenz auf S. 27 hernehmen und überlegen.

Aufgabe 8. An den Komplex [Rh₂cp*₂(CO)₂] lässt sich Methylen als einfachstes Carben addieren. Welche Produkte erwarten Sie, wenn der Komplex mit folgenden Reagenzien umgesetzt wird?

a) Dieisennonacarbonyl in THF:

Zunächst beachten: [Fe₂(CO)₉] wird in THF in reaktive Spezies "[Fe(CO)₄(THF)]" gespalten. Da ein Fragment d⁸-ML₄, Fe(CO)₄, zu CH₂ isolobal ist, sollte sich der Metallcluster [Rh₂Fecp*₂(CO)₆] (48 VE) erhalten lassen: ist praktisch realisierbar.

b) Molybdänhexacarbonyl in THF unter Photobestrahlung:

Zunächst beachten: [Mo(CO)₆] liefert in THF unter Photobestrahlung die reaktive Spezies "[Mo(CO)₅(THF)]". Da ein Fragment d⁶-ML₅, Mo(CO)₅, ebenfalls zu CH₂ isolobal ist, sollte sich der Metallcluster [Rh₂Mocp*₂(CO)₇] (48 VE) erhalten lassen: ist ebenfalls praktisch realisierbar.

c) $[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PR_3)_2]$ in THF:

Zunächst beachten: Ethylen als Ligand wird leicht abgegeben. Da ein Fragment d¹⁰-ML₂, Pt(PR₃)₂, ebenfalls zu CH₂ isolobal ist, sollte sich der Metallcluster [Rh₂Ptcp^{*}₂(CO)₂(PR₃)₂] (46 VE) erhalten lassen, geht ebenso. (Sie sehen übrigens, wie schnell man auf einen Metallcluster mit nur 46 VE stößt, Erklärung?)

Aufgabe 9. Nennen Sie jeweils zwei Metall-Ligand-Fragmente (zunächst allgemein in der Form d^x-ML_n), die zu den organischen Fragmenten CH₃, CH₂ bzw. CH isolobal sind. Nennen Sie außerdem je ein *praktisches* Beispiel dafür (z.B. Fe(cp)NO o.ä.). Arbeiten Sie sich dazu durch die beiden Tabellen 3 und 4 (Skript IPL, S. 27).

Aufgabe 10.

Der Komplex [Fe₂(μ -PR₂)(μ -CO)(CO)₆]⁻ lässt sich in guten Ausbeuten mit Essigsäure in einen neutralen Hydridokomplex überführen: [Fe₂(μ -PR₂)(μ -H)(μ -CO)(CO)₆]. Wir hatten gesehen, dass ein H isolobal zu einem Fragment M(PR₃) ist (M = Cu, Ag, Au). So lassen sich auch alle drei heteronuklearen Metallcluster der Zusammensetzung [Fe₂{ μ -M(PR₃)}(μ -PR₂)(μ -CO)(CO)₆] präparieren. Es liegen hier Metallcluster mit nur 46 VE vor.

Aufgabe 11. Was erwarten Sie, wenn unter geeigneten Bedingungen dem Metallcluster $[Os_3(\mu-H)_2(CO)_{10}]$ im Molverhältnis 1:1 das Metallfragment "Au(PPh₃)" angeboten wird? Analog zur vorherigen Aufgabe wird ein H gegen das Fragment Au(PPh₃) ersetzt. Es resultiert eine "butterfly"-Anordnung des M₄-Gerüstes (5 M-M): $[Os_3(\mu-H)\{\mu-Au(PPh_3)\}(CO)_{10}]$; weist nur 58 VE auf; die 18e-Regel ist hier nicht erfüllt. Für solch eine Anordnung würden 62 VE benötigt, s.o. Die Münzmetall-Phosphan-Fragmente "gehorchen" eben nicht der 18e-Regel.