

## Übungsaufgaben zum Block 5

1. Welche Eigenschaften sollte ein Zentralatom in einem Komplex aufweisen, sodass eine oxidative Addition bzw. eine reduktive Eliminierung stattfinden kann?
2. Diskutieren Sie die relative Lage der CO-Valenzschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] in den folgenden Carbonylkomplexen:  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  (2090),  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (2000) und  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  (1860).
3. Das IR-Spektrum von  $[\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})\}_2]$  zeigt Carbonylbanden bei 1950 und bei  $1770 \text{ cm}^{-1}$ . Was würden Sie aus diesen Angaben zur Molekülstruktur der Verbindung ableiten?
4. Wie würden Sie die nachfolgenden Reaktionsgleichungen ergänzen?
  - a)  $\text{VCl}_3 + \text{A} + \text{B} \rightarrow [\text{V}(\text{CO})_6] + \text{C}$
  - b)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4] + \text{PPh}_3 \rightarrow \text{D} + \text{E}$
  - c)  $[\text{Cr}(\text{CO})_6] + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{F} + \text{G}$
  - d)  $\text{H} + \text{I} \rightarrow 2 \text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
  - e)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{J} + \text{K} + \text{L}$
  - f)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5] + [\text{Re}(\text{CO})_5]^- \rightarrow \text{M} + \text{N}$
  - g)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \rightarrow \text{O} + \text{P}$
5. In den Molekülstrukturen der Metallocene  $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) wird ein Anstieg des Abstandes der aromatischen Ringebenen in der genannten Reihenfolge von 332 pm über 340 pm zu 360 pm beobachtet, obwohl der Atom- bzw. Ionenradius innerhalb einer Periode von links nach rechts abnimmt. Wie erklären Sie sich diesen Befund?
6. Cobaltcarbonylwasserstoff,  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ , kann als homogener Katalysator in der Hydroformylierungsreaktion von Olefinen zum Einsatz kommen. Skizzieren Sie den Katalysezyklus und benennen Sie die dabei auftretenden Typen von metallorganischen Komplexen und gehen Sie auf Vorgänge wie oxidative Addition, reduktive Eliminierung und Insertionsreaktion ein.

7. Um gezielt  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$  zu präparieren, sollte  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  mit  $\text{Me}_3\text{N}(\text{O})$  und  $\text{PPh}_3$  in Acetonitril behandelt werden. Eine andere Variante für diese gezielte Synthese wäre die Umsetzung von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  mit dem Phosphan in THF unter Zusatz katalytischer Mengen an Natrium-benzophenonketyl. Erklären Sie diese beiden Befunde. Was erwarten Sie, wenn das Metallcarbonyl mit dem Phosphan lediglich in einem Lösungsmittel unter Thermolysebedingungen behandelt wird?
8. Erklären Sie folgende Befunde:
- Im freien  $\text{C}_2(\text{CN})_4$  beträgt die C–C-Bindungslänge 135 pm. Bei der Bildung des Komplexes  $[\text{IrBr}(\text{CO})\{\eta^2\text{-C}_2(\text{CN})_4\}(\text{PPh}_3)_2]$  beträgt die C–C-Bindungslänge im organischen Liganden 151 pm. Wenn wir davon ausgehen, dass das Produkt aus  $[\text{IrBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  in Umsetzung mit dem organischen Liganden gebildet wurde, könnte dann die Reaktion als „oxidative Addition“ bezeichnet werden?
  - Aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  wurde  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  synthetisiert, dabei wurden die zwei IR-Absorptionsbanden bei 2025 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  durch drei neue Banden bei 1944, 1886 und 19881 ersetzt.
  - Bei der Photobestrahlung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  mit einer äquimolaren Menge an  $\text{PPh}_3$  in THF verschwindet im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei ca. – 6 ppm und eine neues Singulett erscheint bei ca. +37 ppm.
9. Welche Produkte erwarten Sie bei folgenden Reaktionen?
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  wird in Hexan unter Durchleiten von Ethen photobestrahlt.
  - $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  wird in THF mit einer Na/K-Legierung behandelt.
  - Eine Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  wird mit Phosphorsäure behandelt.
  - Eine Lösung von  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  wird mit  $\text{PPh}_3$  versetzt.
10. a) Wie reagiert  $[\text{MnCl}(\text{CO})_5]$  mit Aluminiumtrichlorid unter Carbonylierungsbedingungen?
- b) Wie reagiert  $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-Cp})(\text{H})]$  mit Tetrachlorkohlenstoff, für welche Übergangsmetalle steht hier das M, und wie würden Sie die Komplexe  $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-Cp})(\text{H})]$  präparieren?