

## Übungsaufgaben zum Block 5

1. Welche Eigenschaften sollte ein Zentralatom in einem Komplex aufweisen, sodass eine oxidative Addition bzw. eine reduktive Eliminierung stattfinden kann?

Im klassischen Sinne wird ein Substrat AB an ein Zentralatom in einem Komplex mit niedriger Oxidationsstufe und mit niedriger Koordinationszahl addiert. Dabei erhöhen sich die Oxidationsstufe des ÜMs und gleichzeitig die Koordinationszahl um zwei Einheiten (z.B. *SP-4* zu *OC-6*).

z.B.:

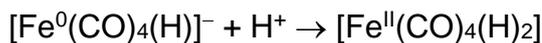
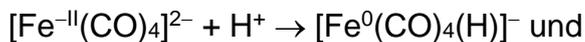


16 VE

18 VE

Häufig erfolgt dies an quadratisch-planaren  $d^8$ -Komplexen ( $M = \text{Rh}^{\text{I}}, \text{Ir}^{\text{I}}, \text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ). Die Rückreaktion ist die reduktive Eliminierung, dafür müssen die beiden addierten Liganden in cis-Position zueinander stehen, um die Eliminierung zu erleichtern.

Der Koordinationszahlwechsel (und u.a. auch der Wechsel der Oz.) um *zwei* Stufen ist aber nicht immer so streng zu sehen, z.B.:



Dies sind ebenfalls oxidative Additionen, obwohl die KZ jeweils nur um *eine* Stufe steigt. Die Rückreaktionen (schrittweise Deprotonierungen) wären dann die korrespondierenden reduktiven Eliminierungen.

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).

Die Komplexe sind zueinander isoelektronisch ( $d^6$ -Systeme). Von Mangan(I) über Chrom(0) zu Vanadium(-I) wird eine zunehmende negative Aufladung des ÜM durch Rückbindung auf die CO-Liganden verteilt. Dabei sinkt die BO der C-O-Bindung (Elektronenbewegung in antibindende Orbitale des CO), damit fällt auch die Wellenzahl der CO-Valenzschwingung ab.

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 könnten Sie aus den Angaben zur Molekülstruktur dieser Verbindung ableiten?

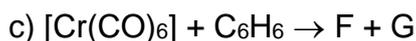
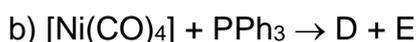
Die CO-Valenzschwingung bei  $1950 \text{ cm}^{-1}$  indiziert eindeutig terminal gebundene CO-Liganden, die bei  $1770 \text{ cm}^{-1}$  deutet eher auf eine verbrückende CO-Gruppe hin. Beachten sollten wir aber hierbei noch, dass ein Neutralkomplex vorliegt, vgl. Prinzip in Aufgabe 2.

Es muss offensichtlich ein Zweikernkomplex mit zwei terminal und zwei verbrückend gebundenen CO-Liganden vorliegen:



Nebenbei bemerkt sind hier noch Isomere zu diskutieren (cis- und trans-Stellung der Cp-Ringe) und in Lösung existieren auch noch Gleichgewichte zwischen den Formen mit nur terminalen und der genannten verbrückenden Form der Carbonylliganden. Also alles recht komplex ....

4. Wie würden Sie die nachfolgenden Reaktionsgleichungen ergänzen?



Lösungen:

- a)  $\text{VCl}_3 + 3 \text{Na} + 6 \text{CO} \rightarrow [\text{V}(\text{CO})_6] + 3 \text{NaCl} \downarrow$   
 b)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4] + \text{PPh}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)] + \text{CO} \uparrow$   
 c)  $[\text{Cr}(\text{CO})_6] + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow [\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3] + 3 \text{CO} \uparrow$   
 d)  $2 \text{Na} + 2 [\text{Co}_2(\text{CO})_8] \rightarrow 2 \text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$   
 e)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + 3 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})]^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   
 f)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5] + [\text{Re}(\text{CO})_5]^- \rightarrow [\text{MnRe}(\text{CO})_{10}] + \text{Br}^-$   
 g)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \rightarrow \text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8] + \text{CO} \uparrow$

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 doch der Atom- bzw. Ionenradius innerhalb einer Periode von links nach rechts abnimmt. Wie erklären Sie sich diesen Befund?

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  ist ein 18VE-Komplex, antibindende Orbitale nicht besetzt;

$[\text{Co}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  ist ein 19VE-Komplex, antibindende Orbitale mit 1e besetzt;

$[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  ist ein 20VE-Komplex, antibindende Orbitale mit 2e besetzt.

Dieser Trend führt zu einer Zunahme des Radius und somit auch zur Verlängerung der M-L-Bindungslänge. Beachten Sie, dass beim Nickelocen zwei antibindende Orbitale jeweils einfach besetzt sind (paramagnetisch!).

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 dabei auf Vorgänge wie oxidative Addition, reduktive Eliminierung und Insertionsreaktion ein.

Hydroformylierung (Oxosynthese) am  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ :



Übergang in katalytisch aktive Spezies “[Co(H)(CO)<sub>3</sub>]“ (16 VE).

Bildung eines *Olefin-Komplexes*:  $[\text{Co}(\text{H})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_3]$  (18 VE)

Olefineinschub zum *Alkylkomplex*:  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  (16 VE)

Anwesenheit von CO: *Acyldkomplex*  $[\text{Co}(\text{OC-Et})(\text{CO})_3]$  (16 VE)

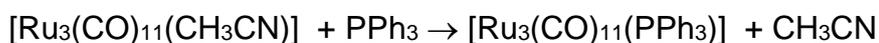
Anwesenheit von H<sub>2</sub>: Abspaltung des Aldehyds, Rückbildung von “[CoH(CO)<sub>3</sub>]“ (vermutlich über eine oxidative Addition von Wasserstoff als Zwischenschritt).

Oxidative Addition und reduktive Eliminierung spielen hier in den ersten Schritten keine Rolle: obwohl sich die Koordinationszahlen ändern, findet kein Wechsel der Oz. am Co statt; überprüfen Sie es einmal. Erst der letzte Schritt, nämlich die Addition von Wasserstoff an den Acylkomplex läuft vermutlich über eine oxidative Addition als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Die Insertionsreaktionen wären der Olefineinschub und der „CO-Einschub“, aber hier ist sicher nachgewiesen, dass kein Einschub stattfindet, sondern der Alkylrest wandert (Angriff eines Carbanions als Nukleophil an einem Carbonyl-Kohlenstoff eines CO-Liganden!).

7. Um gezielt [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)] zu präparieren, sollte [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] mit Me<sub>3</sub>N(O) und PPh<sub>3</sub> in Acetonitril behandelt werden. Eine andere Variante für diese gezielte Synthese wäre die Umsetzung von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] mit dem Phosphan in THF unter Zusatz katalytischer Mengen an Natriumbenzophenonketyl. Erklären Sie diese beiden Befunde. Was erwarten Sie, wenn das Metallcarbonyl mit dem Phosphan lediglich in einem Lösungsmittel unter Thermolysebedingungen behandelt wird?

- Trimethylamin-induzierte CO-Substitution (in CH<sub>3</sub>CN):



- Benzophenonketyl-induziert (in THF):



- Wenn das Metallcarbonyl mit dem Phosphan in einem Lösungsmittel unter Thermolysebedingungen behandelt wird, wird es zu unkontrollierten Folgereaktionen kommen, da nicht gezielt nur ein CO ausgetauscht werden wird.

8. Erklären Sie folgende Befunde:

a) Im freien  $C_2(CN)_4$  beträgt die C–C-Bindungslänge 135 pm. Bei der Bildung des Komplexes  $[IrBr(CO)\{\eta^2-C_2(CN)_4\}(PPh_3)_2]$  beträgt die C–C-Bindungslänge im organischen Liganden 151 pm. Wenn wir davon ausgehen, dass das Produkt aus  $[IrBr(CO)(PPh_3)_2]$  in Umsetzung mit dem organischen Liganden gebildet wurde, könnte dann die Reaktion als „oxidative Addition“ bezeichnet werden?

Bei der Bindung des Olefins an das ÜM geht der  $sp^2$ -Hybridisierungscharakter des Olefins in Richtung  $sp^3$ -Hybridisierung über, da die  $\pi$ -Bindung des Olefins als dative Bindung doniert wird, daher weitet sich die C-C-Doppelbindung auf in Richtung einer C-C-Einfachbindung (auch aus den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren ersichtlich: Verschiebung zu Werten des höheren Feldes).

Bei der Addition des Olefins an den Vaska-Typ-Komplex  $[IrBr(CO)(PPh_3)_2]$  handelt es sich um keine oxidative Addition! Die Koordinationszahl wechselt zwar von 4 auf 5, aber das Iridium bleibt in der Ox.-stufe I.

b) Aus  $[Fe(CO)_5]$  wurde  $[Fe(CO)_3(PPh_3)_2]$  synthetisiert, dabei wurden die zwei IR-Absorptionsbanden bei 2025 und 2000  $cm^{-1}$  durch drei neue Banden bei 1944, 1886 und 19881 ersetzt.

Durch die Substitution von zwei CO-Liganden gegen das Phosphan (besserer Donor!) wird die Elektronendichte am Fe erhöht. Dabei wird die höhere Elektronendichte am ÜM durch Rückbindung auf die CO-Liganden verteilt. Somit sinkt die BO der C-O-Bindung (Elektronenbesetzung in antibindenden Orbitalen des CO), und somit fällt auch die Wellenzahl der CO-Valenzschwingung ab.

c) Bei der Photobestrahlung von  $[Mo(CO)_6]$  mit einer äquimolaren Menge an  $PPh_3$  in THF verschwindet im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei ca. – 6 ppm und ein neues Singulett erscheint bei ca. +37 ppm.

Das Signal bei ca. – 6 ppm indiziert das ungebundene  $PPh_3$ . Das neue Signal bei ca. +37 ppm gehört zum Komplex  $[Mo(CO)_5(PPh_3)]$ . Es ergibt sich also eine koordinationschemische Verschiebung (CIS) von ca. 43 ppm zu Werten im tieferen Feld bei der Bildung des Phosphankomplexes.

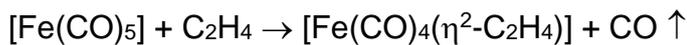
Die Photobestrahlung dient zunächst der gezielten Darstellung des reaktiven Intermediats  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  nach:



Auch hier *gezielte* Abspaltung eines CO-Liganden!

9. Welche Produkte erwarten Sie bei folgenden Reaktionen?

a)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  wird in Hexan unter Durchleiten von Ethen photobestrahlt:



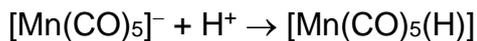
Bildung eines Olefinkomplexes.

b)  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  wird in THF mit einer Na/K-Legierung behandelt:



Reduktive Spaltung der M-M-Bindung.

c) Eine Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  wird mit Phosphorsäure behandelt:



Bildung eines Hydridokomplexes.

d) Eine Lösung von  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  wird mit  $\text{PPh}_3$  versetzt.



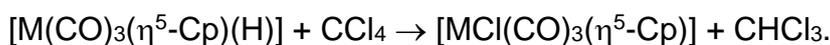
Spontaner Ligandenaustausch, da das Phosphan der bessere Donorligand ist.

10. a) Wie reagiert  $[\text{MnCl}(\text{CO})_5]$  mit Aluminiumtrichlorid unter Carbonylierungsbedingungen?



Bildung des Metallocarbonyl-kations (nur in Gegenwart von WCA unter CO-Atmosphäre möglich).

b) Wie reagiert  $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-Cp})(\text{H})]$  mit Tetrachlorkohlenstoff und für welche Übergangsmetalle steht hier das M?



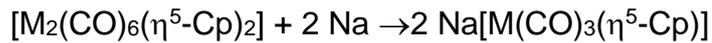
(M = Cr, Mo, W)

Wie würden Sie die Komplexe  $[M(\text{CO})_3(\eta^5\text{-Cp})(\text{H})]$  präparieren?

- entweder oxidative Spaltung von  $[M_2(\text{CO})_6(\eta^5\text{-Cp})_2]$  mit  $\text{H}_2$  (hoher Druck und Temperatur), daher besser:

- $[M(\text{CO})_3(\eta^5\text{-Cp})]^- + \text{H}^+$  (keine oxidierende Säuren hier verwenden;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{HBF}_4$  hier geeignet);

$[M(\text{CO})_3(\eta^5\text{-Cp})]^-$  würde durch reduktive Spaltung von  $[M_2(\text{CO})_6(\eta^5\text{-Cp})_2]$  mit Na in THF erhältlich sein:



Eine „effektivere“ Variante wäre hier (in THF):

