

Übungsaufgaben zur Vorlesung „Carbonylkomplexe und Analoga“

1. Mit Hilfe welcher Synthesepinzipien können Bindungen zwischen einem Übergangsmetall und Kohlenstoff geknüpft werden? Beschreiben Sie die Prinzipien konkret an der Synthese der nachfolgend aufgeführten Organometallverbindungen. Geben Sie jeweils an, welche Hybridisierung am Kohlenstoff zu diskutieren ist und wie der Organoligand gebunden vorliegt (σ - oder π -gebunden).

a) $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$; Ist diese Verbindung als Komplexverbindungen aufzufassen?

b) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (Metallacyclus). Ist diese Verbindung als Komplexverbindungen aufzufassen? Geben Sie die VE-Zahl an; welche Regel ist erfüllt?

c) $[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$; Formulieren Sie die Synthese ausgehend vom Octacarbonyldicobalt(0). Geben Sie die VE-Zahl aller (Zwischen)-produkte an; welche Regel ist jeweils erfüllt?

d) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von Eisen(II)-chlorid unter Verwendung von u.a. Dicyclopentadien.

e) $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{O})\text{R}\}(\text{CO})_4]^-$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von u.a. Pentacarbonyleisen(0).

f) $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (coe = *cis*-Cycloocten); Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von u.a. Rhodium(III)-chlorid.

g) $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Et})(\text{CO})_3]$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von Hexacarbonylwolfram(0), Natrium, cpH und Ethyliodid.

h) $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PPh}_3)]$;

i) $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend vom *Vaska*-Komplex. Welcher Reaktionstyp liegt vor?

2. Mit welchem Komplex steht die Verbindung $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{H})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ im Gleichgewicht? Äußern Sie sich zum vorliegenden Reaktionstyp der jeweiligen Umwandlung durch Analyse der Oxidationsstufen bzw. VE-Zahlen.

3. Erklären Sie folgenden Unterschied: $[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$ ist bei Raumtemperatur nicht stabil (Zersetzung), während $[\text{Co}(\text{CF}_3)(\text{CO})_4]$ eine stabile destillierbare

Flüssigkeit (Siedepunkt 91 °C) darstellt. Vergleichen Sie in diesem Zusammenhang die Stabilität von Alkyl- und Arylkomplexen.

4. Was ist unter so genannten „agostischen“ Wechselwirkungen zu verstehen? Welche Gegebenheiten können zur Ausbildung solche Effekte führen? Kennen Sie Beispiele, wo dieser Effekt ein gewisser Übergangszustand auf dem Wege einer nachfolgenden chemischen Reaktion darstellt? Was ist in diesem Zusammenhang unter Cyclometallierung (Orthometallierung) zu verstehen?

5. Warum eignen sich hauptsächlich Komplexe der „frühen“ Übergangsmetalle sehr gut für die Olefinpolymerisation bei Normaldruck (*Ziegler-Natta-Verfahren*) und nicht Komplexe der „späten“ Übergangsmetalle?

6. Während die Signale für aromatische Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefen Feldwerten (9 bis 6 ppm) gefunden werden, zeigen die im Komplex gebundenen Liganden ihre Protonensignale bei wesentlich höheren Feldwerten. Ähnliches gilt auch für die Protonensignale von Olefin-Komplexen wie z.B. $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (coe = *cis*-Cycloocten). Wie erklären Sie sich diesen Befund?

7. Erklären und begründen Sie, wie die ausgewählten Metallcarbonyle mit den angegebenen Nucleophilen reagieren. Gehen Sie dabei jeweils auf den Reaktionstyp ein, indem Sie eine Analyse der Oxidationsstufen (physikalisch, spektroskopisch) vornehmen.

a) Dodecacarbonyltriseisen(0) mit methanolischer Kalilauge;

b) Pentacarbonyleisen(0) mit Natriumnitrit;

c) Hexacarbonylchrom(0) mit einer Lösung von Phenyllithium (Stabilisierung des Zwischenproduktes durch Reaktion mit einem Carbokation-Überträger).

8. Während die Reaktion von Dodecacarbonyltriseisen(0) mit Natriumnitrit das einkernige Tricarbonylnitrosylferrat(1-) ergibt, wird im Falle von Dodecacarbonyltriruthenium(0) hierbei ein Metallcluster erhalten. Worin könnte der Unterschied in dieser Reaktivität begründet sein? Postulieren Sie eine Formel des Produktes; indem Sie beachten, dass im IR-Spektrum dabei eine starke Bande bei ca. 1500 cm^{-1} beobachtet wird.

9. Was erwarten Sie, wenn Ferrocen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid umgesetzt wird?
10. Wie wird $[\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ mit Natrium-tetracarbonylcobaltat(-I) reagieren? (Da hier Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen mit starken π -Akzeptorliganden vorliegen, wird welche Regel gelten?) Bestimmen Sie die VE-Zahl des Produktes. Wie kann der Startkomplex des Eisens, ausgehend vom Pentacarbonyleisen(0) präpariert werden?
11. Welche Gestalt ist für das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Wilkinson-Komplexes zu erwarten (Der ^{103}Rh -Kern dieses Reinelements hat einen Kernspin von $\frac{1}{2}$; Triphenylphosphan weist eine chemische Verschiebung von ca. -5 ppm in Benzol auf.) Skizzieren Sie das Spektrum sowie das der homologen Iridiumverbindung (Ir ist kein NMR-aktiver Kern).
12. Wie wird das Undecacarbonylhydridotriferrat(1-) mit methanolischer Kalilauge reagieren? Geben Sie die Formel und die VE-Zahl des Produktes an.
13. Mit wie vielen Elektronen gehen Carben- bzw. Carbin-Liganden in die Valenzelektronenbilanz von Organometallkomplexen ein? Zu welchen Fragmenten ML_n sind sie demnach isolobal? Geben Sie einige sinnvolle Beispiele dafür an.
14. Wie können verbrückende Carbenliganden in Mehrkernkomplexe eingeführt werden? Nutzen Sie beispielsweise $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\}_2]$ als Startkomplex und demonstrieren Sie an diesem Beispiel die Nützlichkeit isolobaler Beziehungen.
15. Wie können Carbenkomplexe vom *Schrock*-Typ synthetisiert werden? Gehen Sie auf wesentliche Unterschiede im Vergleich zu Carbenkomplexen vom *Fischer*-Typ ein! Arbeiten Sie in diesem Zusammenhang wesentliche Unterschiede der Reaktivität dieser beiden Komplex Typen heraus.
16. Welche einfachen spektroskopischen Indikationen gibt es dafür, dass Carbenliganden als Donorliganden i.d.R. die Elektronendichte am Zentralatom

erhöhen? Was würde sich aus Parametern der Molekülstruktur, bestimmt durch Kristallstrukturanalyse, ergeben? Gehen Sie bei der Erklärung auf das Wechselspiel zwischen π -Akzeptor und σ -Donor ein.

17. Wie reagiert ein Carben-Komplex vom *Fischer*-Typ mit

- a) einem Lithiumorganyl (und in der Folge mit HCl),
- b) mit einem primären Amin,
- c) mit Triphenylphosphan (Temperaturerhöhung),
- d) mit einem *Wittig*-Reagenz?

Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen.

18. Was wird als *Tebbe*-Reagenz bezeichnet? Beschreiben Sie die Synthese dafür und wobei hat das Reagenz große Bedeutung in der organischen Synthese erlangt?

19. In welcher Reaktion hatte *E. O. Fischer* die nach ihm benannten Carbinkomplexe erhalten? Geben Sie eine Reaktionssequenz dafür an. Welche Reaktion läuft ab, wenn die *trans*-Position zum ursprünglichen (*Fischer*)-Carbenliganden blockiert ist, z.B. im Fall des Komplexes $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{=C}(\text{OMe})\text{R}\}]$?

20. Wie können Carbinkomplexe vom *Schrock*-Typ synthetisiert werden? Nutzen Sie das Prinzip der α -Deprotonierung bzw. der α -H-Eliminierung.

21. Gehen Sie vergleichend auf wesentliche Unterschiede zwischen Carbinkomplexen vom *Fischer*-Typ und vom *Schrock*-Typ ein!

22. Was ist im Zusammenhang mit Carbin-Komplexen bzw. mit Komplexen mit M-M-Dreifachbindungen unter Metathese-Reaktion zu verstehen? Wie reagiert in diesem Zusammenhang der Alkoxidokomplex $[\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ mit But(2)-in?