

Klausur zur Vorlesung Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle, WS 2009/10

Stichpunkte zu den Lösungen

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a)** Die Reaktion von Rhodium(III)-chlorid-Hydrat mit einem Überschuss an 1.5-Cyclooctadien (cod) in Ethanol als Lösungsmittel (3 h Rückflussbedingungen, Zusatz von wässriger Soda) ergibt einen zweikernigen Komplex mit cod-Liganden:

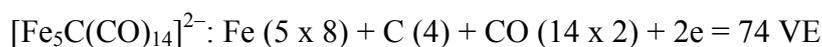


Es handelt sich um einen Redoxprozess: das Lösungsmittel (Ethanol) wirkt hier als Reduktionsmittel, wird zum Aldehyd oxidiert, Rh^{III} zu Rh^{I} reduziert. Der Rh^{I} -Komplex wird der 16e-Regel gerecht („ d^8 -Sonderfall“); quadratisch-planare Koordination der Liganden am Zentralatom. Zwischen den beiden Rh liegt keine M-M-Bindung vor, der Zweikernkomplex wird lediglich über die verbrückenden Chlorido-Liganden zusammengehalten.

(b) Geben Sie jeweils den Wert für n in den nachfolgenden Organometallkomplexen an. In Klammern ist – wo erforderlich – die Gerüstgeometrie des Komplexes angegeben: $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ (Tetraeder, 60 VE), $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]^-$ (Dreieck, 48 VE), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ (34 VE, eine M-M), $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (Tetraeder, 60 VE), $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ (M = Cr, Mo, W; 34 VE, eine M-M).

- 2 (a)** Aus der Literatur ist bekannt, dass die Reaktion von Dinatrium-decacarbonylmolybdat(–I) mit Nickeltetracarbonyl (im Molverhältnis 1:3) in guten Ausbeuten das heteronukleare Metallcluster-Anion $[\text{Ni}_3\text{Mo}_2(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ergibt. Die Röntgenkristallstrukturanalyse ergab ein trigonal-bipyramidales M_5 -Grundgerüst. Überprüfen Sie, ob die Zusammensetzung dieses Clusters der 18e-Regel entspricht. Zählen der VE ergibt: Ni (3 x 10) + Mo (2 x 6) + CO (16 x 2) + 2e = 76 VE. Da die RKSA ein trigonal bipyramidales Grundgerüst (mit 9 M-M-Bindungen) ergab, wird der Cluster der 18e-Regel nicht gerecht: $(18 \times 5) - (9 \times 2) = 72$ VE. Es steckt ein 4e-Überschuss im Cluster, man könnte ihn als „elektronenreich“ bezeichnen. (Die WADE-Regeln bringen uns hier auch nicht weiter.)

(b) Analysieren Sie die Gerüststruktur der Metallcluster $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$, $[\text{Ru}_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-SEt})\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Ru}_5\text{N}(\text{CO})_{14}]^-$ mit Hilfe der 18e-Regel und der Wade'schen Regeln. Ergibt sich jeweils eine Übereinstimmung in den Vorhersagen zur Struktur bei Anwendung dieser Regeln? Jeder dieser drei Cluster weist 74 VE auf und ist sowohl mit der 18e-Regel als auch mit den WADE-Regeln zu beschreiben.



entspricht der 18e-Regel $(5 \times 18) - (8 \times 2) = 74$ VE.

Auch nach WADE passt die VE, es liegt ein *nido*-Oktaeder vor:

$$12(n - 1) + 2(n + 1) \text{ VE} = 74 \text{ VE} \text{ (mit } n = 6, \text{ Oktaeder als Basispolyeder).}$$

$[\text{Ru}_5(\mu\text{-H})(\mu\text{-SEt})\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)]: \text{Ru} (5 \times 8) + \text{H} (1) + \mu\text{-SR} (3) + \text{C} (4) + \text{CO} (12 \times 2) + \text{PR}_3 (2) = 74 \text{ VE, s.o.}$

$[\text{Ru}_5\text{N}(\text{CO})_{14}]^-: \text{Ru} (5 \times 8) + \text{N} (5) + \text{CO} (14 \times 2) + 1e = 74 \text{ VE, s.o.}$

- 3 (a)** Überprüfen Sie welcher Regel (18- oder 16e-Regel) die folgenden Organometallkomplexe gerecht werden:

$[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_6]: 48 \text{ VE (3 M-M) 18e-Regel}$

trans- $[\text{RhCl}(\text{coe})(\text{PBu}^t_2\text{H})_2]$ (coe = Cycloocten): 16 VE

$[\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2]:$ pro Metallatom 16 VE, s.o. Aufgabe 1 (d^8 -Sonderfall)

$[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]: 18 \text{ VE, Rh}^{\text{III}}$ liegt vor (zwei Hydridoliganden)

$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-: 18 \text{ VE.}$

(b) Zu welcher organischen Verbindung steht der Komplex $[\text{Mn}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_5]$ in isolobaler Beziehung und was erwarten Sie, wenn die Verbindung in einem Lösungsmittel einer Photobestrahlung ausgesetzt wird? Diskutieren Sie, über welche mögliche Zwischenstufe (VE-Zahl?) diese Reaktion verläuft:

Das Fragment $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ist als d^7 - ML_5 -Fragment dem CH_3 -Fragment isolobal. (Man würde es vielleicht schneller bei der Schreibweise $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)]$ sehen? Aber ionische Liganden sollten in der Formel zuerst aufgeführt werden.) Somit ist dieser Komplex zum Buten-1 isolobal: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$. (Ethan wäre auch akzeptabel.)

Der Komplex enthält den Allylliganden: $\eta\text{-C}_3\text{H}_5$ bedeutet der Ligand ist als Alkylgruppe (σ -Komplex) gebunden, somit zählen wir 18 VE zusammen. Unter Photobestrahlung wird ein CO abgespalten, als reaktive Zwischenstufe resultiert der 16-VE-Komplex $[\text{Mn}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_4]$, der rasch einer σ - π -Umlagerung unterliegt. Somit resultiert der koordinativ gesättigte Komplex $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_4]$ (18 VE, π -Komplex). (Vergleiche auch hierzu die Übungsaufgaben zur Klausur, Teil 1, Aufg. 1).

- 4 (a)** Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie jeweils, wenn Hexacarbonyl-molybdän(0) bzw. Decacarbonyl-dimangan(0) längere Zeit mit Dicyclopentadien am Rückfluss erhitzt wird? Geben Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen dazu an. Wie reagiert die gebildete Molybdänverbindung in geeigneten organischen Lösungsmitteln mit Alkalimetall bzw. mit Sulfurylchlorid (Reaktionsgleichungen!)? Vergleichen Sie zu diesem Sachverhalt die Übungsaufgaben (Teil 1, Aufg. 7 und Teil 2, Aufg. 5).

Sie sollten zunächst berücksichtigen, dass das monomere Cyclopentadien selbst einer Diels-Alder-Reaktion unterliegt und somit bei RT als „Dimer“ vorliegt. Während der Reaktion mit den Metallcarbonylen wird das Dimer zum cpH „gecrackt“. Die Reaktion des Hexacarbonyls liefert (18e-Regel) den Komplex $[(\text{CO})_3\text{cpMo}-\text{Mocp}(\text{CO})_3]$, im Fall des Mangancarbonyls resultiert aus dem genannten Grund der Einkernkomplex $[\text{Mncp}(\text{CO})_3]$. Es handelt sich um eine Redoxreaktion, da Mo formal von Mo^0 zu Mo^{I} oxidiert wird. Was wird reduziert? – Das cpH spaltet ein Proton ab, das zu Wasserstoff reduziert wird; drei CO-Liganden müssen auf jeden Fall pro Mo abgespalten werden, wenn der cp-Ligand als Aromat drei Koordinationsstellen besetzen soll, also:

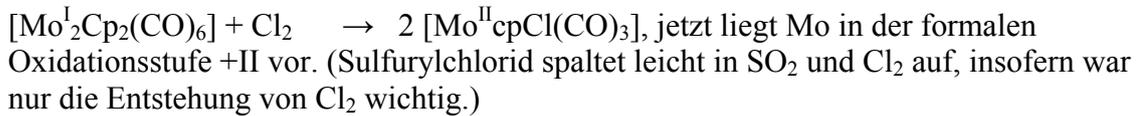


(Die Manganverbindung ist übrigens auch unter dem Namen "Cymantren" bekannt.)

Metall-Metall-Bindungen lassen sich relativ leicht reduktiv spalten:



Metall-Metall-Bindungen lassen sich aber auch relativ leicht oxidativ spalten:



(b) Zu welcher organischen Verbindung steht der Komplex $[\{\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2]$ in isolobaler Beziehung?

Wir zählen zunächst die VE zusammen: $\text{W} (2 \times 6) + \text{cp} (2 \times 5) + \text{CO} (4 \times 2) = 30 \text{ VE}$. Es fehlen 6e an der 18e-Regel, die stecken in der M-M-Bindung, formal ist also eine Dreifachbindung zu formulieren: $[(\text{CO})_2\text{cpW}\equiv\text{Wcp}(\text{CO})_2]$.

Die Dreifachbindung erinnert an $\text{HC}\equiv\text{CH}$. In erster Ableitung (aus CH_4 und $\text{Cr}(\text{CO})_6$) hatten wir gesehen, dass ein $d^9\text{-ML}_3$ -Fragment dem CH isolobal ist. Wie erhalten wir die Beziehung zum $\text{Wcp}(\text{CO})_2$ -Fragment? Wenn ein $d^9\text{-ML}_3$ -Fragment dem CH isolobal ist, dann ist es auch ein $d^7\text{-ML}_4$ -Fragment bzw. auch ein $d^5\text{-ML}_5$ -Fragment. Im Fragment $\text{Wcp}(\text{CO})_2$ finden wir formal $\text{W}^{\text{I}} (d^5)$, der cp-Ligand besetzt 3 Koordinationsstellen, die CO-Liganden 2, also $d^5\text{-ML}_5$ ist isolobal zu CH. Somit ist der koordinativ ungesättigte Zweikernkomplex zum Ethin isolobal.