

# Klausur zur Vorlesung Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle, WS 2012/13

29. Januar 2013, 12:00–13:00 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a)** Pentacarbonylisen(0) reagiert mit Dicyclopentadien für mehrere Stunden unter Rückflussbedingungen unter Bildung eines Cyclopentadienylcarbonyl-Komplexes. Welche Zusammensetzung erwarten Sie für das Produkt und um welchen Reaktionstyp handelt es sich hierbei? Zu welchem organischen Molekül steht das Reaktionsprodukt in isolobaler Beziehung? Begründen Sie jeweils ihre Entscheidungen. [15 P.] **(b)** Wird das Produkt aus der vorher genannten Reaktion unter Photobestrahlung in Toluol in der Siedehitze weiterbehandelt, bildet sich ein tetraedrischer Vierkerncluster, der entsprechend der 18e-Regel die für diese Strukturen übliche Valenzelektronenzahl (VE) aufweist. Geben Sie die Zusammensetzung und die VE-Zahl der Verbindung an. Leiten Sie außerdem ab, zu welchen anorganischen Molekülen und zu welcher organischen Gerüststruktur diese Verbindung in isolobaler Beziehung steht. Im Verlauf dieser Reaktion wird eine sehr reaktive Zwischenstufe diskutiert. Um welche Spezies handelt es sich und zu welcher organischen Verbindung ist diese isolobal? [15 P.]
- 2 (a)** Erklären Sie die folgende, häufig in metallorganischen Mehrkernkomplexen vorkommende Formelsymbolik:  $\mu_3\text{-CO}$  ( $\kappa\text{-C}$ ),  $\mu_4\text{-NR}$  ( $\kappa\text{-N}$ ),  $\mu_2\text{-PR}_2$ ,  $\mu_3\text{-H}$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\mu_3\text{-Br}$ . Geben Sie für jeden der Liganden an, wie diese jeweils in der VE-Zahl zu berücksichtigen sind: (i) ionische Zählweise und (ii) neutrale Zählweise. [18 P.] **(b)** Analysieren Sie die Gerüststruktur der Metallcluster  $[\text{Fe}_5\text{N}(\text{CO})_{14}]^-$ ,  $[\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$  und  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{NO})_2]$  mit Hilfe der 18e-Regel sowie der Regeln nach WADE (angewendet auf Metallclusterverbindungen). Welche Vorhersagen zur Molekülstruktur ergeben sich unter Anwendung dieser Regeln? [12 P.] **(c)** Ermitteln Sie den Wert für  $x$  in  $[\text{Os}_x(\text{CO})_{18}]^{2-}$ , wenn sich für den Cluster 86 VE errechnen. Zu welchem Boranation ( $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ) steht der Cluster in isolobaler Beziehung? [5 P.]
- 3(a)** Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie, wenn Natriumpentacarbonylmanganat(-I) in THF bei tiefen Temperaturen mit Phosphorsäure behandelt wird? Klassifizieren Sie diesen Reaktionstyp näher. [5 P.] **(b)** Überlegen Sie unter Zuhilfenahme einer geeigneten Isolobalbeziehung, ob es prinzipiell möglich ist, aus der *Startverbindung* einen heteronuklearen Zweikernkomplex des Goldes zu präparieren. Schlagen Sie einen Syntheseweg dafür vor und geben Sie die Formelzusammensetzung des Produktes an. Würde diese Zusammensetzung an beiden Zentralatomen jeweils der 18e-Regel entsprechen? Haben Sie eine Erklärung dafür, falls dies nicht der Fall sein sollte? [15 P.]

- 4 (a)** Analysieren Sie, inwiefern es sinnvoll ist, den heteronuclearen Metallcluster  $[\text{W}_2\text{Rh}(\text{cp})_3(\text{CO})_5]$  als metallorganisches Cyclopropen („Trimetallacyclopropen“) aufzufassen (experimentell gefundene Bindungslängen: W1–W2, 2.650; W1–Rh, 2.856; W2–Rh, 2.806 Å). Wie errechnet sich für diesen Trimetallcluster die zu erwartende VE-Zahl („magische Zahl“)? **[10 P.]** **(b)** Die Kristallstrukturanalyse an der Verbindung  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$  ergab für das Molekül einen Dreikerncluster mit drei Metall-Metall-Bindungen. Was erwarten Sie im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung? **[5 P.]**