

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

9. April 2013, 11:00–12:00 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a) Nennen Sie die wichtigsten fünf Kriterien, die erfüllt sein sollten, um zur Aussage zu kommen, dass Fragmente von Organometallkomplexen mit Fragmenten organischer Moleküle in Isolobalbeziehung stehen. [10 P.] (b) Welche Formelzusammensetzung erwarten Sie für die homoleptischen Metallcarbonyle des Mangans bzw. des Cobalts unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Ethan als stabiles Molekül existiert? Begründen Sie ihre Antworten mit Hilfe isolobaler Beziehungen. [10 P.] (c) Welche strukturelle Besonderheit tritt in diesem Zusammenhang im Hinblick auf die Molekülstruktur des Cobaltcarbonyls auf, und welche spektroskopischen Indizien gibt es dafür? (Sie hatten schon früher kennengelernt, dass hierbei im Festkörper eine Spezies mit C_{2v} -Symmetrie vorliegt, während sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dieser und einer Spezies mit D_{3d} -Symmetrie einstellt.) [5 P.]

2 (a) Überprüfen Sie, unter welcher Annahme die Zusammensetzung des Komplexes $[\{\text{Rhcp}(\text{CO})\}_2]$ der 18e-Regel entspricht. **[5 P.] (b)** Mit welcher isolobalen Beziehung kann die evtl. getroffene Aussage aus der vorherigen Teilaufgabe in Beziehung gebracht werden, und zu welchem organischen Molekül ist dieser Organometall-Komplex somit isolobal? **[5 P.] (c)** Ist zu erwarten, dass die Verbindung Carbene bzw. dem Methylen isolobale Metall-Ligand-Fragmente (M-L) addieren wird (Begründung)? Wenn ja, nennen Sie neben dem Additionsprodukt mit Methylen zwei weitere Beispiele der Addition von M-L-Fragmenten zu Trimetallclustern. **[5 P.] (d)** Erwarten Sie außerdem, dass sich auch ein Hauptgruppenelement an Stelle der M-L-Fragmente an das Dimetallgerüst addieren lässt? Wenn ja, dann geben Sie ein Beispiel dafür an. **[5 P.]**

3 (a) Wie viele Valenzelektronen weisen die folgenden Organometallkomplexe auf?
[$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2$] (coe = *cis*-Cycloocten), $[\text{Rhcp}(\text{CO})_2]$, $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$,
 $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]^-$, $[\text{CoMe}(\eta^5\text{-cp})(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$.
Skizzieren Sie jeweils die Molekülgestalt der Verbindungen. **[18 P.] (b)** Unter welcher
Annahme entspricht der Komplex [$\{\text{Mocp}(\text{CO})_2\}_2$] der 18e-Regel und zu welchem
organischen Molekül ist dieser Komplex isolobal? **[5 P.] (c)** Die Verbindung aus
Aufgabe (b) reagiert glatt mit elementarem Iod, wobei die Molekülstruktur des
Produktes über Kristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Welches Produkt
erwarten Sie für diese Reaktion, und wie würden Sie diese Reaktion klassifizieren?
Unter welcher Annahme genügt die errechnete Valenzelektronenzahl für das Produkt
der 18e-Regel? **[7 P.]**

4 (a) Es wurden die Molekülstrukturen von zwei Metallclustern der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ über Kristallstrukturanalyse aufgeklärt: ein rotes Isomer $[\text{Ir}_6(\mu_3\text{-CO})_4(\text{CO})_{12}]$, sowie ein schwarzes Isomer $[\text{Ir}_6(\mu_2\text{-CO})_4(\text{CO})_{12}]$. Analysieren Sie, ob die Cluster jeweils der 18e-Regel entsprechen. **[5 P.] (b)** Treffen Sie unter Zuhilfenahme der Wade'schen Regeln eine Strukturvorhersage für die Metallcluster $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$ und $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$. **[8 P.] (c)** Welche Valenzelektronenzahlen werden häufig für Tetrametallcluster gefunden (drei Nennungen)? Welche Gerüststrukturen ergeben sich dabei jeweils? Ordnen Sie in diesem Zusammenhang die Verbindung $[\text{Os}_4(\text{CO})_{16}]$ ein. **[7 P.] (d)** In welchem Zusammenhang stehen die Verbindung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PBU}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6]$ und der Metallcluster der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2\text{Ag}(\mu\text{-PBU}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)]$? Geben Sie die Valenzelektronenzahl für beide Verbindungen an. **[5 P.]**