

**Übungsaufgaben in Vorbereitung auf die Klausur zur Vorlesung
„Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle“**

(Stichpunkte zu den Lösungen im Anschluss)

27.01.2015

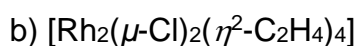
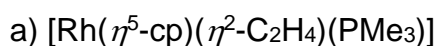
1. Ligandentypen und die 18e-Regel

Aufgabe 1. Was versteht man unter „Haptizität“ eines Liganden? Erläutern Sie das Prinzip an folgenden Ligand-Typen: Cyclopentadienyl, Olefine, Alkylgruppen, Allylgruppen, Diolefine, Aromaten.

Aufgabe 2. Erklären Sie die folgende Formelsymbolik: μ -CO, μ_3 -NO, μ -CR₂, μ_3 -CR, μ_2 -CO, μ_4 -PR, η^4 -C₆H₆, η^5 -cp, η^3 -cp, μ -PR₂, μ_3 -H, η^6 -C₆H₆, η^3 -C₃H₅, η -C₃H₅, η^1, η^2 -C₃H₅, η^1 -C₃H₅.

Aufgabe 3. Überprüfen Sie, ob der Komplex $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2]^+$ in seiner Zusammensetzung der Elektronenzählweise der 18e-Regel entspricht. Welche formale Oxidationsstufe würden Sie jeweils den beiden Metallatomen zuordnen, begründen Sie Ihre Entscheidung. Zeichnen Sie eine ausführliche Strukturformel des Moleküls. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein Quintett bei $\delta = 10.2$. Ordnen Sie dieses Signal zu und erklären Sie das Zustandekommen der angegebenen Signalmultiplizität.

Aufgabe 4. Überprüfen Sie, ob die nachfolgenden Organometallkomplexe die 18e-Regel erfüllen:



- c) $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$
- d) $[\text{Mo}(\eta^4\text{-nbd})(\text{CO})_4]$ (nbd = Norbornadien)
- e) $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_2)]$
- f) $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$
- g) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_6]$
- h) $[\text{CoMe}(\eta^5\text{-cp})(\text{PR}_3)_2]^+$
- i) $[\text{RhCl}(\text{H})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$
- j) $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$

Aufgabe 5. Geben Sie jeweils den Wert für n in folgenden Komplexverbindungen an: $[\text{Mn}_2(\text{CO})_n]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_n]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^{2+}$, $[\text{V}(\text{CO})_n]^-$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_n]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n]^{2-}$, $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_n]^-$ und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_n]$. Benennen Sie die Komplexe mit systematischem Namen.

Aufgabe 6. Überprüfen Sie, ob der Komplex $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-cp})(\mu\text{-NO})\}_2]$ in seiner Zusammensetzung der Elektronenzählweise der 18e-Regel entspricht. Sollten die Kriterien nicht dafür erfüllt sein, ist es dann dennoch möglich, die Bindungssituation im Sinne der 18e-Regel zu diskutieren? Wenn ja, wie?

Aufgabe 7. Diskutieren Sie folgende Trends im Übergangsmetall-Block des PSE: Wann treten binäre Metallcarbonylkomplexe als einkernige, wann als zweikernige Verbindungen auf? Welcher Trend ist dagegen bei Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexen zu beobachten? Begründen Sie Ihre Antwort anhand von bekannten Verbindungen der Gruppen 6 bis 10.

**Übungsaufgaben in Vorbereitung auf die Klausur zur Vorlesung
„Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle“ (WS 2009/10)**

(Stichpunkte zu den Lösungen)

27.01.2015

zu 1)

Unter Haptizität eines Liganden in einem Organometallkomplex versteht man den Bindungsmodus, wie viele C-Atome des Organoliganden an das ÜM gebunden sind. Symbolik: η^x mit x = Anzahl der C-Atome ($\eta = \eta^1$). μ_x = Verbrückungsmodus ($\mu = \mu_2$), gibt an, wie viele M-Atome von einem Liganden (demselben) verbrückt werden.

Beispiele Haptizität:

η^5 -cp: cyclopentadienyl ($C_5H_5^-$), aromatisch („zentrosymmetrisch“) gebunden.

η^4 -cpH: Cyclopentadien (C_5H_6), über die zwei olefinischen π -Bindungen (also 4 C-Atome) an ein ÜM gebunden.

η^3 -cp: cyclopentadienyl (aromatisch), aber nur über 3 C-Atome als Allyl-Ligand ($C_3H_5^-$) gebunden.

$\eta^2:\eta^3$ -cp: cyclopentadienyl (aromatisch): 3 C-Atome binden allylisch an ein M und 2 C-Atome binden (neutral) an ein anderes M; cp hier als Brückenligand, z.B. $M(\mu-\eta^2:\eta^3-C_5H_5)M$.

η^2 -cpH: Cyclopentadien (C_5H_6), nur über eine olefinische π -Bindung (also 2 C-Atome) an ein ÜM gebunden.

η -cp: cyclopentadienyl (C_5H_5), sozusagen als Alkyliligand (σ -Komplex) über nur 1 C-Atom gebunden.

Olefine: η^2 - C_2H_4 (Ethen), η^2 - C_8H_{14} (*cis*-Cycloocten, coe)

Diolfine: η^2 - C_4H_6 (1.3-Butadien); η^4 - C_8H_{12} (1.5-Cyclooctadien, cod), selten auch η^2 gebunden, eine Doppelbindung bleibt nicht koordiniert.

Allyl-Liganden: $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$; der Ligand ist als Monoanion zu betrachten;

$\eta\text{-C}_3\text{H}_5$ bedeutet Ligand ist als Alkylgruppe (σ -Komplex) gebunden, Bsp.:

$[\text{Mo}^{\text{II}}(\eta^5\text{-cp})(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (18VE). Der Komplex kann (photochemisch) eine σ - π -Umlagerung eingehen. Zunächst entsteht unter Abspaltung eines CO-Liganden ein *koordinativ ungesättigter* 16VE- Komplex $[\text{Mo}^{\text{II}}(\eta^5\text{-cp})(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (σ -Komplex), der schließlich in den Allylkomplex $[\text{Mo}^{\text{II}}(\eta^5\text{-cp})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (18 VE, π -Komplex) umlagert.

Aromaten als Liganden:

$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, (aromatisches Benzol), häufige Koordination, z.B. in Komplexen vom „Sandwich“-Typ, z.B. Bis(benzol)-chrom(0).

Aber auch als Brückenligand in Mehrkernkomplexen, z.B.

$[(\eta^5\text{-cp}^*)(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Re}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-cp}^*)]$ ($\text{cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), jedes M-Atom genügt der 18e-Regel.

Weitere Beispiele:

$[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ (18 VE): Cycloheptatrien ist (neutral) als Diolefin gebunden, Siebenring ist nicht planar.

$[\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]^-$ (18 VE): Cycloheptatrienyl ist anionisch über ein Allylsystem gebunden (zwei olefinische Doppelbindungen sind nicht an Komplexbildung beteiligt, Siebenring ist planar).

zu 2)

Vieles wurde mit der Beantwortung in (1) schon geklärt. Beachten Sie folgendes:

- $\mu\text{-CO} = \mu_2\text{-CO}$, 2 M werden verbrückt, Bsp. $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_6] = [\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$
- $\mu_3\text{-NO}$, 3 M werden überbrückt (*Verkappung* über einer Dreiecksfläche),

Bsp.: $[\text{Mn}_3(\eta^5\text{-cp})_3(\mu_3\text{-NO})(\text{NO})_3]$; Hier bietet sich Elektronenzählen an – erfüllt der Cluster die 18e-Regel? Antwort: ja! Bedenken Sie, dass der NO-Ligand stets mit 3e in die Rechnung eingeht, egal ob er terminal, verbrückend oder verkappend gebunden ist. Also: $3 \times \text{Mn}^{\text{I}}$ (18e), $3 \times \text{cp}$ (18e), $4 \times \text{NO}$ (12e) = 48 VE. Es liegt ein der 18e-Regel entsprechender (elektronenpräziser) Trimetallcluster vor. Die Kristallstrukturanalyse bestätigte die Molekülstruktur des Metalldreiecks mit 3 M-M-Bindungen.

- $\mu\text{-CR}_2$: Carbenligand (neutraler Zweielektronenligand) = $\mu_2\text{-CR}_2$

- $\mu_3\text{-CR}$: Alkyliden-Ligand (Carbin), beachten: als 3e-Ligand berücksichtigen,

Bsp.: $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CMe})(\text{CO})_9]$, $3 \times \text{Fe}^{\text{I}}$ (21e), $3 \times \text{H}$ (6e), $1 \times \text{CR} = 3\text{e}$, $9 \times \text{CO}$ (18e) = 48 VE (elektronenpräzise, 3 M-M); vs. Neutralzählweise: $3 \times \text{Fe}^0$ (24e), $3 \times \text{H}$ (3e), $1 \times \text{CR} = 3\text{e}$, $9 \times \text{CO}$ (18e) = 48 VE.

- $\mu_2\text{-H} = \mu\text{-H}$ (2 M verbrückt), $\mu_3\text{-H}$, selten auch $\mu_4\text{-H}$; stets als 2e-Ligand (bei ionischer Zählweise) rechnen.

- $\mu\text{-PR}_2$ (2 M verbrückt), Phosphanido-Ligand (veraltet „phosphido“), abgeleitet von einem sekundären Phosphan (PR_2H); bei ionischer Zählweise als 4e-Ligand rechnen (neutral: 3e), ebenso auch $\mu\text{-Cl}$ oder $\mu\text{-SR}$ („isobale Verschiebung“), oder auch $\mu\text{-NR}_2$.

- $\mu_3\text{-PR}$ (3 M verbrückt), Phosphiniden-Ligand, abgeleitet von einem primären Phosphan (PRH_2), bei ionischer Zählweise als 6e-Ligand rechnen (neutral: 4e), ebenso auch $\mu_3\text{-Cl}$ (neutral: 5e; ionisch: 6e), oder $\mu_3\text{-S}$ (4e vs. 6e), oder auch $\mu_3\text{-NR}$; auch $\mu_4\text{-PR}$.

- $\mu\text{-PR}_3$: lange Zeit wurde für tertiäre Phosphanliganden kein verbrückender Modus gefunden, obwohl für CO dies häufig beobachtet wird. Inzwischen gibt es aber auch einige wenige Beispiele für den verbrückenden Modus tertiärer Phosphane.

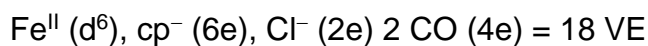
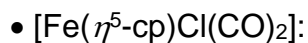
zu 3)

Der Komplex entspricht in seiner Zusammensetzung der 18e-Regel (34 VE). Es liegt eine Ru-Ru-Bindung vor (2e), somit wird $2 \times 18 = 36e$ berechnet. Es handelt sich hier um einen sog. „A-Frame“-Komplex. Die hohe Symmetrie ergibt vier chemisch äquivalente P-Kerne, somit wird das Hydridsignal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu einem Quintett aufgespalten.

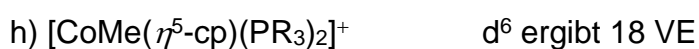
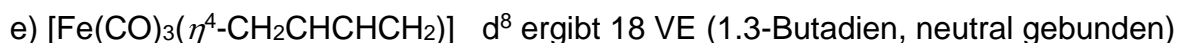
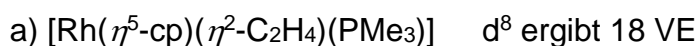
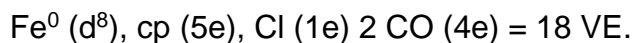
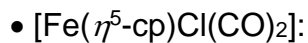
zu 4)

Einführend (zur Wiederholung):

Ionische Valenzelektronenzählweise (Elektronenpaar-Methode):



Kovalente Valenzelektronenzählweise (Neutralligand-Methode):



zu 5)

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	Decacarbonyldimangan(0) (<i>Mn-Mn</i>)
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	-Tetracarbonylferrat(-II)
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$	-Tetracyanidonickelat(0)
$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	Hexacarbonyleisen(II)-
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	-Hexacarbonylvanadat(-I)
$[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$	Dodecacarbonyltetracobalt(0) (<i>6 Co-Co</i>)
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$	-Octacarbonyldiferrat(-I)
$[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]^-$	Undecacarbonyl-hydrido-triferrat(0) vs. Undecacarbonyl-hydrido-triferrat(1-)
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	Dodecacarbonyltriruthenium(0) (<i>3 Ru-Ru</i>)

zu 6)

Wir betrachten den Komplex mit jeweils Fe^I (d^7), somit errechnen sich insgesamt 32 VE: $(2 \text{ Fe}, 14e) + (2 \text{ cp}, 12e) + (2 \text{ NO}, 6e) = 32$. Um der 18e-Regel gerecht zu werden, fehlen hier 4 VE, diese könnten formal in einer M-M-Doppelbindung stecken. Was spricht dafür? a) Der gefundene Fe-Fe-Abstand (Ergebnis der RKSA) ist kürzer als der einer Fe-Fe-Einfachbindung. b) Die Verbindung ist diamagnetisch, was generell für eine Bindung zwischen den Fe-Atomen spricht. c) An die formale Fe-Fe-Bindung lässt sich das Carben Methylen addieren, was auch den Doppelbindungscharakter dieser M-M-Bindung stützt, wobei dies aber keinen eindeutigen Beweis darstellt. (Bedenken Sie immer, dass es generell keine Methode gibt, M-M-Bindungen nachzuweisen.)

zu 7)

Die 18e-Regel gilt hier streng, daher finden wir folgende Trends: *Homoleptische Metallcarbonylkomplexe* sind bei gerader Gruppennummer des ÜM einkernig, bei ungerader Gruppennummer im einfachsten Fall „gezwungenermaßen“ (weil ungerade VE-Zahl von M) zweikernig (Gruppe 6 bis 10):

6.	7.	8.	9.	10.
$[M(CO)_6]$	$[M_2(CO)_{10}]$	$[Fe(CO)_5]$	$[Co_2(CO)_8]$	$[Ni(CO)_4]$
(M = Cr, Mo, W)	(M = Mn, Tc, Re)			

Die mehrkernigen Komplexe weisen u.a. M-M-Bindungen auf.

Carbonyl-cyclopentadienyl-Komplexe:

Hier kehren sich die Verhältnisse um, da der cp-Ligand mit seiner negativen Ladung dem Element mit gerader Gruppennummer eine ungerade VE „aufzwingt“ (ionische Zählweise).

Bsp.: „ $[Cr_{cp}(CO)_3]$ “ ergibt nur 17 VE. Streng genommen liegt ein instabiles Radikal vor, das unter Ausbildung einer Cr-Cr-Bindung „dimerisiert“: $[{Cr_{cp}(CO)_3}]_2$.

Andere Schreibweisen sind: $[Cr_2cp_2(CO)_6]$ oder $[(CO)_3cpCr-Cr_{cp}(CO)_3]$.

6.	7.	8.	9.	10.
$[{Mcp(CO)_3}]_2$	$[Mcp(CO)_3]$	$[{Mcp(CO)_2}]_2$	$[Mcp(CO)_2]$	$[{Mcp(CO)}]_2$
Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni

Die Synthese erfolgt häufig durch Reaktion von Dicyclopentadien (wird dabei am Siedepunkt „gecrackt“) mit dem jeweiligen Metallcarbonyl unter Rückflussbedingungen. Welcher Reaktionstyp liegt vor und welche Produkte entstehen dabei?