

Vorlesung Organometallchemie, WS 2011/12

Prof. Dr. C. C. Tzschucke

Übungszettel Nr. 3

Aufgabe 1

Komplex **1** (^{13}C -markiertes CH_3) wurde mit Säure behandelt.

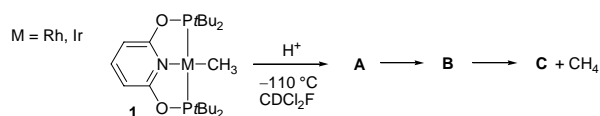
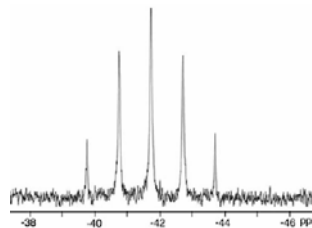
Für das Produkt wurde das oben gezeigte ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR Spektrum beobachtet:

M = Rh: $\delta -41.7$ ppm (quintet, $J_{\text{CH}} = 124.2$ Hz)

M = Ir: $\delta -20.6$ ppm (quintet, $J_{\text{CH}} = 93$ Hz)

CH_4 zum Vergleich: $\delta -4$ ppm (quintet, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz)

Beim Aufwärmen zerfällt das zunächst gebildete Produkt zu Verbindung **C** und Methan.



- Schlagen Sie eine einfache Darstellungsmethode für Komplex **1** vor.
- Schlagen Sie Strukturen für Verbindungen **A**, **B** und **C** vor.
- Ordnen Sie mittels der gegebenen ^{13}C -NMR-Spektren dem zunächst gebildete Produkt die jeweils korrekte Struktur zu.

Comment [C1]: cf. Brookhart
Science **2009** 326 553

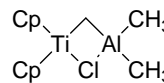
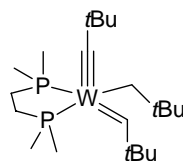
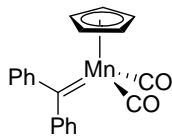
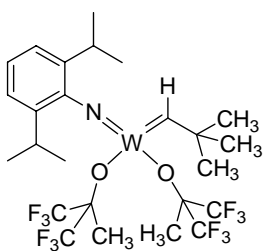
Aufgabe 2

Der Komplex $(\text{Cp}^*)_2\text{LuH}$ katalysiert die Reduktion von 1-Hexen mit H_2 zu Hexan sehr effektiv. Schlagen Sie einen plausiblen Katalysezyklus basierend auf den in der Vorlesung besprochenen Elementarreaktionen vor.

Comment [C2]: cf T. J. Marks
JACS **1985** 107 8111

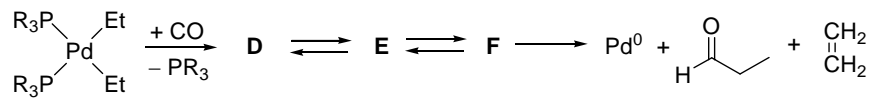
Aufgabe 3

Beschreiben Sie die folgenden Komplexe hinsichtlich ihrer Geometrie, Oxidationszahl des Metalls, d-Elektronenkonfiguration und Anzahl der Valenzelektronen.



Aufgabe 4

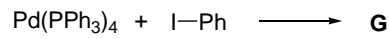
Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen. Um welche Elementarreaktionen handelt es sich?



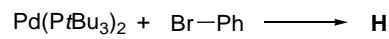
Aufgabe 5

Ergänzen Sie jeweils die fehlenden Strukturen.

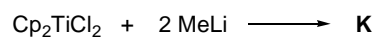
a)



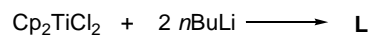
b)



c) Erklären Sie Unterschiede in der Stabilität von **K** und **L**. Schlagen Sie jeweils Zersetzungswegen vor.

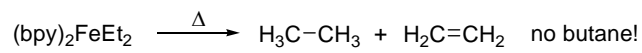


d)



Aufgabe 6

In der folgenden Reaktion wird ein 1:1 Verhältnis von Ethan und Ethen (jeweils 1 Äquivalent pro Fe-Komplex) gebildet, aber kein Butan. Schlagen Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus vor und erklären Sie, warum die Reaktion erst bei relativ hoher Temperatur eintritt. bpy = 2,2'-Bipyridyl



Organometallics, WS 2011/12

Prof. Dr. C. C. Tzschucke

Problem set 3

Question 1

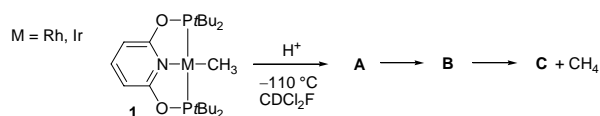
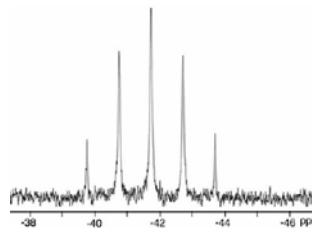
Complex **1** (^{13}C -labeled CH_3) was treated with acid. The product showed the ^1H -coupled ^{13}C -NMR spectrum pictured on the right:

$\text{M} = \text{Rh}$: $\delta -41.7$ ppm (quintet, $J_{\text{CH}} = 124.2$ Hz)

$\text{M} = \text{Ir}$: $\delta -20.6$ ppm (quintet, $J_{\text{CH}} = 93$ Hz)

CH_4 (for comparison): $\delta -4$ ppm (quintet, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz)

Upon warming the initially formed product decomposes into **C** and methane.



- Suggest a simple preparation of complex **1**.
- Suggest plausible structures for **A**, **B**, and **C**.
- Assign the structure of the initially formed product with the help of ^{13}C NMR spectral data given.

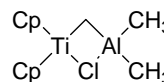
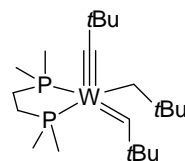
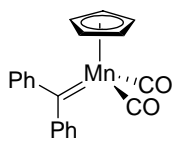
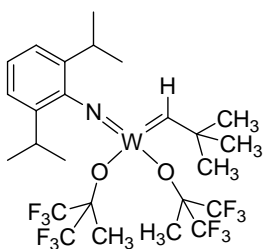
Question 2

$(\text{Cp}^*)_2\text{LuH}$ is a very effective catalyst for the reduction of 1-hexene with H_2 to hexane.

Suggest a plausible catalytic cycle based on the elementary reaction steps discussed in lecture.

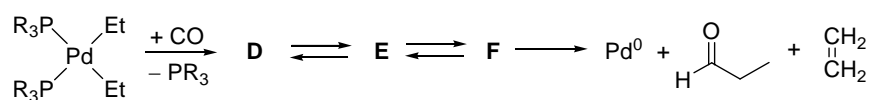
Question 3

For the following complexes assign the coordination geometry, oxidation state of the metal, d-electron configuration and the valence electron count.



Question 4

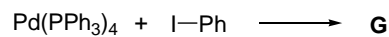
Complete the missing structures. What elementary reaction steps are involved?



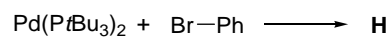
Question 5

Complete the missing structures in the following schemes.

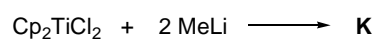
a)



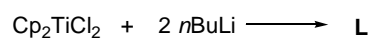
b)



c) Explain the differences in reactivity between **K** and **L**. Suggest decomposition pathways.



d)



Question 6

The following reaction forms ethane and ethene in a 1:1 ratio (1 equivalent of each per Fe-complex), but no butane. Suggest a plausible reaction mechanism and explain, why the reaction only occurs at elevated temperature. bpy = 2,2'-Bipyridyl

