

Klausurergebnisse

Organometallchemie / Organometallics
Dozent: C. C. Tzschucke

21122a (WS 2011/12)

Matrikelnummer	Punkte	Prozent	Nachklausur Punkte	Prozent	Note
****010	27,5	27,5	NE	0,0	5
****022	52,5	52,5			4
****033	52	52	92	83,6	2
****046	54,5	54,5			3,7
****067	33,5	33,5	72	65,5	3
****070	23,5	23,5	70	63,6	3
****082	NE	0	NE	0,0	5
****090	54,5	54,5	88	80,0	2
****110	58,5	58,5			3,3
****118	NE	0	47	42,7	5
****121	70	70	114,5	104,1	1
****125	57,5	57,5	96	87,3	1,7
****128	38	38	59	53,6	3,7
****134	78	78	92	83,6	2
****150	50	50	99,5	90,5	1,3
****156	44,5	44,5	110	100,0	1
****193	NE	0	NE	0,0	5
****197	71,5	71,5			2,7
****204	26,5	26,5	NE	0,0	5
****209	NE	0	NE	0,0	5
****217	NE	0	NE	0,0	5
****220	NE	0	42	38,2	5
****240	38,5	38,5	32	29,1	5
****270	32	32	55	50,0	4
****289	50	50			4
****296	AT	0	85	77,3	2,3
****350	40,5	40,5	60	54,5	3,7
****376	64	64			3
****411	34	34	43	39,1	5

Matrikelnummer	Punkte	Prozent	Nachklausur Punkte	Prozent	Note
****415	NE	0	NE	0,0	5
****439	28,5	28,5	44,5	40,5	5
****464	47,5	47,5	75	68,2	3
****479	58	58	102	92,7	1,3
****507	43,5	43,5	94	85,5	1,7
****524	14,5	14,5	90	81,8	2
****530	41,5	41,5			
****574	80,5	80,5			2
****600	65,5	65,5	96	87,3	1,7
****633	62,5	62,5	96	87,3	1,7
****647	46	46	NE	0,0	5
****649	88	88			1,7
****657	50	50	NE	0,0	4
****685	51	51	72	65,5	3
****688	41	41	63	57,3	3,7
****723	3	3	24	21,8	5
****741	NE	0	92	83,6	2
****749	60	60	93	84,5	1,7
****800	41	41	70	63,6	3
****807	61	61			3,3
****833	NE	0	NE	0,0	5
****844	36	36			5
****865	93	93	117	106,4	1
****898	NE	0	51	46,4	5
****933	62,5	62,5			3,3
****950	60,5	60,5			3,3
****977	40	40	48	43,6	5
****996	59	59	102	92,7	1,3
****999	NE	0	NE	0,0	5

Klausureinsicht:
Freitag, 13. April 2012
13:45 Uhr, Raum 34.16/17

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organometallchemie/Organometallics VL21122

Datum: 30.03.2012

Date:

Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 110 + 35 Bonus-Punkte

Mindestpunktzahl / *Min of points* 55

Seite/Assistent	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13				
Punkte															
Summe:															

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname: <i>Last name:</i> +-----+ Vorname: <i>First name:</i> +-----+ Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	Studiengang: <input type="checkbox"/> Biochemie <input type="checkbox"/> Chemie <input type="checkbox"/> Biologie <input type="checkbox"/> Lehramt Chemie
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please observe the following:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Termin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und
- dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.

Die Klausur hat 9 Aufgaben und 3 Zusatzaufgaben!

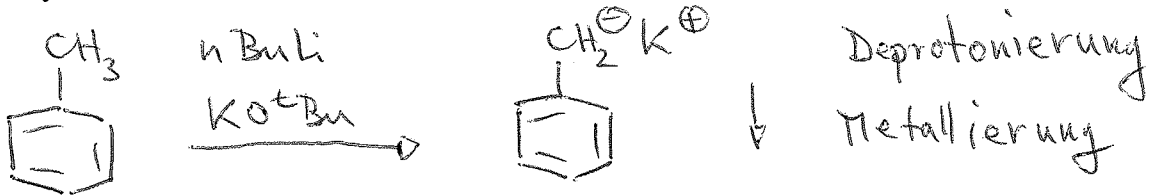
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 1

12 Punkte

Geben Sie geeignete Darstellungsmethoden für die folgenden metallorganischen Verbindungen an. Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichung. Wie heißt der jeweils verwendete Reaktionstyp?

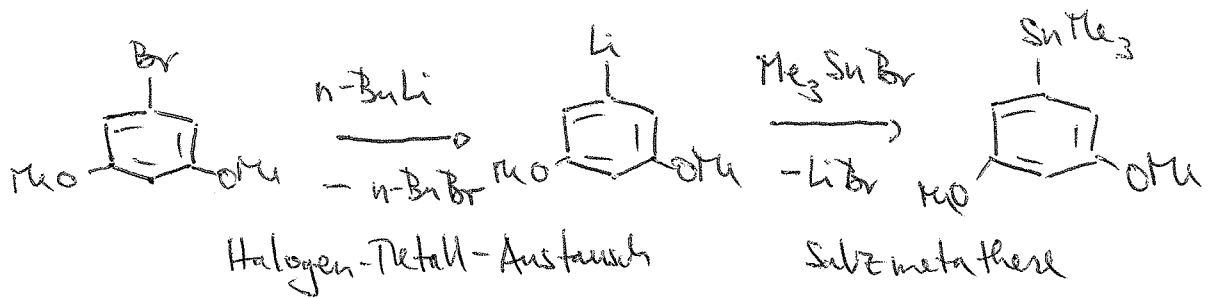
a) Benzylkalium



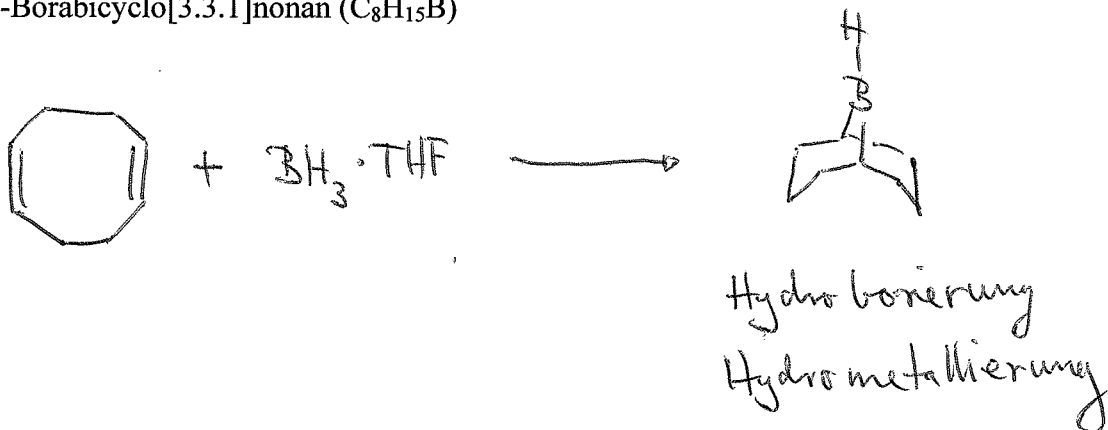
b) *n*-Butyllithium



c) (3,5-Dimethoxyphenyl)trimethylzinn



d) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan ($C_8H_{15}B$)

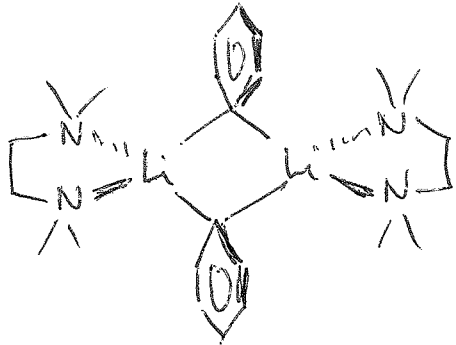


Aufgabe 2

12 Punkte

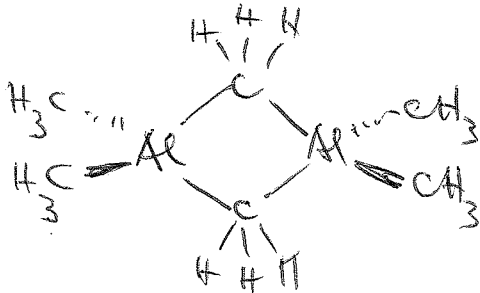
Geben Sie mittels einer klaren räumlichen Zeichnung die Struktur der folgenden Verbindungen an. Beschreiben Sie jeweils kurz die wesentlichen Merkmale der Struktur.

a) Phenyllithium-TMEDA-Addukt im Festkörper (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diaminoethan)



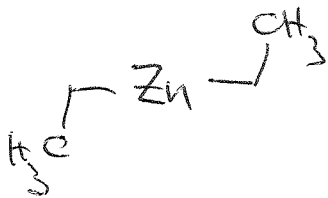
- Dimer
- Li tetraedisch koordiniert
- verbindende Phenylringe

b) Trimethylaluminium im Festkörper



- Dimer
- Al tetraedisch koordiniert
- zwei verbindende Methylgruppen
- vier terminale Methylgruppen

c) Diethylzink in Reinsubstanz bei Raumtemperatur. Geben Sie zusätzlich die wesentlichen chemischen und physikalischen Substanzeigenschaften an (insges. 3 Stichworte).



- monomer
- Zn linear koordiniert
- Flüssigkeit bei R.T.
- niedriger Siedepunkt
- Pyrophor

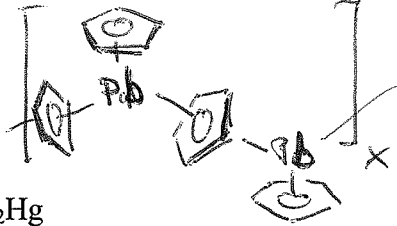
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 3

10 Punkte

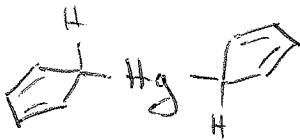
Zeigen Sie die Strukturen der folgenden Verbindungen und beschreiben Sie jeweils kurz die wesentlichen Merkmale der Struktur. (Cp = cyclopentadienyl)

a) Cp_2Pb



- polymere Kettenstruktur
- ein Cp η^5 -koordiniert an ein Pb: "terminal"
- ein Cp η^5 - von zwei Pb symmetrisch koordiniert: "verbrückend"
- Pb trigonal planar koordiniert

b) Cp_2Hg



- monomere Struktur
- Hg linear koordiniert
- Cp jeweils η^1 .

c) $[\text{Cp}_2\text{Al}]^+$



- Sandwichstruktur: Cp parallel, η^5

d) CpK



- Zick-zack-Kette polymer
- K^+ gewinkelt koordiniert
- Cp symmetrisch η^5 zwischen K^+

e) Cp_2Mg



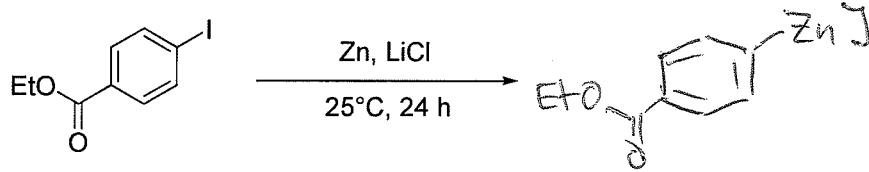
- Sandwichstruktur
- Cp parallel, η^5
- Mg symmetrisch linear koordiniert.

Aufgabe 4

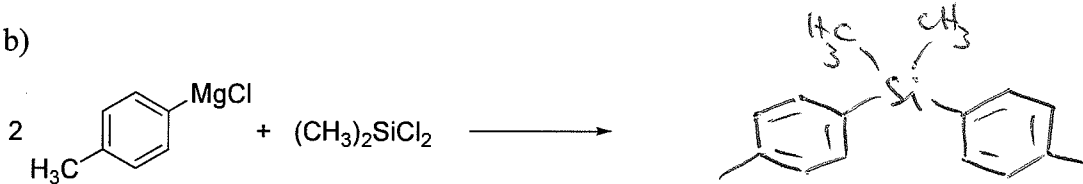
10 Punkte

Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsschemata und geben Sie jeweils die Hauptprodukte an.

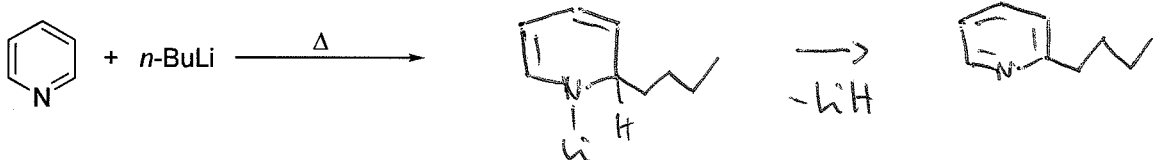
a)



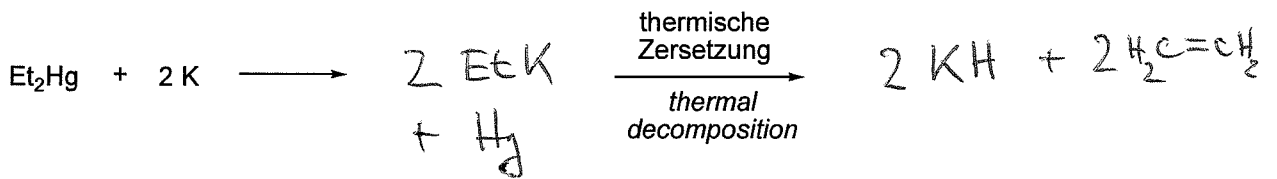
b)



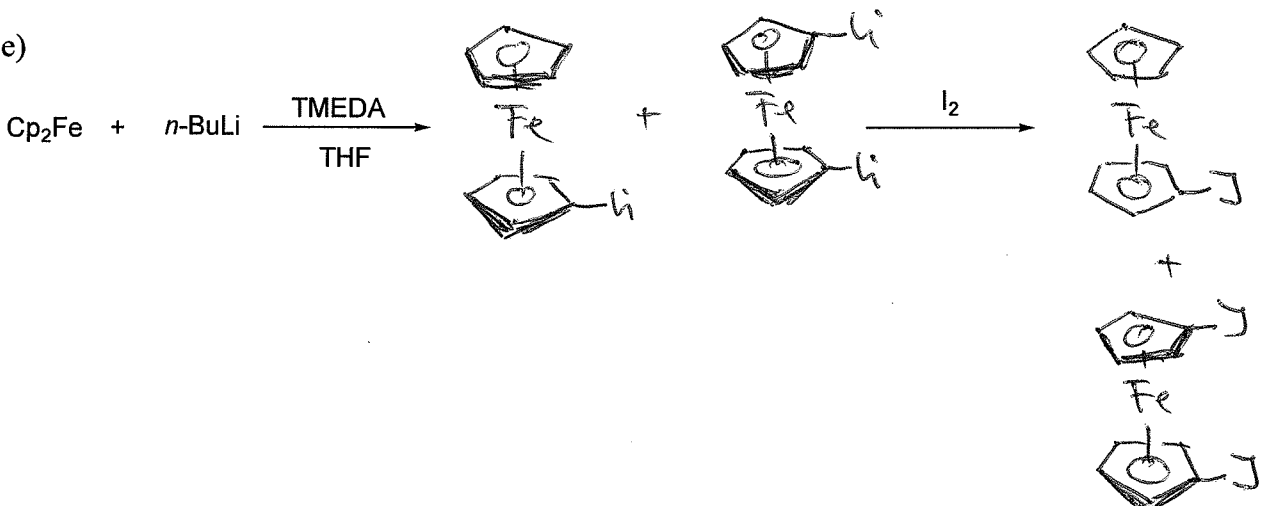
c)



d)



e)

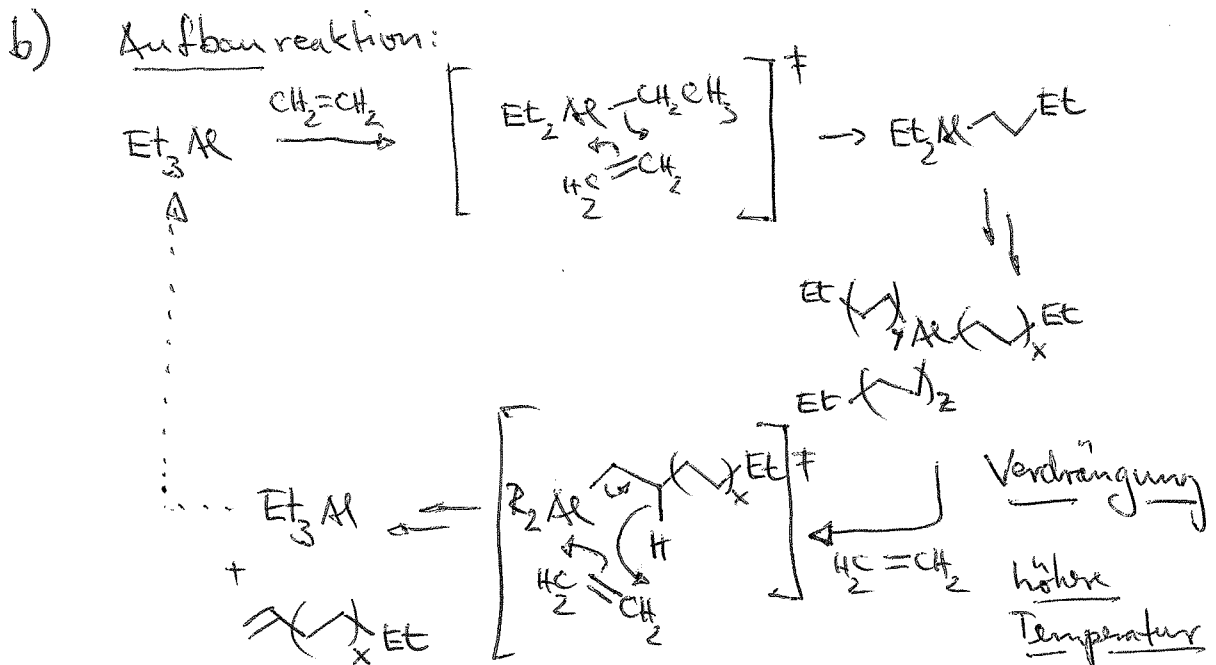
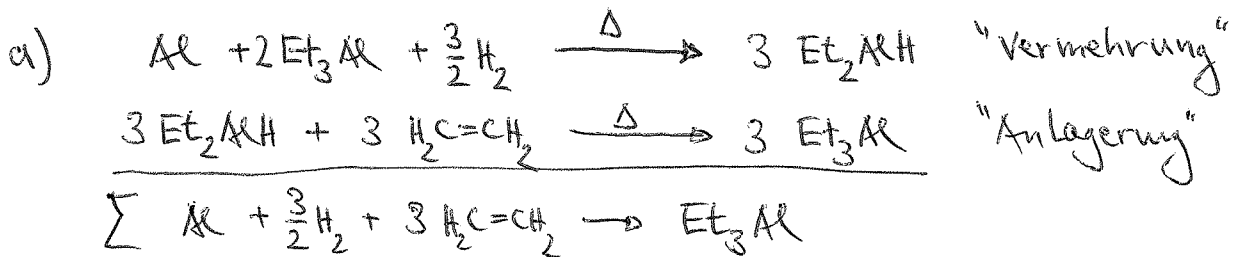


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

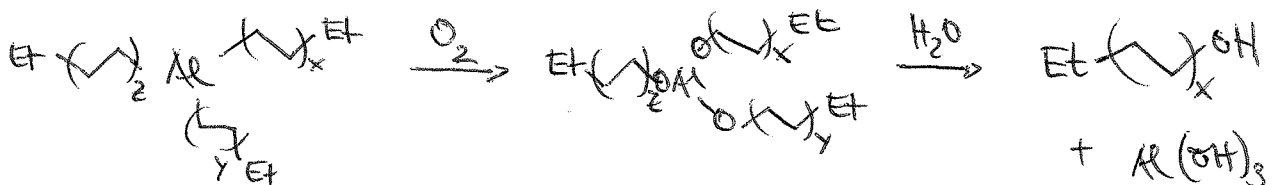
Zusatzaufgabe A

15 Bonus-Punkte

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die technische Darstellung von Triethylaluminium nach dem Ziegler-Direktverfahren.
- b) In einem zweistufigen technischen Verfahren wird Triethylaluminium für die Herstellung langkettiger terminaler Olefine genutzt. Formulieren Sie für *beide* Verfahrensschritte jeweils die Reaktionsgleichung und den Übergangszustand der Reaktion. Durch welchen wesentlichen Prozessparameter unterscheiden sich die Verfahrensschritte?
- c) Wie muss der Prozess abgewandelt werden, um langkettige Alkohole darzustellen? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen und geben Sie eine typische Anwendung der Produktalkohole an.



c) Oxidation mit Sauerstoff:

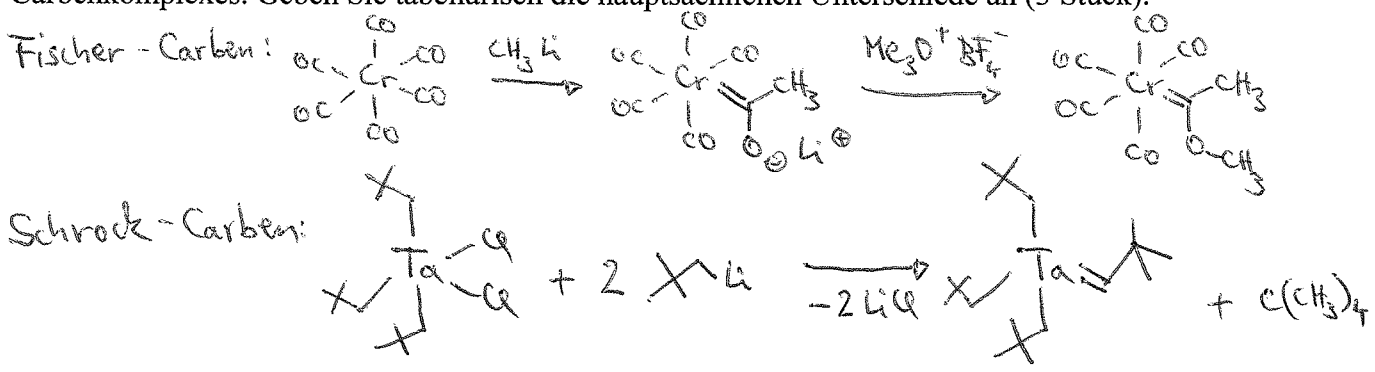


Die Alkohole werden in großem Maßstab zur Produktion von Tensiden verwendet.

Zusatzaufgabe B

9 Bonus-Punkte

Beschreiben Sie die Synthese je eines beliebigen Fischer- und eines Schrock-Carbenkomplexes. Geben Sie tabellarisch die hauptsächlichen Unterschiede an (3 Stück).

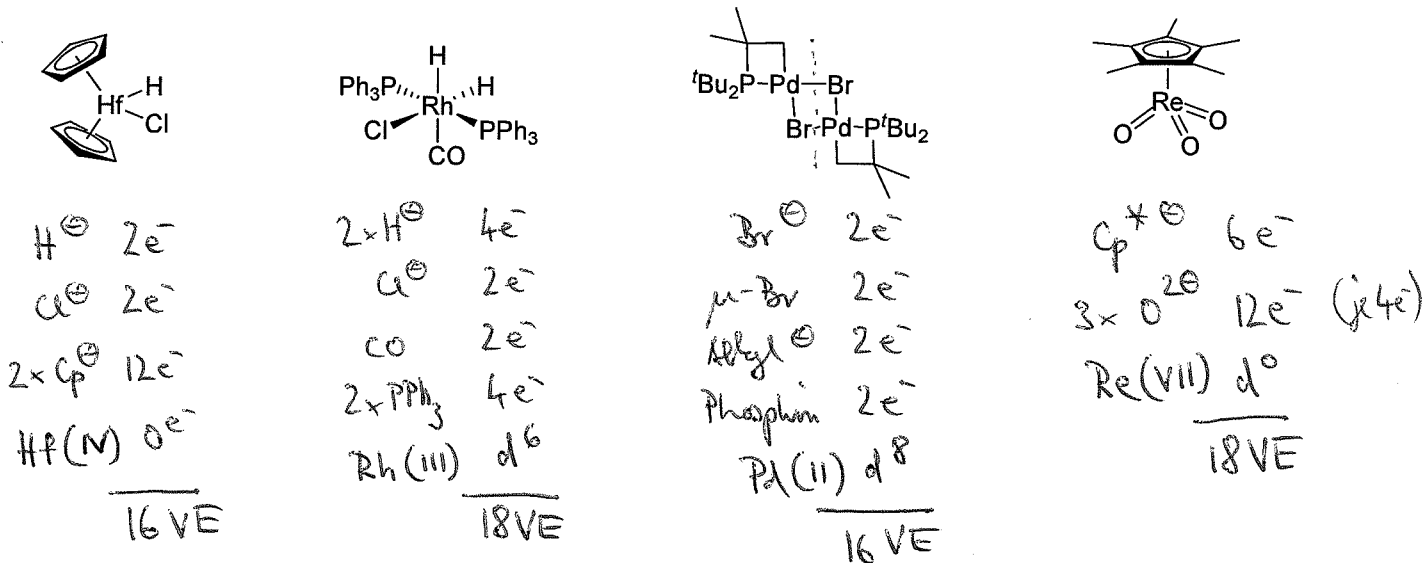


Schrock Carbene	Fischer Carbene
- hohe Ox-Stufe d. Metalls	- niedrige Ox-Stufe d. Metalls
- nur Alkyl- bzw H-Substituenten am Carben-C	- Heteroatom mit freiem e ⁻ -Paar am Carben-C
- nucleophiles Carben	- elektrophiles Carben

Aufgabe 5

8 Punkte

Geben Sie für die folgenden Komplexe jeweils die Oxidationszahl des Metalls und die Anzahl der Valenzelektronen an. Zeigen Sie Ihren Lösungsweg.



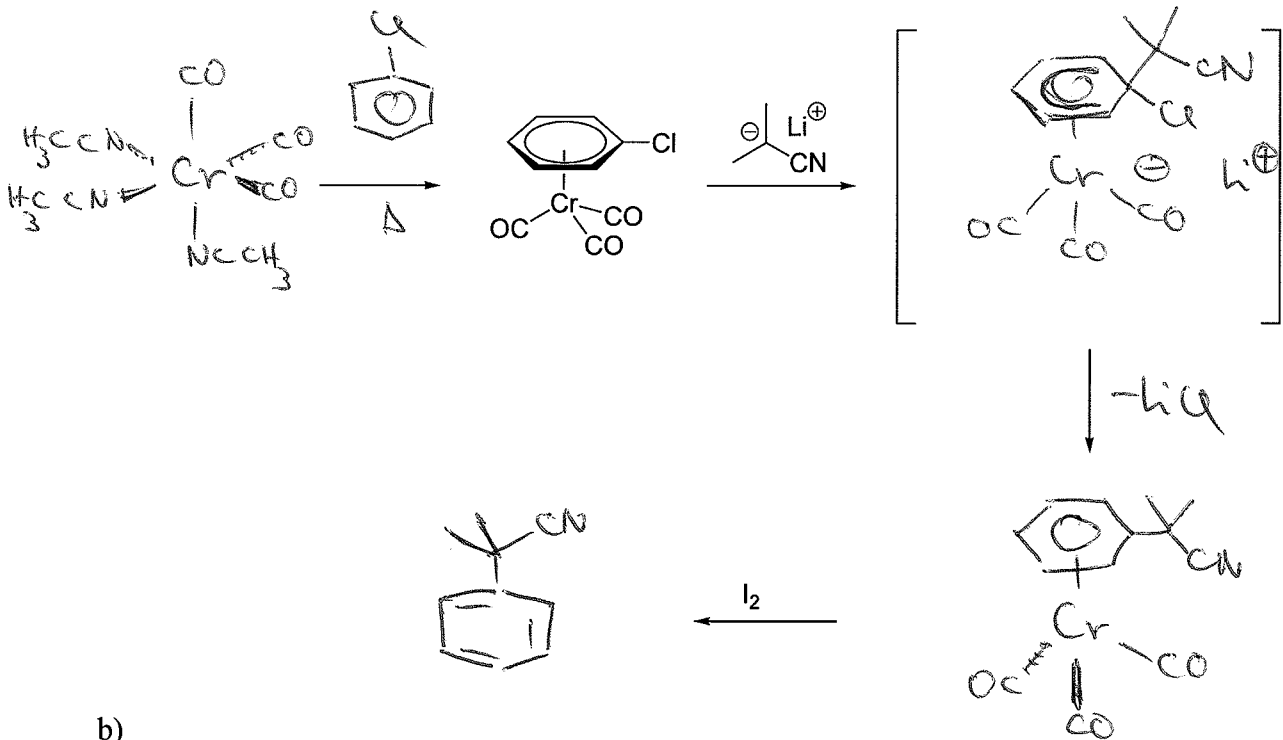
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 6

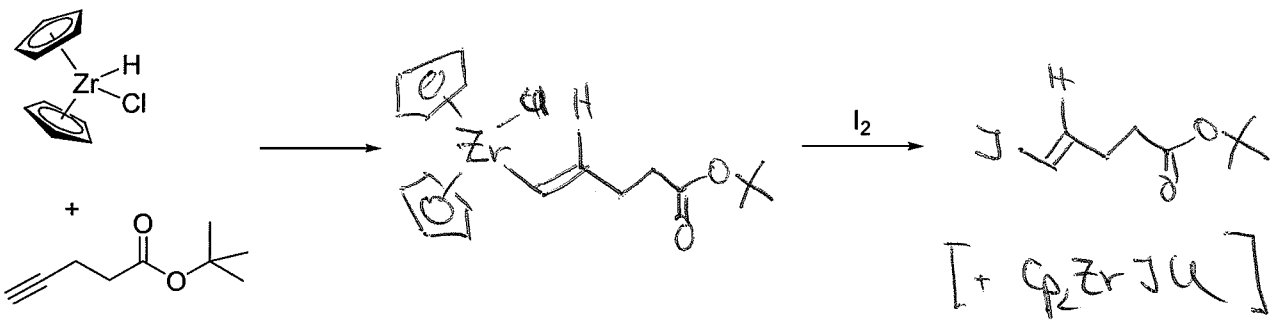
16 Punkte

Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Produkte und Reagenzien. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie.

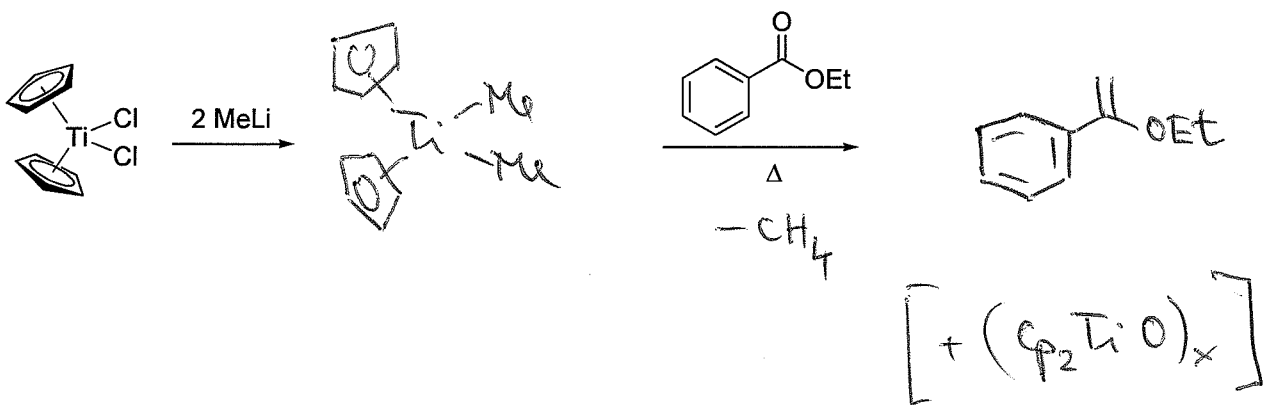
a)



b)



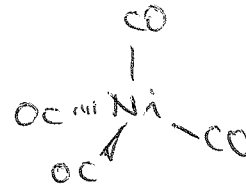
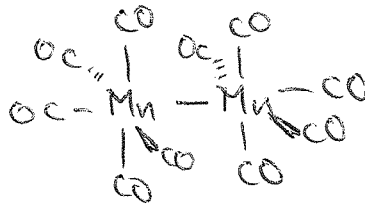
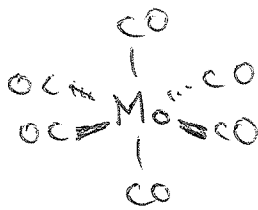
c)



Aufgabe 7

14 Punkte

a) Geben Sie für Mo, Mn und Ni jeweils die Struktur eines stabilen, homoleptischen, neutralen Metallcarbonyls an.



b) Wie unterscheidet sich die Frequenz der CO-Streckschwingung in den Komplexen

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ und $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$? Begründen Sie Ihre Antwort.

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$: CO Streckschwingung bei höherer Frequenz (kleinerer Wellenlänge)
 Durch die positive Ladung wird weniger Elektronendichte in die π^* -Orbitale der CO-Bindung übertragen als bei $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ (=schwächere Rückbindung). Folglich ist die CO-Bindung stärker und die IR-Frequenz höher.

c) Was versteht man unter einem "nicht-klassischen" Metallcarbonyl? Geben Sie ein Beispiel.

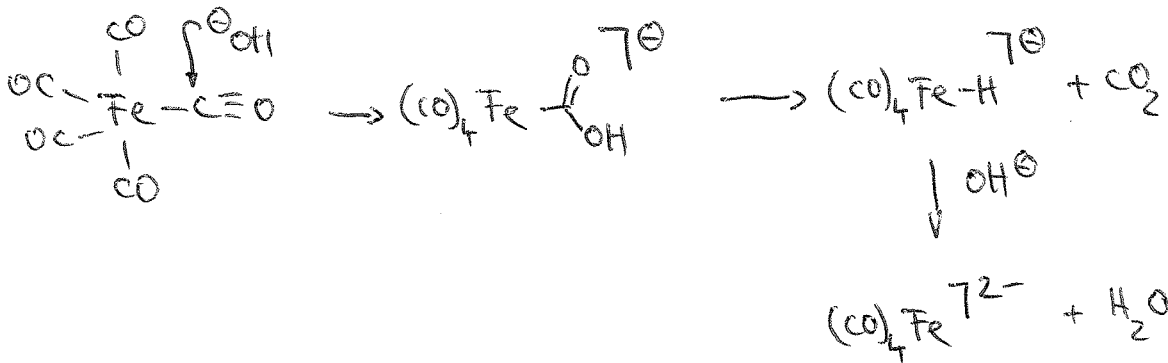
Begründen Sie die charakteristische Eigenschaft der nicht-klassischen Metallcarbonyle.

Carbonyl, deren CO-Streckschwingung höhere Frequenz als freies CO aufweist. z.B. $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$

- Praktisch keine Rückbindung vom typischerweise kationischen Metall
- CO-Bindung wird durch elektrostatische Anziehung noch verstärkt.

d) Formulieren Sie den Mechanismus der Hieber'schen Basenreaktion von

Eisenpentacarbonyl und Natriumhydroxidlösung.



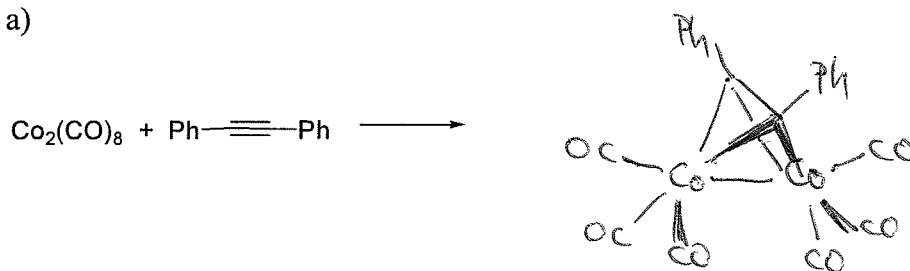
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 8

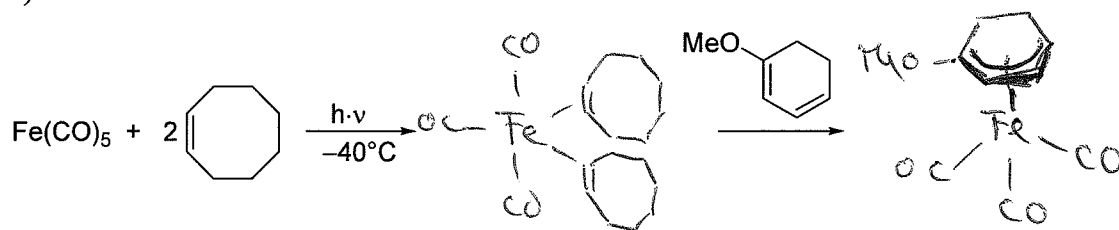
16 Punkte

Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsschemata und geben Sie jeweils die Hauptprodukte an.

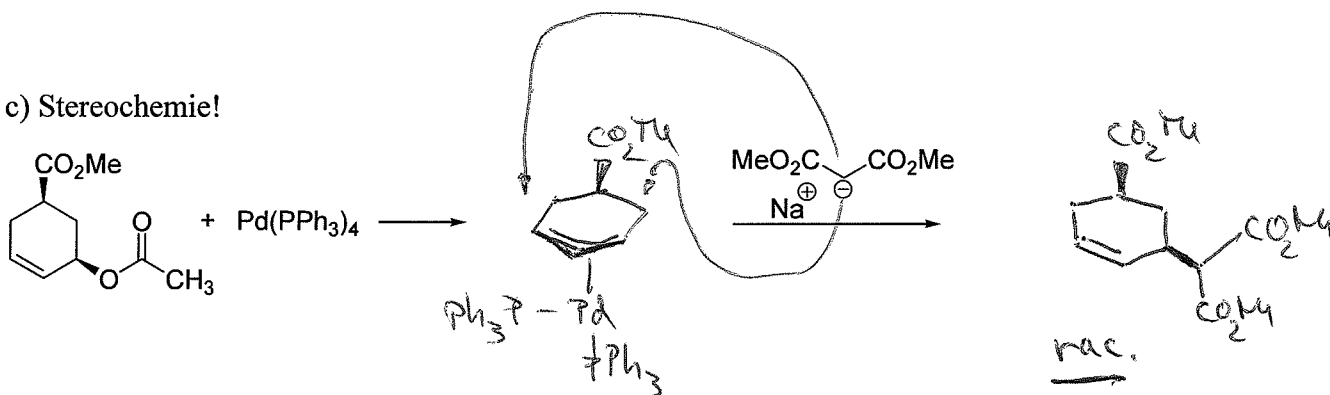
a)



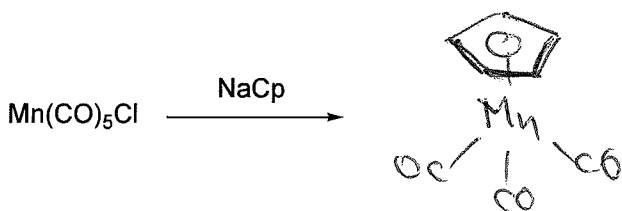
b)



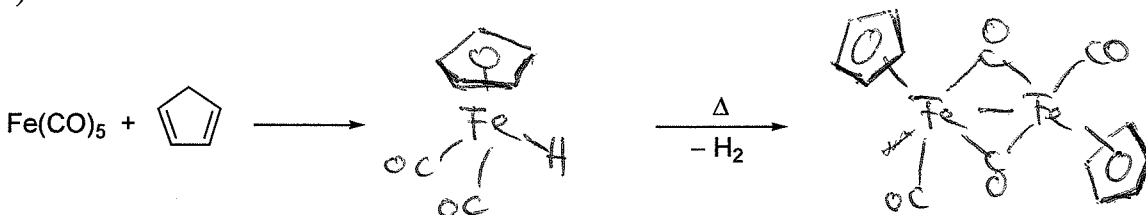
c) Stereochemie!



d)



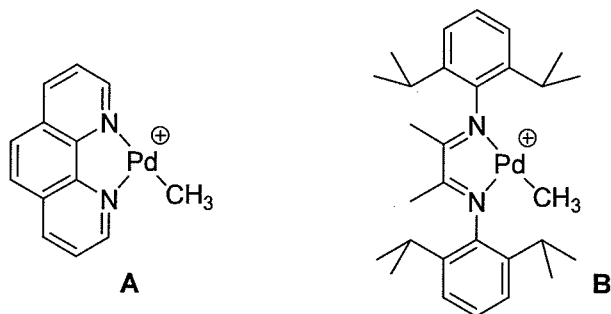
e)



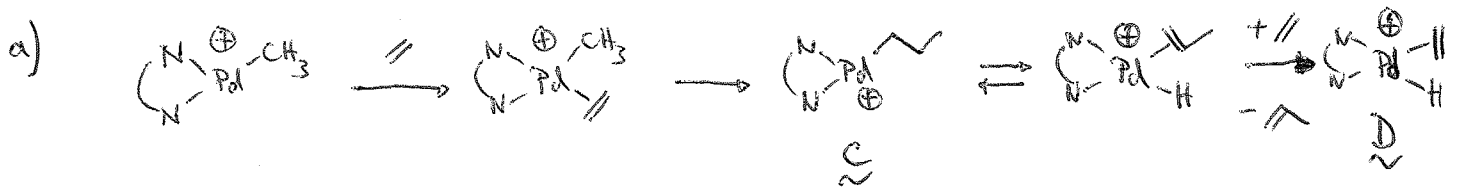
Aufgabe 9

12 Punkte

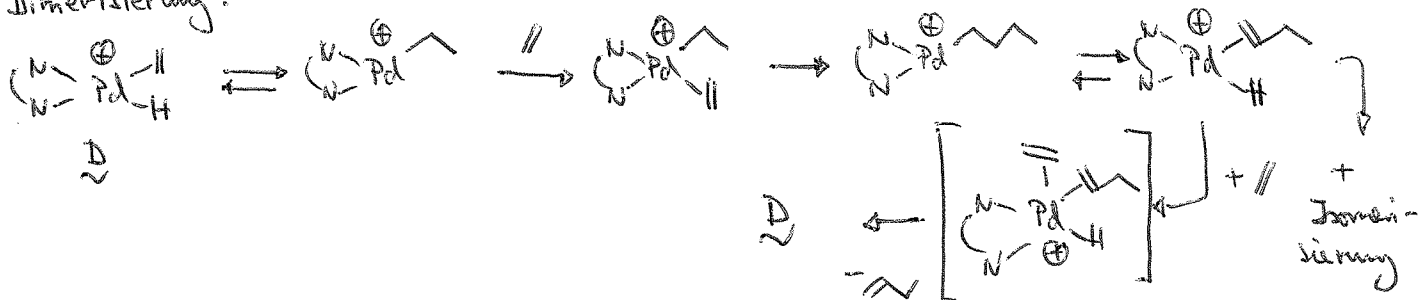
Kationische Palladiumkomplexe wie **A** oder **B** können sowohl die Dimerisierung von Ethylen zu Buten als auch die Polymerisation zu Polyethylen katalysieren.



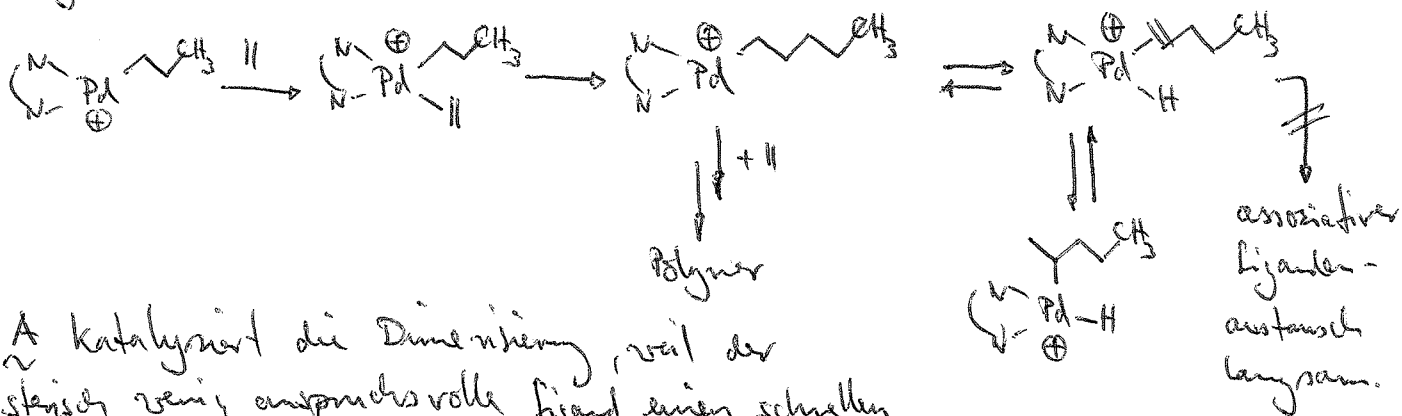
- a) Schlagen Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus für die Ethyldimerisierung bzw. Polymerisation vor.
- b) Welcher der Komplexe **A** und **B** katalysiert die Dimerisierung, welcher die Polymerisation? Begründen Sie anhand des Mechanismus und der Struktur der Liganden.



Dimerisierung:



Polymerisation



b) **A** katalysiert die Dimerisierung, weil der sterisch wenig anspruchsvolle Ligand einen schnellen assoziativen Austausch der Olefinliganden erlaubt

B katalysiert entsprechend die Polymerisation, weil der sterisch sehr anspruchsvolle Diiminligand den assoziativen Liganden austausch behindert, so daß die wachsende Alkylkette nicht vom Komplex abgespalten wird.

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Zusatzaufgabe C

11 Bonus-Punkte

a) Benennen Sie die beiden möglichen Mechanismen für einen Ligandenaustausch und geben Sie jeweils eine kurze Definition.

Assoziativer Ligandenaustausch: Ein neuer Ligand bindet zuerst, danach wird der austretende Ligand abgespalten.

Dissoziativer Mechanismus: Zuerst wird der austretende Ligand abgespalten, danach bindet der neue Ligand.

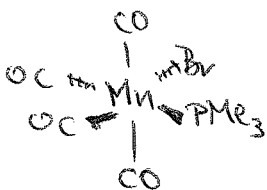
b) Beschreiben Sie ein geeignetes Experiment, um die Ligandenaustauschreaktion von $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ mit Trimethylphosphin zu untersuchen.

- Zeitabhängige Messung der Konzentrationen von Produkt, Edukt, durch IR-Spektroskopie oder ^{31}P -NMR
- Messung bei unterschiedlichen Phosphinkonzentrationen und unterschiedlichen Komplexkonzentrationen

c) Welchen Mechanismus erwarten Sie für den Ligandenaustausch von $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ mit Trimethylphosphin? Begründen Sie kurz. Welche charakteristische Beobachtung erwarten Sie in diesem Fall für das von Ihnen beschriebene Experiment?

- Dissoziativer Mechanismus da $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ein oktaedrischer, d.h. koordinativ gesättigter, 18 VE-Komplex ist.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Phosphinkonzentration aber v.v. Inhibition durch zusätzliches CO.

d) Welches Isomer des Monosubstitutionsprodukts wird gebildet? Warum?



Das cis-Isomer wird bevorzugt gebildet, weil CO-Liganden trans zu einem anderen CO-Liganden leichter dissoziieren. (trans-Effekt des CO)

Der CO-Ligand trans zum Br erfährt eine stärkere Rückbindung (Br keine Rückbindung) und dissoziiert deshalb nicht so leicht.