

SKRIPTUM zum Modul AC-3, Teil 1 (Sundermeyer)

Metallorganische Chemie der Haupt- und Nebengruppen-Elemente (2 SWS VL)

Empfohlene, ergänzende Literatur:

Elschenbroich, Organometallchemie, 6. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart 2008 (750 Seiten).

Mögliche Vertiefung der Metallorganischen Chemie im Master-Studium: Technische Homogenkatalyse AC-5 (Anwendungen) baut auf AC-3 (Grundlagen) auf.

Gliederung (15 Doppelstunden VL + Klausur-Vorbereitung)

1. Einführung: Metallorganische Verbindungen

- 1.1 Definition, Abgrenzung, Historische Entwicklung
- 1.2 Klassifizierung nach Bindungstyp, Polarität der M-C Bindung und Elektronegativität
- 1.3 Energetik, Stabilität / Instabilität, Inertheit / Labilität
- 1.4 Überblick über Knüpfungsmethoden für M-C-Bindungen

2. Metallorganische Chemie ausgewählter Elemente des s- und p-Blocks

- 2.1 Lithiumorganyle
- 2.2 Magnesiumorganyle
- 2.3 Aluminiumorganyle / Höhere Homologe
- 2.4 Zinnorganyle

3. Metallorganische Chemie der Elemente des d-Blocks mit d^{10} Konfiguration

- 3.1 Kupfer(I)organyle
- 3.2 Zink(II)organyle / Höhere Homologe

4. Einführung in die Metallorganische Chemie der Elemente des d-Blocks mit d^n Konfiguration

- 4.1 Unterschiede in der Organometallchemie der Metalle des s-, p-, d- und f-Blocks
- 4.2 Elektronenzählregeln und ihre Ausnahmen
- 4.3 Überblick über die d-Metall-Kohlenstoff-Bindungswechselwirkung
- 4.4 Wichtige Stoffklassen als Arbeitspferde der d-Metall-organischen Chemie

5. Liganden mit σ -Bindungen zu einem C-Atom

- 5.1 Alkylverbindungen, P-Ylide
- 5.2 C-Atom Teil eines π -Systems (Aryl, Alkenyl, Alkynyl, σ -Allyl, Acyl)

6. Liganden mit σ, π -Bindungen zu einem C-Atom

- 6.1 Carbonyl-, Thiocarbonyl- und Isonitril-Komplexe
- 6.2 Carben- bzw. Alkyliden-Komplexe
- 6.3 Carbin- bzw. Alkylidin-Komplexe
- 6.4 Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe

7. Liganden mit σ, π -Bindungen zu einem organischen π -System

- 7.1 Olefin-Liganden
- 7.2 1,3-Dien-Liganden
- 7.3 Alkin-Liganden
- 7.4 Aren-Liganden
- 7.5 π -Allyl-Liganden
- 7.6 π -Cyclopentadienyl-Liganden
- 7.7 Andere Enyl-Liganden

1. Einführung: Metallorganische Verbindungen

1.1 Definition, Abgrenzung, Historische Entwicklung

Eine **metallorganische** Verbindung enthält mindestens eine Metall-Kohlenstoff-Bindung zu einer organischen Baugruppe (σ - od. σ, π -gebunden) ausgehend von

Metallen des s-Blocks	(Li, Mg....),
Metallen des p-Blocks	(Al, In, Pb, Bi....),
Metallen des d-Blocks	(3d Metalle: Sc, Ti, V, Cu), (ebenso 4d- und 5d-Metalle).
Metallen des f-Blocks	(Lanthanoide La....Lu), (Actinoide Ac....Pu...).
Seltenerdmetallen:	Gruppe 3 + Lanthanoide

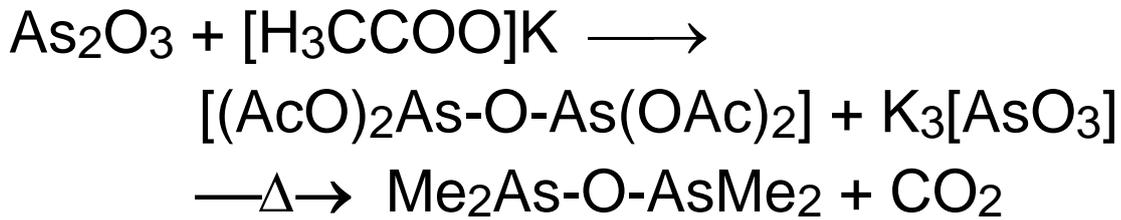
Abgrenzung:

Als nicht metallorganisch im engeren Sinn gelten Pseudohalogenide, d.h. Cyanidokomplexe L_nM-CN und Fulminate L_nM-CNO , Graphit-Interkalationsverbindungen, metallische Carbide.

Als **elementorganische** Verbindungen gelten kovalente Verbindungen der Nichtmetalle und Halbmetalle des p-Blocks (B, Si, P, As, S, Se) mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung zu einer organischen Baugruppe (σ - od. σ, π -gebunden).

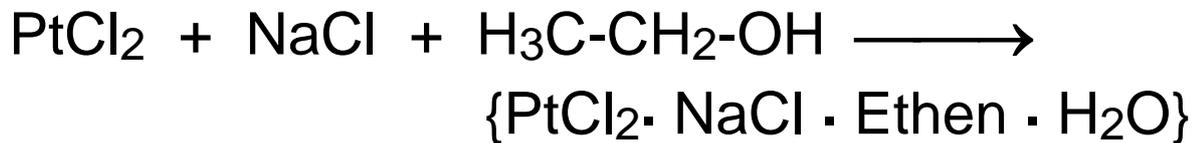
Historische Entwicklung

1760 Cadet: "Kakodyloxid" erste elementorgan. Verb.:

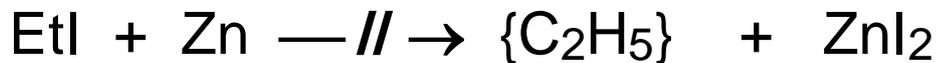


1827 Zeise'sches Salz: erster Olefinkomplex

$\text{Na}(\text{OH}_2) [\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ nach heutiger Kenntnis



1849 Frankland: Zinkorganyle auf der Suche nach "isolierbaren Ethylradikalen"



1852 - 60 Frankland: Hg-Alkyle:



Alkylgruppenübertragung durch Me_2Hg und Et_2Zn



Frankland führt das Konzept der "**Valenz**" ein und prägt den Begriff "**metallorganisch**".

1863 Friedel, Crafts: Organochlorsilane $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$

(Alkylgruppenübertragung durch R_2Zn)

1901 Kipping: hochmolekulares Diphenylsilicon



1943 Rochow, Müller: Direktsynthese
 $RX + Si$ (Cu-Kat. $300^{\circ}C$) \rightarrow Siliconindustrie.

1868 Schützenberger: erster Carbonylkomplex
 $[Pt(CO)Cl_2]_2$

1890 Mond: erstes binäres Metallcarbonyl
 $Ni(CO)_4$; flüchtig \rightarrow Ni-Raffination

1928-31 Hieber: Chemie der Metallcarbonyle,
 z.B. $[Fe(CO)_4X_2]$ (X = Hal, H)
 erster Hydridokomplex.

1938 Roelen: Co-Carbonyl katalysierte
 Hydroformylierung (Oxo-Prozess).

1900 Barbier + Grignard (sein Schüler, Nobelpreis):
 R-MgX Reagenzien;
 Vorteile gegenüber R-ZnX bzw. R_2Zn : weniger
 luftempfindlich, größeres Spektrum an RX
 einsetzbar und reaktiveres Synton für Carbanionen
 \rightarrow Organische Synthese

1909 Pope: erstes Übergangsmetall- σ -Organyl
 $[Me_3PtI]_4$

1917 Schlenk: Li-Alkyle durch Transalkylierung
 $2 Li + R_2Hg \longrightarrow 2 RLi + Hg$

1930 Ziegler, Gilman, Wittig: Li-Alkyle direkt aus
 $Li + RX$ (R = Hal, OR) \rightarrow Organische Synthese.

1951 Pauson, Miller: Darstellung + Struktur des Ferrocens Cp_2Fe ("**Sandwich-Komplex**").

1951 Dewar, 1953 Chatt, Duncanson:
Bindungsmodell für Alken-ÜM-Komplexe.

1952 Gilman: Erschließt mit der Synthese von $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ die synthetisch wichtige Klasse der Organocuprate.

1953 Wittig (Nobelpreis): Auf der Suche nach Phosphoranen $\text{Ph}_4\text{P-Me}$ (versuchte Synthese über $[\text{Ph}_3\text{P-Me}]\text{Cl} + \text{PhLi}$) werden die Phosphorylide entdeckt → Wittig-Reaktion.

1955 Fischer: Dibenzolchrom aus $\text{CrCl}_3 + \text{Al} / \text{AlCl}_3$ in Benzol $\longrightarrow [(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}] \text{AlCl}_4 \longrightarrow$
Reduktion mit Dithionit $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ zu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$
18 VE, gleiche VE-Zahl wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$

1955 Ziegler, Natta (Nobelpreis): Niederdruck-Polymerisation von Ethylen und Propylen;
Ziegler-Natta-Mischkatalysator AlR_3 / frühes ÜM-Halogenid (z.B. TiCl_3),

1980 Kaminsky: Methylalumoxan $[-\text{Al}(\text{Me})-\text{O}-]_n$ (MAO) + $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 \longrightarrow$ aktiver Homogenkatalysator

1982 Brintzinger: stereorigide, C_2 -symmetr. *ansa*-Metallocene → isotaktisches PP

1985 Brintzinger, Kaminsky: Kombination beider Entdeckungen.

1956 Brown (Nobelpreis): Hydroborierung → Organische Synthese.

1961 Crowfoot Hodgkin (Nobelpreis) weist durch Röntgenstrukturanalyse Co-C Bindung in der wohl wichtigsten, von der Natur synthetisierten metallorganischen Verbindung, Vitamin B₁₂-Coenzym, nach.

1963 Hawthorne u.a.: Entwicklung der Chemie der Carborane, z.B. Dicarba-*c*loso-dodecaboran(12) [C₂B₁₀H₁₂] und Carbolide L_nM [C₂B₉H₁₁]²⁻

1964 Fischer (Nobelpreis):

erster Carbenkomplex [(OC)₅W=C(Me)OMe]

1973 Fischer: erster Carbinkompl. [I(OC)₄Cr≡CR]

ab 1974 Schrock: Alkyliden- / Alkylidin-Komplexe über α-H-Abstraktion an Alkylen,

→ katalyt. Olefin- und Alkin-Metathese; metathetische Cycloolefin-Polymerisation.

ab 1995 Grubbs: Grubbs-Katalysator für Olefin-Metathese [Ru(=CH-Ph)(P*i*Pr₃)₂Cl₂].

1965 Wilkinson (Nobelpreis):

Homogenkatalytische Hydrierung von Olefinen durch $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$

ab 1972 Knowles (Nobelpreis): Enantioselektive Hydrierungen prochiraler Olefine mit chiralen Bis(phosphan)-Chelatkomplexen vom Typ $[\text{L}^*_2\text{Rh}(\text{solv})_2]^+$ über diastereomere Olefin-komplexe → Aminosäure L-Dopa gegen Morbus Parkinson (Monsanto 1977).

1966 Noyori: Erstes Beispiel einer asymmetrischen metallkatalysierten Reaktion: Cu(II)-Schiffbasen*-Komplex in der Cyclopropanierung von Olefinen durch Diazoacetate.

1968 Streitwieser: Organometallchemie der f-Elemente, Darstellung von "Uranocen" $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$.

1970 Wilkinson: Homoleptische, kinetisch inerte Übergangsmetallorganyle R_nM durch Blockierung der β -H-Eliminierung.

1972 Heck entdeckt die nach ihm genannte C-C-Kupplung, die Pd-katalysierte Substitution vinyli-scher H-Atome mittels Aryl-, Benzyl- od. Styrylhalogeniden. Auslöser der Entwicklung vieler weiterer Pd-katalys. C-C-Kuppl. Negishi, Suzuki, Sonogashira...

1976 Lappert: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}=\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$
 erstes Distannen, Auslöser für die Synthese
 kinet. stabilisierter $\text{E}=\text{E}$ - u. $\text{E}=\text{X}$ -Verb. ≥ 3 . Periode

1981 West: $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$, erste stabile
 Verbindung mit Si-Si-Doppelbindung.

1981 Hoffmann (Nobelpreis): Isolobalkonzept:
 semiempirische MO-Betrachtung der
 Grenzorbitale anorganischer, organischer und
 metallorganischer Molekülfragmente.

1981 Becker: $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}\equiv\text{P}$ und $\text{tBu}-\text{C}\equiv\text{P}$,
 erste C-P-Dreifachbindung,
 Auslöser für die Synthese kinetisch stabilisierter
 $\text{E}\equiv\text{E}$ - und $\text{E}\equiv\text{X}$ -Verb. ≥ 3 . Periode

1982 Bergmann: Intermolekulare Reaktion von
 Übergangsmetallorganen mit Alkanen:
 ("**C-H-Aktivierung**").

1986 Noyori: Enantioselektive Addition von
 Zinkorganen an prochirale organische
 Carbonylverbindungen in Gegenwart katalyt.
 Mengen chiraler β -Aminoalkohole.

- 1989 Schnöckel:** erzeugt Aluminium(I)-chlorid $[\text{AlCl}(\text{solv})]$ und leitet die metallorganische Clusterchemie subvalenter Hauptgruppenmetalle ein, z.B. $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$
- 1989 Sita:** $[\text{Ar}^*\text{Sn}]_8$ Stanna-Cuban
- 1991 Uhl:** $[\text{iBu}_{12}\text{Al}_{12}]^2\text{-}closo\text{-Alan}$ mit Ikosaederstruktur.
- 1995 Noyori** (Nobelpreis): Enantioselektive + chemoselektive (Carbonyl vor Olefin) katalytische Hydrierung prochiraler Arylketone mit einem chiralen Ru-BINAP (Bisphosphin)-Katalysator.
- 1995 Brookhart:** Aufbauend auf Arbeiten von Tom Dieck: Katalytisch aktive, relativ unempfindliche Fe, Co, Ni, Pd-Diimin-Komplexe in der α -Olefin-Polymerisation, Mechanismen des Chain-Walkings und Chain-Transfers.
- 2005 Schrock** $[\text{Mo}(\text{NR})(=\text{CHR}')(\text{OR}^f)_2]$
Grubbs $[\text{Ru}(\text{PR}_3)_2(=\text{CHR}')\text{Cl}_2]$ und
Chauvin (Mechanismus) erhalten den Chemie-Nobelpreis für ihre Leistungen auf dem Gebiet der katalytischen Olefin-Metathese
- 2010 Heck, Suzuki** und **Negishi** erhalten Nobelpreis für Pd-katalysierte C-C-Kupplungsmethoden.

Grenzen fließend:

- Auch Cu zeigt aufgrund des hohen Ionenpotentials Cu-C-Cu Mehrzentrenbindungen
- Ca- und Y-Organyle, Li- und Mg-Organyle sehr ähnlich: Schrägbeziehung, gleiches Ionenpotential
.. W^{VI} -CH₃ kovalenter als polarere W^{II} -CH₃ Bindung (Ionenpotential!).

Gruppe 1: kovalente Elektronenmangel-Verbindungen (< 8 VE für HG) mit

M-CR₃-M Mehrzentrenbindungen

bei kleinen hochgeladenen, stark polarisierenden

"Kationen M^{n+} " hohen Ionenpotentials

z.B. [LiMe]₄, [BeMe₂]_n, [MgPh₂]_n, [AlMe₃]₂, [Ln(AlMe₄)₃], [CuMe]_n etc.

Gruppe 2: Verbindungen mit **hohem ionischen Anteil**; große und stark elektropositive Kationen, stabile Carbanionen mit hoher Gruppenelektro-negativität (sp^2 , sp); nicht flüchtig, Ionengitter; z.B. Na[C≡CH], KCp, $K^+[CPh_3]^-$.

Gruppe 3: kovalente Hauptgruppenorganyle,

flüchtig, überwiegend σ -Bindungen,

Stabilisierung des Elektronenmangels (< 8VE) über Hyperkonjugation BR_3

hauptsächlich M-C σ -Bindungen (GaEt₃, PbEt₄, Ph₃Sn-C≡CR, BiMe₅)

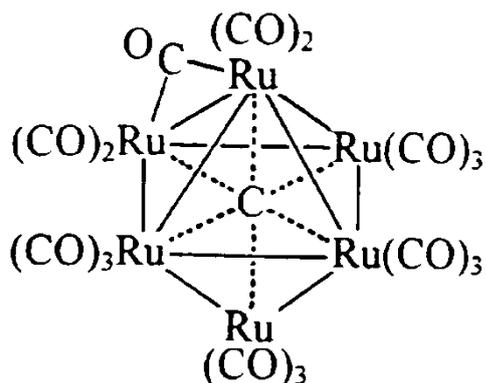
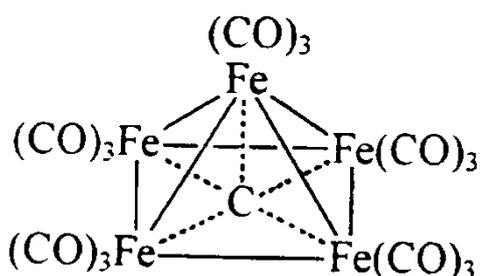
in seltenen Fällen: M-C π -Bindungen (z.B. Si=C, P=C, bzw. η^n -gebundene π -Donor-Liganden, z.B. Cp₂Sn)

Gruppe 4: kovalente Übergangsmetallorganyle, häufig flüchtig, σ - und π -Bindungen, ggf. Stabilisierung des Elektronenmangels (< 18 VE) über agostische Ww mit σ -bindenden El.paaren z.B. in Ti(CH₂R)₄, durch Adduktbildung mit L oder mit nichtbindenden El.paaren von Cl, z.B. in R₂Cr-Cl oder Assoziate mit π -Elektronenpaaren, z.B. Cu-C \equiv CR

sowohl M-C σ -Bindungen: Alkyl-, Aryl-, Vinyl-, Alkynyl- als auch M-C π -Bindungen: Carben-, Carbin-, CO-
 η^n -gebundene σ, π -Donor-Liganden (η^5 -C₅H₅)
 σ -Donor- π -Acceptor-Liganden (η^2 -Olefine, η^2 -Alkine, η^2 -Ketone).

seltene Ausnahmefälle:

M-C Mehrzentrenbindungen (z.B. 5- und 6-fach koordiniertes, interstitielles C-Atom in **Carbidoclustern**: z.B. [(LAu)₆C]²⁺, [Fe₅(C)(CO)₁₅], [Ru₆(C)(CO)₁₇] etc.



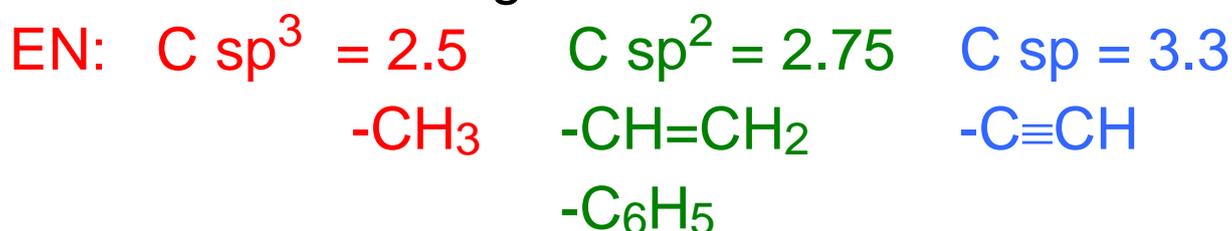
Elektronegativität und Reaktivität (W)

Die Polarität der M-C Bindung hängt ab von der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner – nicht etwa eines isolierten M- oder C-Atoms, sondern der Baugruppen $[L_nM]^{\delta+}$ bzw. $[CR_3]^{\delta-}$ ("Gruppenelektronegativität")

Die **Gruppenelektronegativität $EN(-C_nH_m)$** einer Kohlenstoff-Baugruppe hängt stark ab

◆ vom Hybridisierungsgrad:

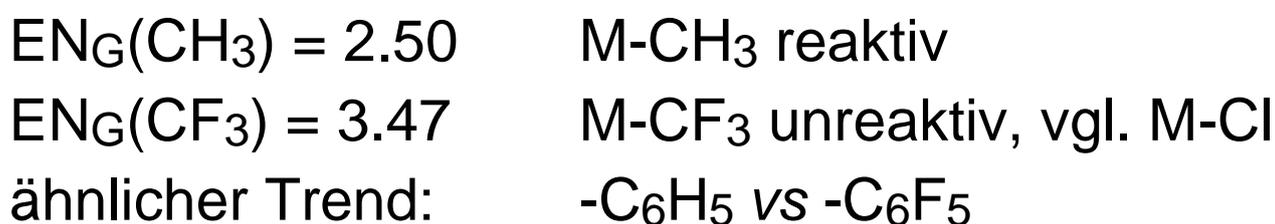
Da s-Elektronen einer stärkeren Kernanziehung unterliegen als p-Elektronen, wächst $EN(C)$ mit steigendem s-Anteil (gleichzeitig Zunahme des ionischen Bindungsanteils und der CH-Acidität)



— EN_G , ionischer Anteil und s-Anteil steigt →

Die M-C-Bindung in Alkynyl-Komplexen ist polarer (thermodynamisch stabiler) als die in Alkyl-Komplexen

◆ von den **Substituenten am C-Atom**, die eine Partialladung am C-Haftatom induzieren können:



Die **Gruppenelektro negativität $EN(-ML_nX_m)$** einer Metall-Baugruppe / eines Komplexfragments hängt stark ab

◆ von **induktiven / mesomeren Effekten der Liganden / Substituenten am M**

Starke σ -Donoren wie Alkylgruppen oder **starke π -Donoren** (mit lone Pair am Haftatom), z.B.

NR^{2-} (Imido) $>$ O^{2-} (Oxido) und

NR_2^- (Amido) $>$ OR^- (Alkoxido) Liganden / Substituenten

erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum, reduzieren folglich dessen Fähigkeit, in einer Bindung mit Kohlenstoff M-C die C-Bindungselektronen zum Metall hin zu delokalisieren.

→ an elektronenreichen Komplexfragmenten gebunden behält der anionische Ligand, z.B. H_3C^- (oder H) seine negative Ladung

→ an elektronenarmen Komplexfragmenten gebunden wird das Carbanion hin zu einer unpolaren Bindungssituation bis hin zu $H_3C^{\delta+}$ (bzw. $H^{\delta+}$) polarisiert.

Vgl. Umpolung der Reaktivität in 1,2-Additionen von Germanen:



Starke π -Acceptoren (CO, NO mit leeren π^* Orbitalen) **vermindern die Elektronendichte** am Metallzentrum

→ der anionische Ligand (z.B. H_3C oder H) wird stark zu einer unpolaren Bindungssituation oder darüber hinaus zu $\text{H}_3\text{C}^{\delta+}$ (bzw. $\text{H}^{\delta+}$) polarisiert.

Vgl. Umpolung der Acidität

δ^+ H-Co(CO)_4 Metall-Protonensäure (acides H in H_2O)

δ^- $\text{H-Co(PMe}_3)_4$ eher hydridisches H

◆ von der Oxidationsstufe:

je höher die Metall-Oxidationsstufe, desto stärker polarisierend wirkt M auf anionische C-Liganden

z.B. $\text{EN(TI}^+)$ 1.62 $\text{EN(TI}^{3+})$ 2.04 (nach Pauling);

6. Periode: $\text{CsR} \rightarrow \text{BaR}_2 \rightarrow \text{LaR}_3 \rightarrow \text{HfR}_4 \rightarrow \text{TaR}_5 \rightarrow \text{WR}_6$

— kovalenter Charakter nimmt zu →

— $\text{EN(M}^{n+})$ nimmt zu →

1.3 Energetik,

Stabilität / Instabilität, Inertheit / Labilität (W)

Reaktivität einer M-C-Bindung bestimmt durch:

1. Thermodynamische Stabilität

→ Frage stabil oder instabil?

Bildungsenthalpien (ΔG°_f bzw. ΔH°_f)

2. Kinetische Labilität

→ Frage inert oder labil

Aktivierungsenergien der Reaktionen (E_a)

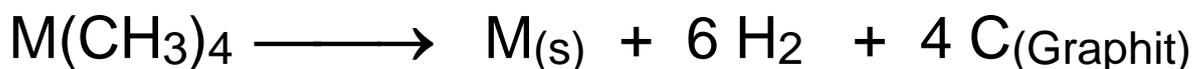
3. Energiegewinn d. irreversible Folgereaktionen

→ M-O-Bindung (z.B. Grignard),

Solvatationsenergie, Radikal-Dimerisierung etc.

1. Thermodynamische Stabilität:

→ Bezug auf den homolytischen Zerfall in die Elemente in den Standardzuständen (1 atm, 298 K)

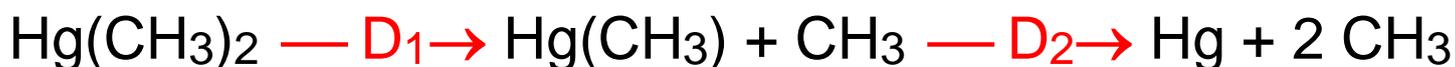


ΔH°_f positiv (endotherme Verb. / exothermer Zerfall)

negativ (exotherme Verb. / endothermer Zerfall)

Da die Standardbildungsentropien ΔS°_f in der Regel unbekannt sind, werden in erster Näherung die Standardbildungsenthalpien ΔH°_f (statt der freien Standardbildungsenergien ΔG°_f) als Maß für die thermodynamische Stabilität gewertet.

→ **Bezug auf den homolytischen Zerfall
(Dissoziation) in Metallradikal und Alkylradikal**



Dissoziationsenergien D_n

$$D_1 = 214 \text{ kJ/mol} \quad D_2 = 29 \text{ kJ/mol}$$

→ mittlere molare Bindungsenergie

$$\overline{D}(\text{Hg-C}) \cong 121 \text{ kJ/mol}$$

Beispiele: Energiebeträge in kJ/mol

Gruppe 12	ΔH°_f	$\overline{D}(\text{M-C})$
ZnMe ₂	+50 endotherm	177
CdMe ₂	+106 endotherm	139
HgMe ₂	+94 endotherm	121

Gruppe 14	ΔH°_f	$\overline{D}(\text{M-C})$	$\overline{D}(\text{M-Cl})$
CMe ₄	-167 exotherm	358	
SiMe ₄	-245 exotherm	311	↔ 382
GeMe ₄	-71 exotherm	249	
SnMe ₄	-19 exotherm	217	↔ 323
PbMe ₄	+136 endotherm	152	

Merke:

M-C-Bindungsenergien sind nicht generell gering. Die thermodynamische Stabilität gleicht derjenigen anderer kovalenter Bindungen $D(N-N)$, $D(S-S)$, $D(C-N)$ etc.

Faustregel I:

$\overline{D}(M-Cl)$ ist etwa das 1.5 - fache von $\overline{D}(M-C)$

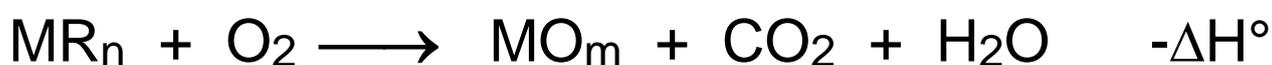
Faustregel II:

Die mittlere Bindungsenergie $\overline{D}(M-C)$ von Hauptgruppenmetall-Organyle (+ d^{10} Gruppe 12) nimmt innerhalb der Gruppe zu den schwereren Metallen hin ab, bei den Übergangsmetall-Organyle dagegen zu (z.B. $TiR_4 \rightarrow ZrR_4 \rightarrow HfR_4$).

Faustregel III:

Alle metallorganischen Verbindungen sind thermodynamisch instabil

- in Bezug auf Reaktion mit Sauerstoff

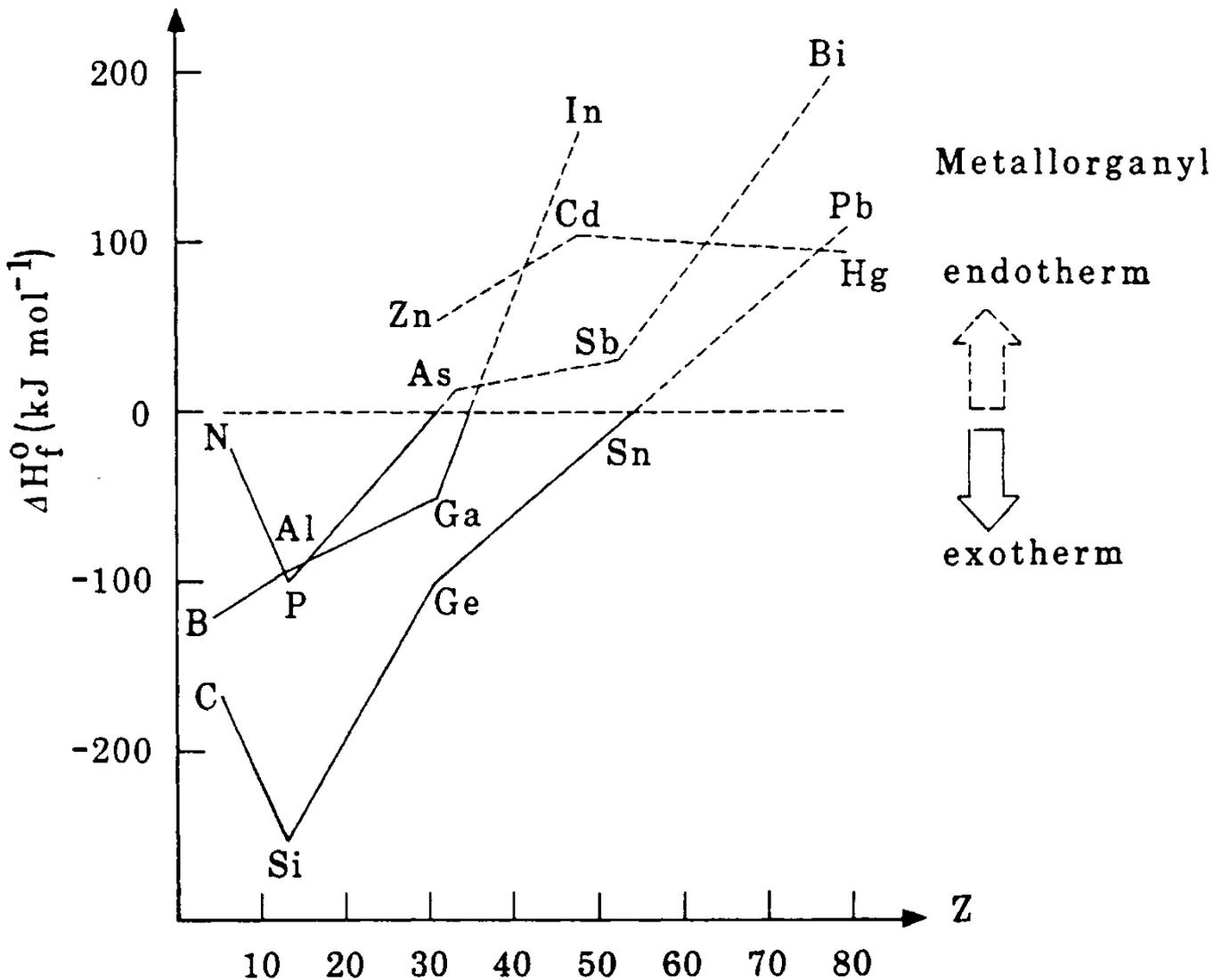


- in Bezug auf Hydrolyse



allerdings sind diese Reaktionen häufig kinetisch gehemmt (E_a).

Trends der molaren Standardbildungsenthalpien ΔH_f° homoleptischer Methylverbindungen:



2. Kinetische Labilität bzw. Inertheit (W)

Merke: **Kinetisch weitgehend inert** sind metallorganische Verbindungen

- mit **abgeschlossener Valenzschale** ("elektronische Absättigung")

8 VE bei Hauptgruppenmetallen: SnMe_4

18 VE bei Übergangsmetallen: $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{Me}$,
 $\text{CpMo}(\text{O})_2\text{Me}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ Cyclopentadienyl)

- mit **koordinativ abgeschlossener Ligandsphäre** ("koordinative Absättigung")
 hohe Koordinationszahlen: $(\text{bipy})\text{BeEt}_2$, $[\text{WMe}_8]^{2-}$,
 $\text{TaMe}_5(\text{dmpe})$ = 1,2-Dimethylphosphino-ethan
- mit **sterisch anspruchsvoller Ligandhülle**, sofern die dadurch erzielte kinetische Stabilisierung nicht durch den gegenläufigen Effekt (niedrige Koordinationszahl + elektronisch ungesättigtes Metallzentrum) überkompensiert wird. **Typisch: kinetische Stabilisierung ungewöhnlicher HG-Verb.**
 $\text{Mes}_2\text{Sn}=\text{SnMes}_2$ (Mesityl), Cp^*_2Sn $\text{Cp}^* = [\text{C}_5\text{Me}_5]^-$

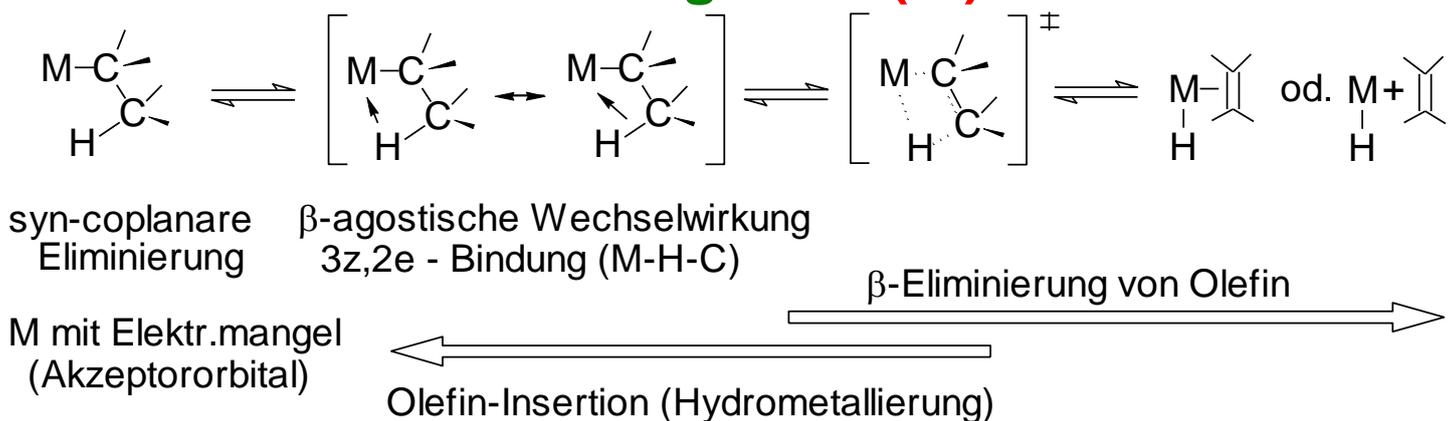
Kinetisch labil sind metallorganische Verbindungen

- mit **nicht abgeschlossener Valenzschale** ("elektronisch ungesättigt"),
 d.h., wenn ein energetisch niedrig liegendes Acceptororbital (LUMO der Verbindung) sterisch erreichbar ist (Angriff durch Nucleophile wie Wasser und Radikale wie $^3\text{O}_2$):
 z.B. Al_2Me_6 , TiMe_3 , TiMe_4 , WMe_6 , VMes_3
- mit zwar **abgeschlossener Valenzschale, aber einem nichtbindenden Elektronenpaar** (HOMO der Verbindung, Angriff durch Elektrophile H^+ und Radi-

kale $^3\text{O}_2$): z.B. SbMe_3 , $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$

- mit $\beta\text{-H-Atom}$ in der Alkylkette bei gleichzeitig vorhandenem, energetisch niedrig liegendem Acceptororbital am Metallzentrum (insbesondere bei den Gruppen 1, 2, 13 und bei den Übergangsmetallverbindungen) \rightarrow Zerfallsweg über die sogenannte " $\beta\text{-H-Eliminierung}$ " zum Olefin wird eröffnet (weniger typisch für die Gruppen 14 - 16).

Einer der wichtigsten Reaktionspfade der Metallorganik ! (W)



Der konzertierte Charakter der in der Regel reversiblen $\beta\text{-H-Verschiebung}$ bewirkt eine Senkung der Aktivierungsenergie E_a .

Alkyle mit $\beta\text{-H}$ sind generell weniger stabil

als solche ohne $\beta\text{-H}$! Beispiel 8 VE Alkyle:

$[\text{TiMe}_4]$ (Zers. ab -40°C , bimolekular über $\alpha\text{-H-Abstr.}$)

$[\text{TiEt}_4]$ (Zers. ab -80°C , intramolekular über $\beta\text{-H-Abstr.}$)

$[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{-}^t\text{Bu})_4]$ (kein $\beta\text{-H}$ + Sterik, stabil, Smp $+90^\circ\text{C}$)

I.d.R. existieren allerdings mehrere Zerfallswege - homolytisch und β -H-Eliminierung - nebeneinander.

Beispiele für thermodynamische Stabilität und kinetische Labilität:

	Verbrennungsenthalpie <u>thermodynamisch</u>	<u>kinetisch</u>
ZnEt₂	-1920 kJ/mol, instabil	labil

→ pyrophor, mit O₂ rad. Autoxidation, sehr hydrolyseempfindlich, 14 VE

SnMe₄	-3590 kJ/mol, instabil	inert
-------------------------	------------------------	-------

→ luftstabil, kinetisch inhibiert, 8 VE

Reaktivität gegenüber:

	<u>O₂</u>	<u>H₂O</u>	Gründe
Me₃B	+	-	Elektronenlücke hyperkonjugativ zu, geringe Bindungspolarität
Me₆Al₂⁺	+	+	Nucleophiler Angriff via 3d, hohe Bindungspolarität
Me₃In	+	+	Elektronensextett, hohe Bindungspolarität
Me₄Si	-	-	Si (3d) sterisch perfekt abgeschirmt, geringe Bindungspolarität
Me₃Sb	+	-	freies Elektronenpaar, hohe Elektronendichte nicht abgeschirmt.

1.4 Überblick über 15 Knüpfungsmethoden für M-C-Bindungen (W)

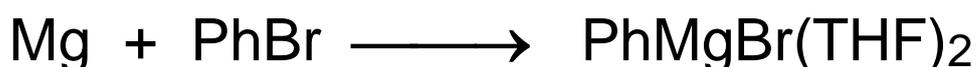
1. Direktsynthese (Metall + RX) (W)



Prinzip: $\Delta H^\circ_f (MCl) < 0$ dient zur Kompensierung von $\Delta H^\circ_f (MC) > 0$; darüber hinaus:



extra Triebkraft durch **Gitterenergie** LiCl



extra Triebkraft d. **Solvatationsenergie** Mg^{2+}



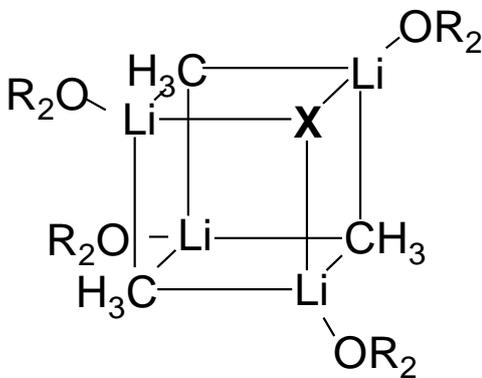
Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch beigefügtes Cu (bildet $\text{R}^\bullet + \text{CuCl}$, das $\text{R}_2\text{SiCl}^\bullet$ chloriert).

Diese Reaktionen sind **radikalischer Natur**: Ein Elektron wird aus der **Metalloberfläche** auf das elektronenarme organische Halogenid übertragen. Es bildet sich ein **Radikalanion** $[\text{RX}]^{\bullet-}$, das in ein organisches Radikal und das Halogenid zerfällt. Das organische Radikal wird auf der Metalloberfläche weiter zum Carbanion reduziert. Heterogene Reaktion \rightarrow Beschleunigung durch Ultraschall.

Reaktivität:

R-F (funktioniert i.a. nicht) R-Cl < R-Br < R-I

Gerade mit R-I gibt es aber häufiger Probleme mit Nebenreaktionen:

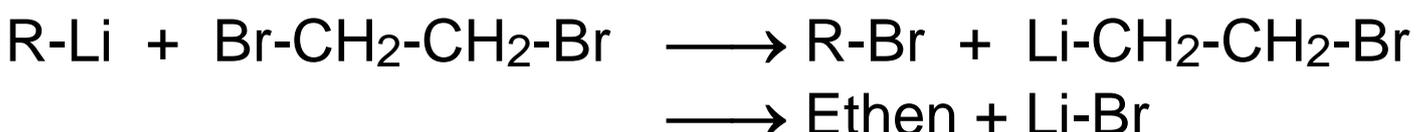


X = Br und insbesondere X = I werden in die Heterocubane-Struktur eingebaut
 → nicht salzfreie Reagenzien, z.B. [(MeLi)₃(Li-I)]

Doppeltitration nach Gilman zur Bestimmung des Anteils X = OR (durch O₂-Autoxidation), Hal:

1 ml {RLi + RO-Li} wird in Wasser gegeben und gegen Phenolphthalein titriert → ergibt **Gesamt-Alkali-Gehalt**.

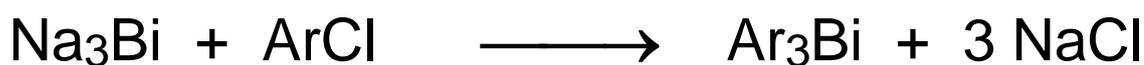
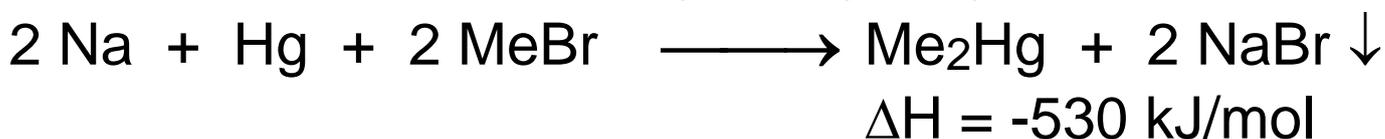
1 ml {RLi + RO-Li} wird in trockenen Ether gegeben, der 0.5 ml 1,2-Dibromethan enthält. Nach 3 Min. wird mit 3 ml Wasser hydrolysiert und gegen Phenolphthalein titriert → ergibt **Anteil des Alkoxids**, das mit 1,2-Dibromethan nicht reagiert.



Aus der **Differenz** der zugegebenen mL Maßlösung (0.1 M HCl) lässt sich der allein auf RLi beruhende Anteil der Hydrolyse errechnen.

Legierungsverfahren:

Zur Kompensation von stark positivem ΔH°_f (MC) der schwereren Elemente (Tl, Pb, Bi, Hg) wird die entsprechende Natriumlegierung eingesetzt:

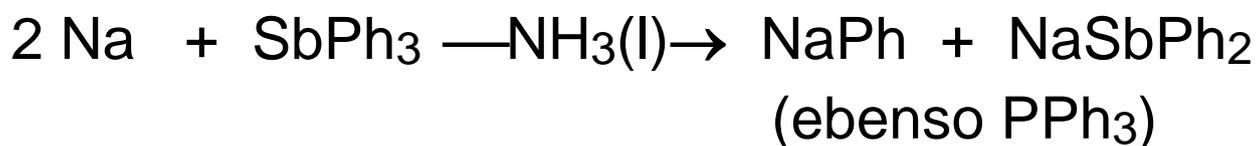
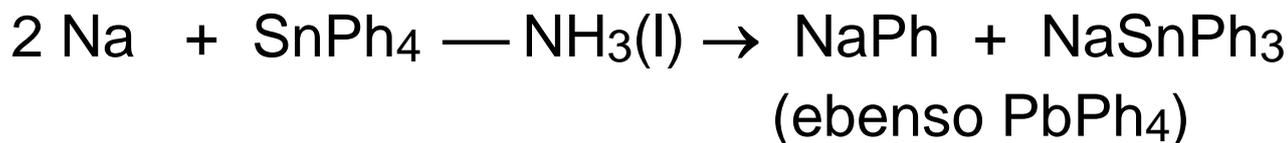
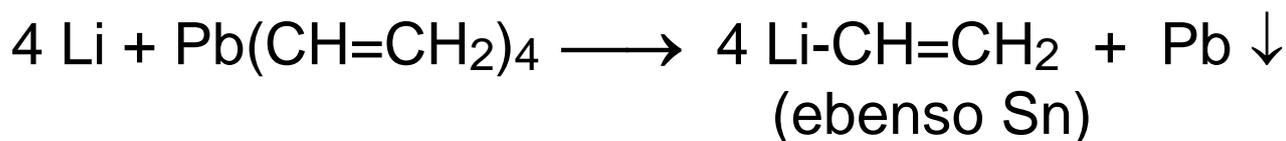


2. Transmetallierung (Metall + Metallorganyl) (W)

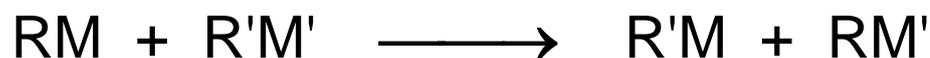


Prinzip: Das unedlere Metall M (Alkali-, Erdalkalimetall, Al, Ga, Sn, Zn, Sb, Bi, Se, Te) verdrängt das edlere Metall M' aus einer endothermeren Verbindung M'R (z.B. $\text{Me}_2\text{Hg} + 94 \text{ kJ/mol}$, R_3Tl , R_4Pb , R_3Bi):

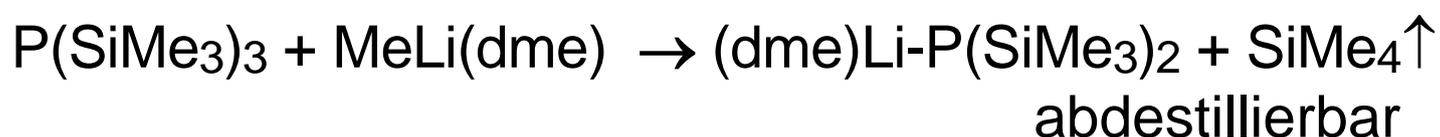
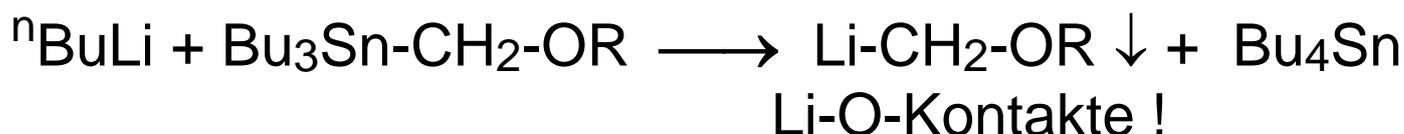
Triebkraft: Unterschiede in ΔG_f° von R-M und R'-M



3. Metallaustausch (Metallorganyl + Metallorganyl) (W)



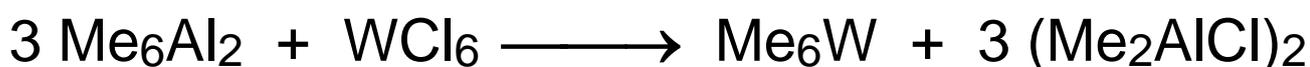
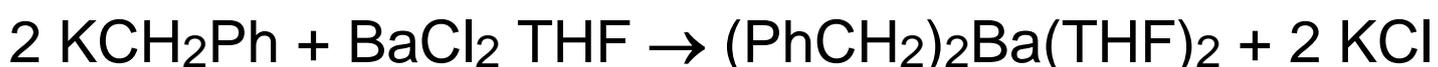
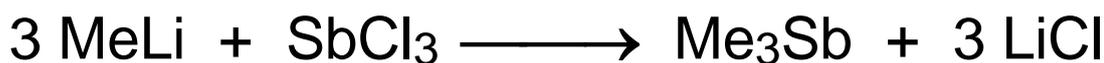
Prinzip: Gleichgewichtsverschiebung infolge Ausfällung, höhere Flüchtigkeit oder Bildung stabilerer Carbanionen:



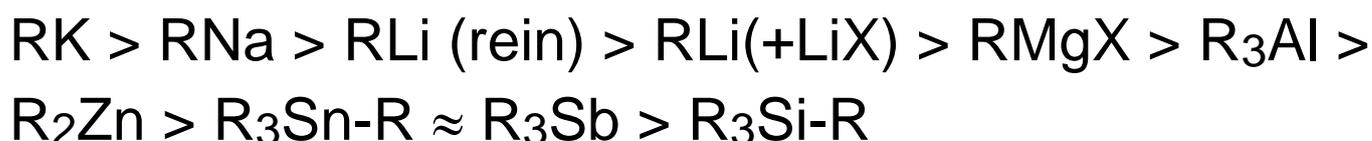
4. Nucleophile Alkylierung von M'X (W) (Metallorganyl + M'X, X = Hal, OR, OAc)



Prinzip: M muß elektropositiver als M' sein:

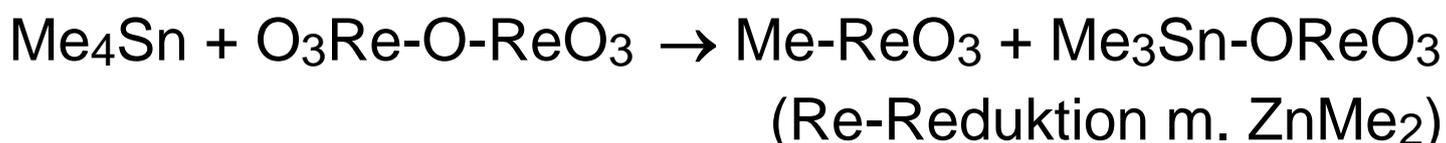
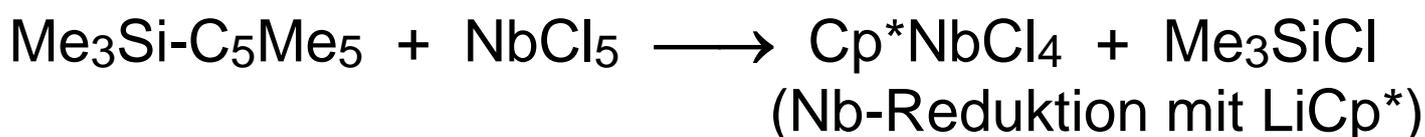


Die Reaktivität der Organyle elektropositiver Metalle nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Mit Abnahme der Nucleophilie sinkt auch das **Reduktionsvermögen** dieser Metallorganika.

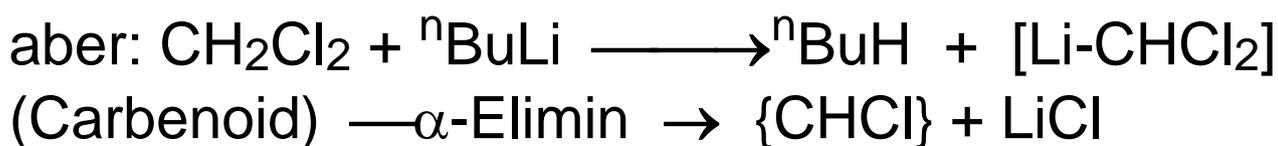
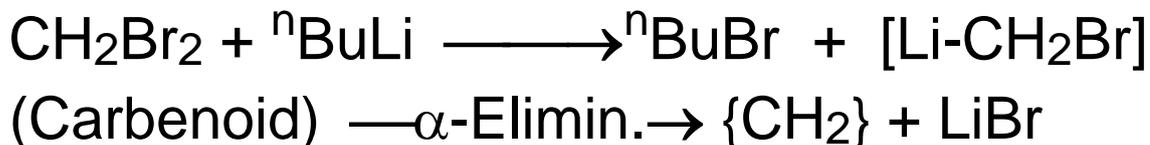
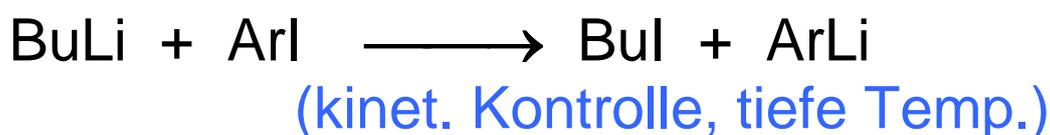
Problem: Viele Metallhalogenide und -oxide insbesondere des d-Blocks reagieren mit den reaktivsten, elektronenreichen Carbanionen unter Reduktion. Deshalb ist die Ausbalancierung der Nucleophilie und des Reduktionsvermögens auf das jeweilige Substrat essentiell.



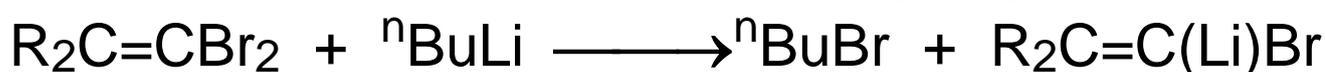
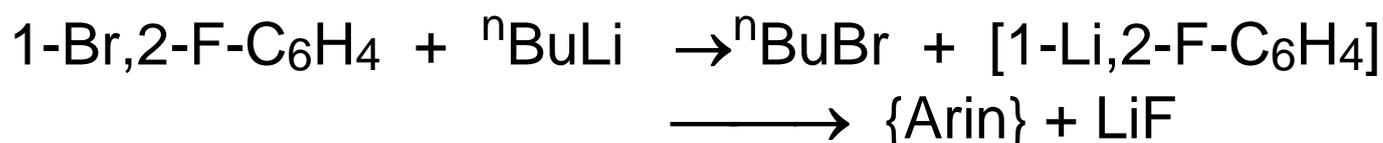
5. Halogen-Metall-Austausch an R-Hal (W) (Metallorganyl + RI bzw. RBr)



Prinzip: Triebfeder ist die Bildung des stabileren Carbanions R' (im Vergleich zu R).



da C-Cl weniger polarisierbar ist - höher liegendes σ^* (LUMO) – Deprot. v. CH₂Cl₂ bevorzugt



Mechanismus: Der nucleophile Angriff von BuLi auf das σ^* -Orbital der R-X Bindung ist bei tiefen Temperaturen (unter kinetischer Kontrolle) gegenüber Konkurrenzreaktionen (CH-Metallierung oder R'X Alkylierung) begünstigt.

Geschwindigkeit nimmt zu:

Br < I bzw. Hexan << Et₂O < THF < HMPT

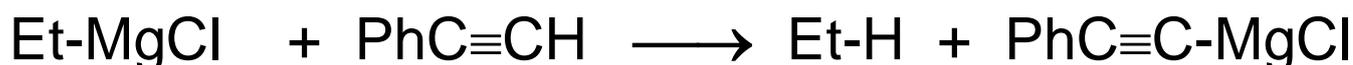


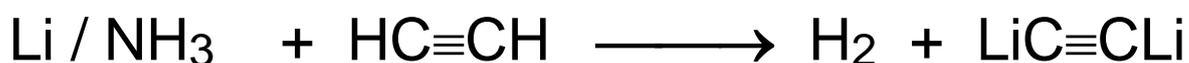
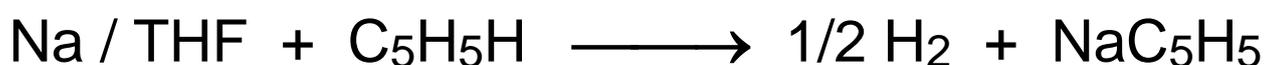
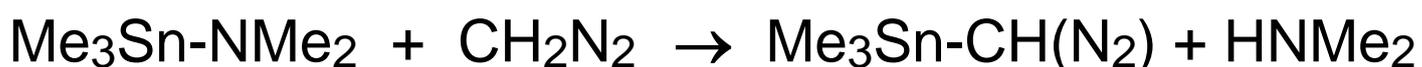
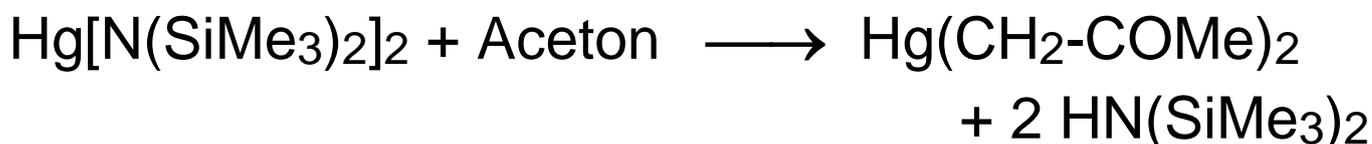
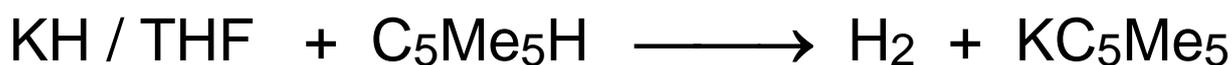
Der Zerfall des Zwischenproduktes eines **Iod-at-Komplexes** wird durch den polarisierenden Angriff von Li⁺ auf das stabilere Carbanion ausgelöst.

6. Metallierung (Metall, -organyl, -hydrid od. -amid + CH-acide Verbindung) (W)



Prinzip: Säure-Base-Gleichgewicht, das stabilere Carbanion bildet sich (alternativ: Redoxreaktion):



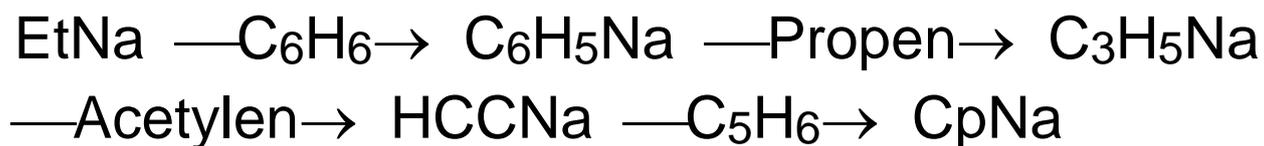


Phänomene:

Die folgende Tabelle der **thermodynamischen Acidität** (Gleichgewichtsbedingungen) gibt nicht unbedingt die **kinetische Acidität** wider (Geschwindigkeit der Deprotonierung):

$\text{Me}_3\text{C-}\underline{\text{H}}$	47	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-}\underline{\text{CH}}_3$	36.5
Me_2CH_2	44	$\text{H-C}\equiv\text{C-H}$	24
MeCH_3	42	$\underline{\text{H}}\text{-C}_5\text{H}_5$	16
CH_4	40	H-CCl_3	15
C_6H_6	39	H-CN	9.5
Ph-CH_3	37	H-CBr_3	9

Daraus lässt sich eine hypothetische Reaktionsfolge konstruieren:



Die kinetische Inhibierung vieler Metallierungsreaktionen hat ihre Ursache in dem hohen kovalenten Anteil der Li-C Bindung der Base (Li^+ wirkt als hartes Ion stark polarisierend auf Carbanionen).

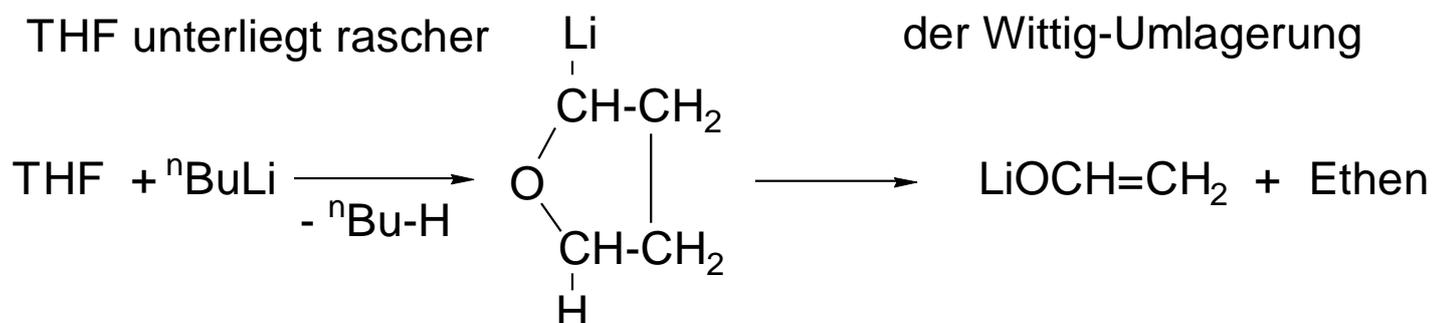
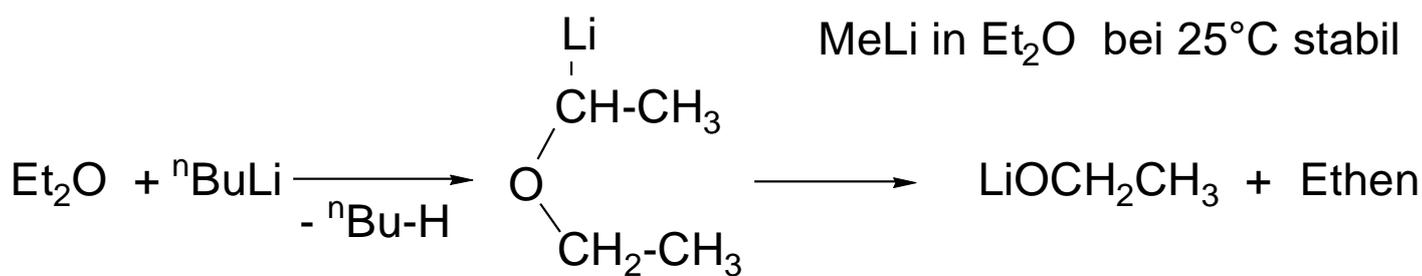
Lösung des Problems der kinetischen Inhibierung:

1) Li^+ muss durch Liganden (Et_2O , THF, TMEDA) solvatisiert werden (erhöht Polarität und Basizität der Li-C Bindung): Reines Benzol und Toluol reagieren nicht mit $^n\text{BuLi}$, doch bei Zugabe des Chelatbildners TMEDA (Tetramethylethyldiamin) tritt die thermodynamisch erwartete Metallierung ein.

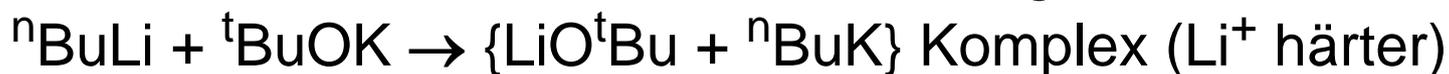
Tert. Amine haben gegenüber Etherliganden den Vorteil, dass sie nicht auf dem Weg der Etherspaltung in das Energietal der thermodynamisch begünstigten Li-Alkoxide abstürzen:

$^n\text{BuLi}$ hat folgende Halbwertszeiten bei 25°C :

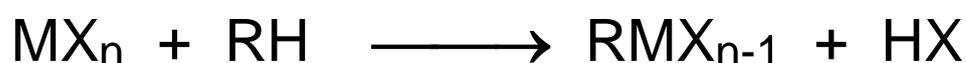
in THF (τ ca. 2 Minuten), in Et_2O (τ ca. 20 Minuten).



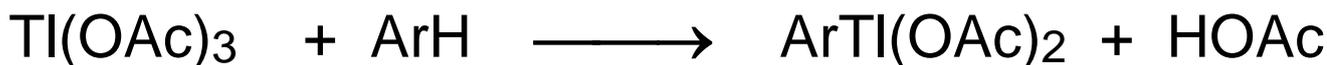
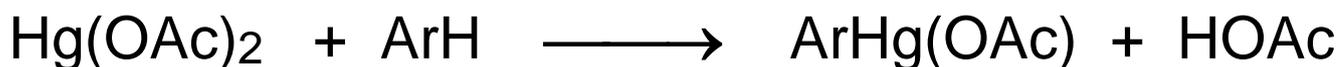
2) Der polare Anteil der Metall-Kohlenstoff-Bindung (die Basizität) kann durch Austausch von Li^+ gegen K^+ drastisch erhöht werden. Diese Strategie wird bei den sogenannten [Lochmann-Schlosser-Superbasen](#), den stärksten Basen, die wir kennen, verfolgt:



7. Mercurierung / Thallierung (Hg- bzw Tl-Elektrophil + organisches Nucleophil)

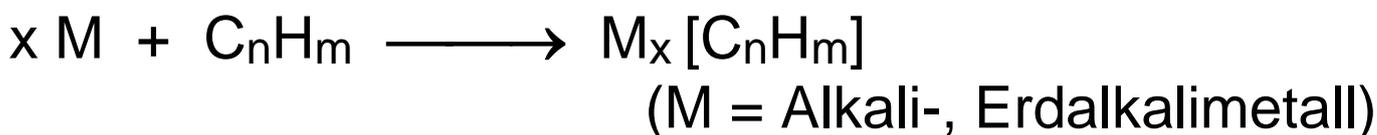


Prinzip: Elektrophile aromatische Substitution durch Metallkation R_nM^+

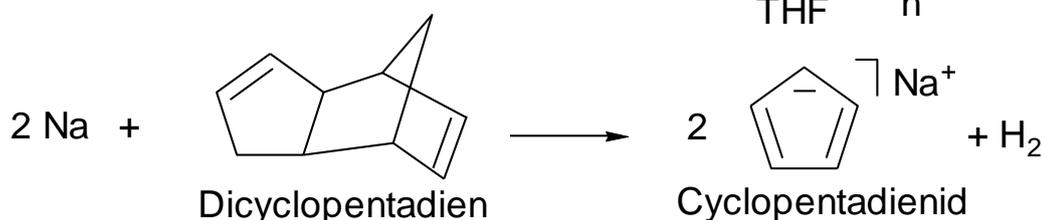
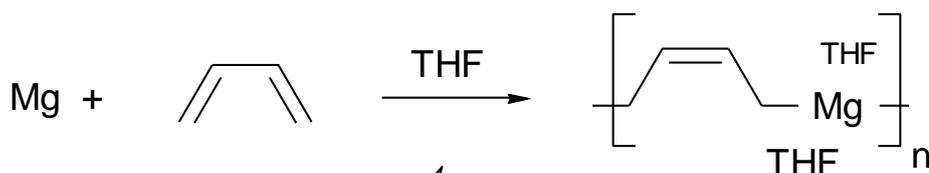
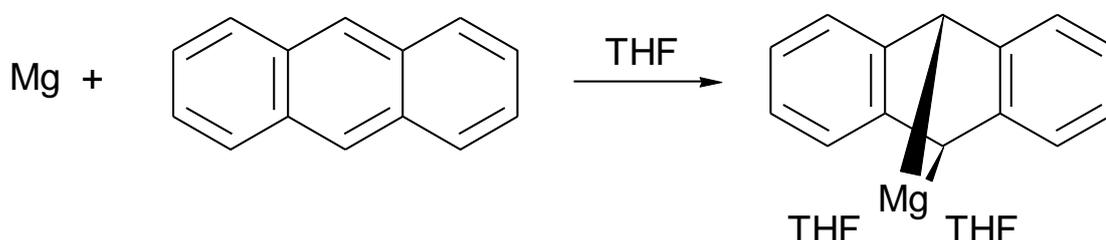


Benzol < Thiophen < Furan (Zunahme der Reaktivität und des Substitutionsgrades)

8. Elektronentransfer (unedles Metall + Elektronenakzeptor C_nH_m)



Prinzip: Redoxreaktion von M und C_nH_m unter Bildung von M^{n+} und $[\text{C}_n\text{H}_m]^{n-}$ in THF oder $\text{NH}_3(\text{l})$



9. Hydrometallierung (Insertion von Alken in M-H) (W)

Prinzip: Konzertierte 1,2-Addition von M-H an Alkene bzw. Alkine = Umkehrung der β -H-Eliminierung in Metallalkylen.

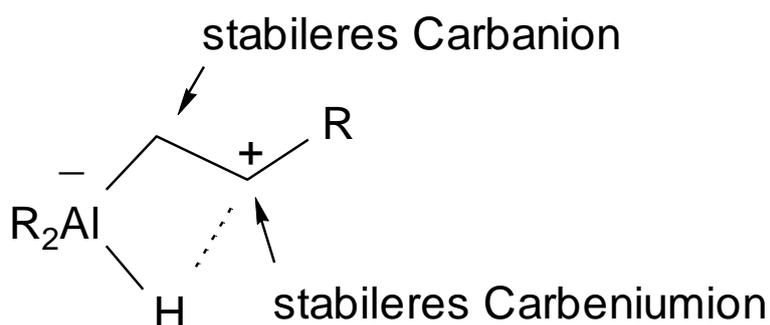
konzentriert polar: (W)

mit 6 VE-HG-Hydriden:

M-H = X_2B-H , X_2Al-H od.

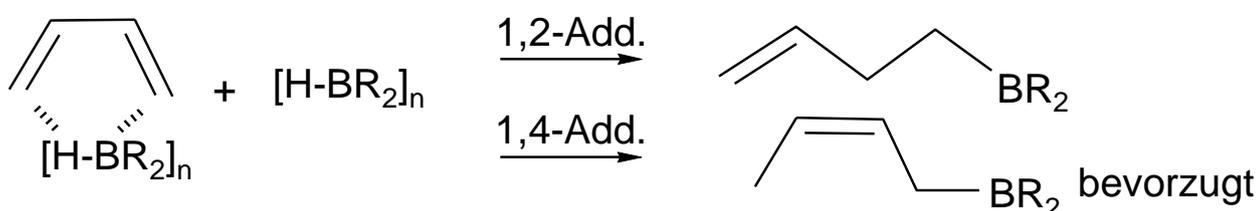
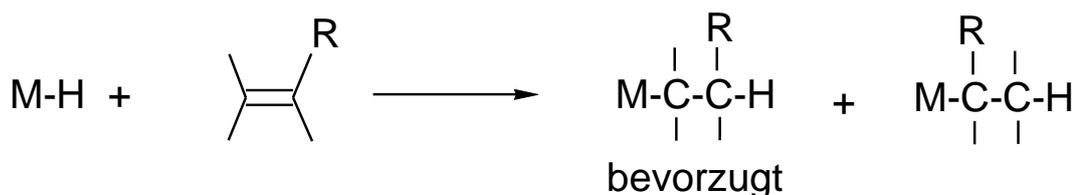
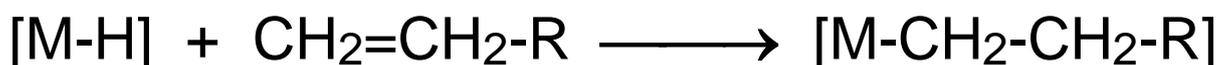
mit ≤ 16 VE-ÜM-Hydriden

M-H = L_nZr-H , L_nPd-H



konzentriert, daher stereoselektiv syn-coplanar, Olefin-Präkoordination, regioselektiv *anti*-Markovnikov

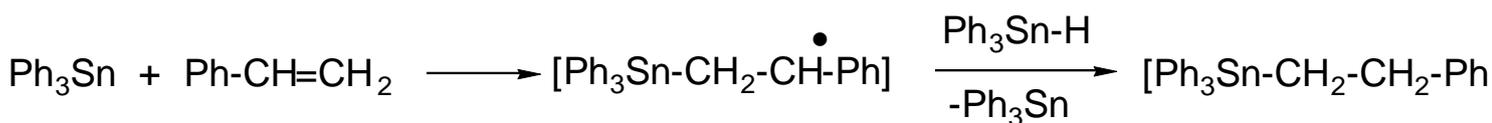
"Konzentriert" schließt den Regelfall mit ein, dass die Knüpfung der M-C-Bindung der Knüpfung der C-H-Bindung etwas voraus eilt: Reaktion über das stabilere Carbeniumion (ÜZ) zum stabileren Carbanion (GZ).



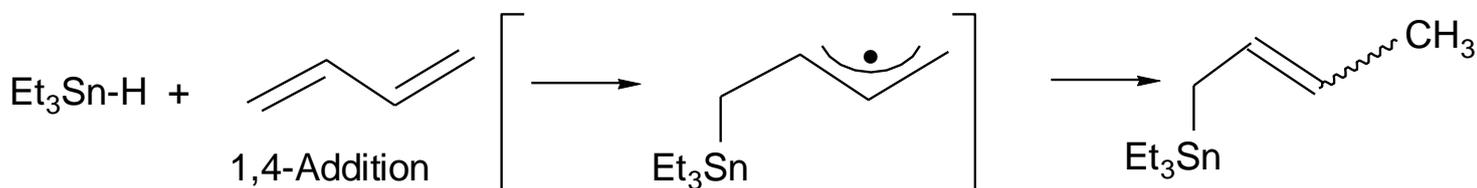
schrittweise radikalisch: (W)

mit 8 VE-HG-Hydriden (M = Si, Ge, Sn, Pb, P) oder 18 VE-ÜM-Hydriden → radikalische Addition ausgelöst durch Starterradikal Rad.

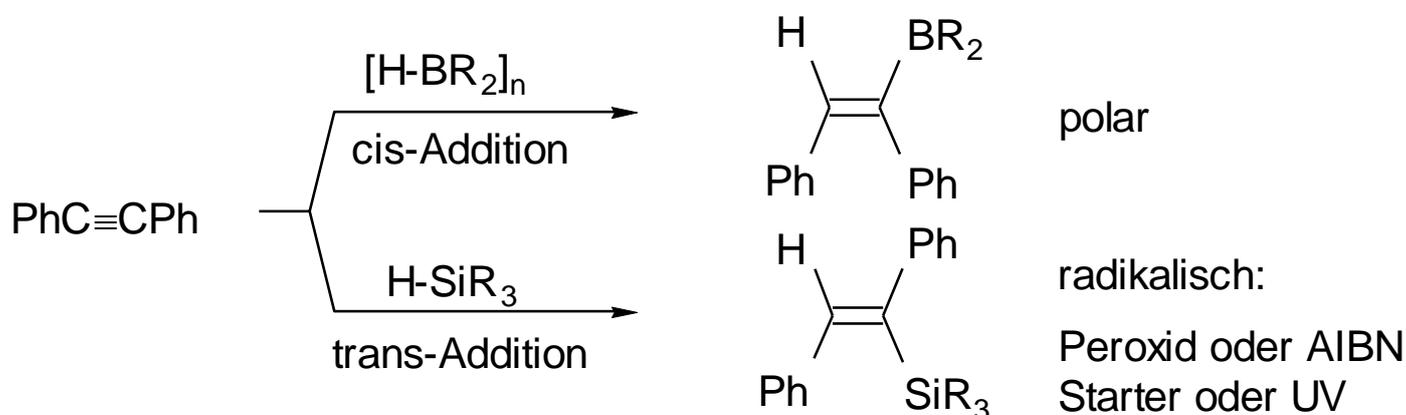
Additionsfreudigkeit: Si-H < Ge-H < Sn-H < Pb-H



stabileres Radikal-Intermediat



Alkine:

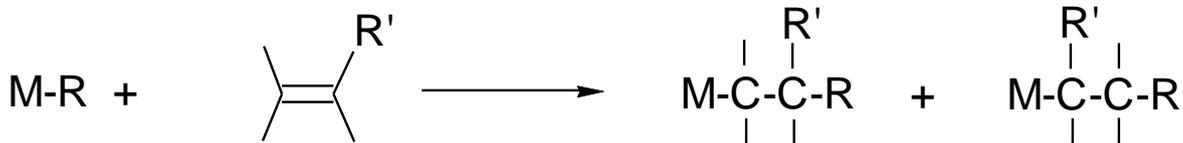


10. Carbometallierung (Insertion von Alken in M-R) (W)

Prinzip: Konzertierte 1,2-Addition von M-R an Alkene bzw. Alkine (Umkehrung selten).

**konzentriert polar, stereoselektiv *cis*,
regioselektiv *anti*-Markovnikov:**

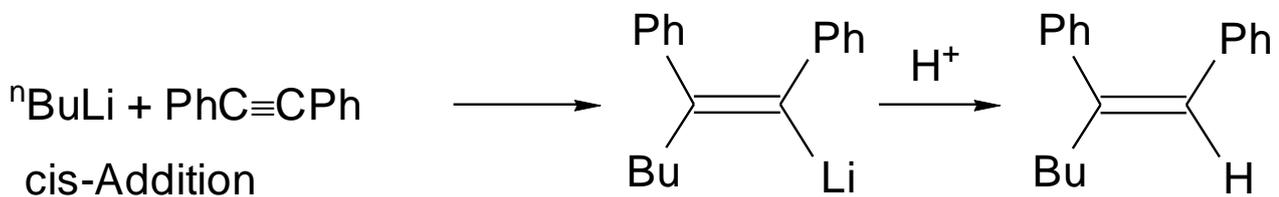
elektropositivste Hauptgruppenmetalle oder
Übergangsmetall-Alkyle mit Elektronenmangelsituation



M= Alkalimetall,

Al oder 14/16 VE d-Metall

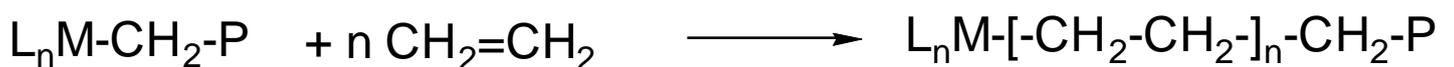
bevorzugt



Industriell wichtige Polymerisation von Butadienen
z.B. Isopren, zu Polyisopren (Synthesekautschuk)

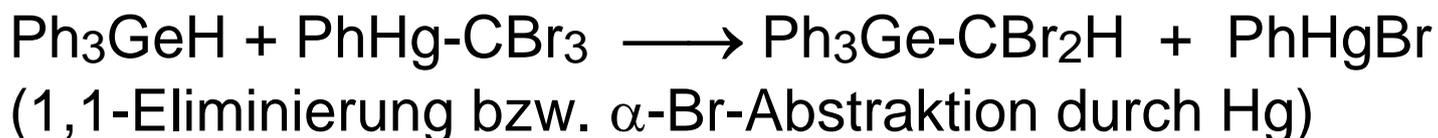
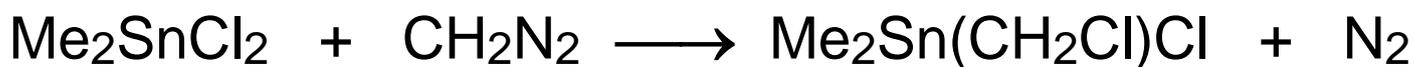


Die vinyliche Polymerisation von Olefinen mit Koordinationskatalysatoren ist vom Wesen her eine Polycarbometallierung

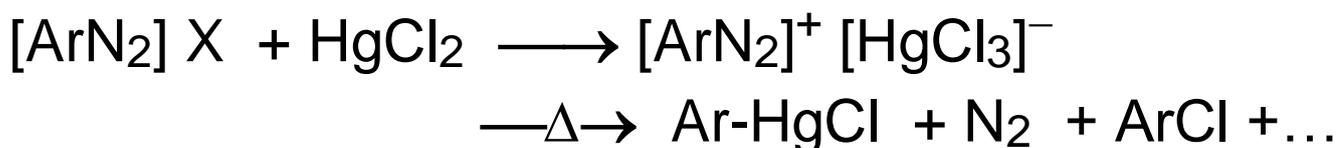
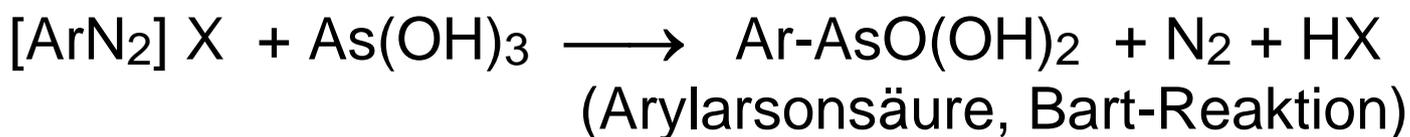


bei Übergangsmetallen neben Ti, Zr auch weniger elektropositive Metalle wie Ni, Pd in Elektronenmangelsituationen

11. Carben-Insertion in M-X-Bindung (in M-H, M-Hal häufig, in M-C selten)



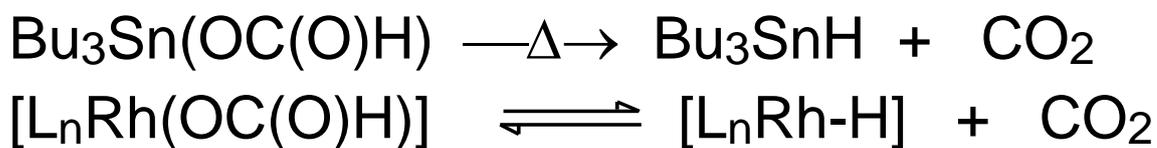
12. Arylierung über Diazoniumsalz



13. Decarboxylierung vs. CO₂-Insertion in M-H oder M-C-Bindung



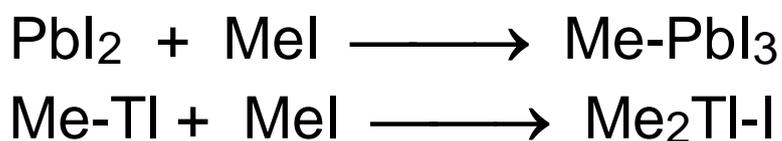
Vergleichbare Reaktionen auch von Formiaten zu Hydriden:



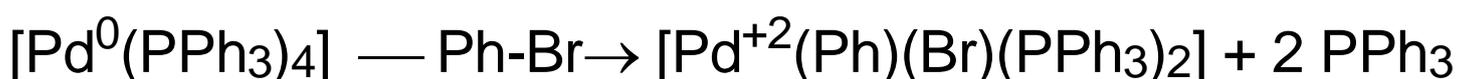
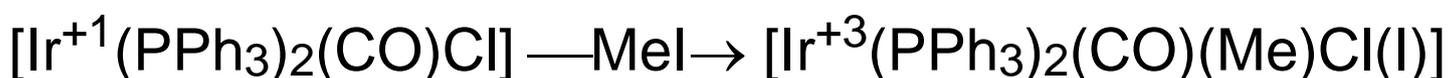
14. Oxidative 1,1-Addition von R-X an L_nM (W)

Prinzip: 2 Radikale R und X oder aber ein Elektrophil R^+ und ein Nucleophil X^- werden unter Erhöhung der Metall-Oxidationsstufe um zwei an einen niedervalenten Komplexbaustein oder an eine niedervalente Hauptgruppen-Verbindung addiert.

Typisch für die d-Metall-Chemie, einige Beispiele finden sich jedoch auch in der Chemie subvalenter p-Metall-Verbindungen:



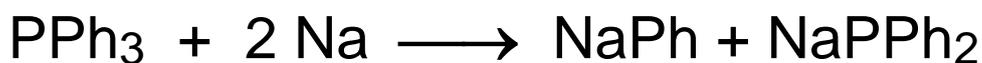
Die Direktsynthese (z.B. Grignard) ist ein Spezialfall der Oxidativen Addition am elementaren Metall.



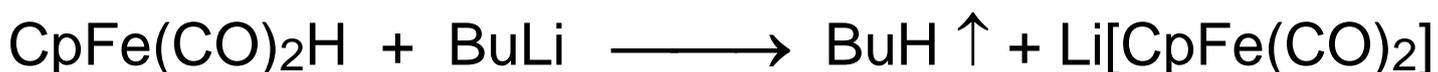
15. Metall-Nucleophil + C-Elektrophil (W)

(Metall-)Nucleophil-Erzeugung über

Reduktive Spaltung der Si-Si, P-C oder M-M Bindung:



Deprotonierung von Hydriden mit starken Basen:



All diese Reaktionen lassen sich auch als oxidative Additionen auffassen, siehe 14).

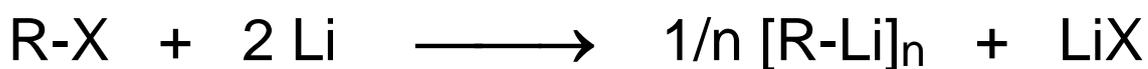
2. Metallorganische Chemie ausgewählter Elemente des s- und p-Blocks

2.1 Lithiumorganyle

Wichtigste Darstellungsmethoden: (W)

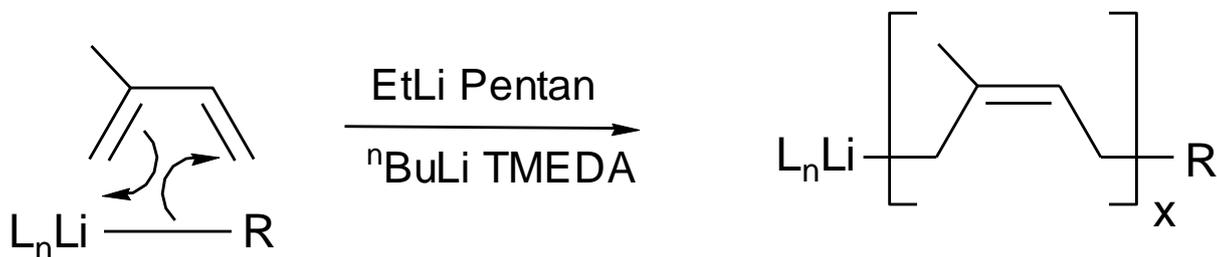
Direktsynthese oder Lithiierung CH-acider

Verbindungen mit ${}^n\text{BuLi}$ (käuflich)



Wichtigstes technisches Produkt: ${}^n\text{BuLi}$

Ca. 70% gehen in die anionische Polymerisation von Isopren zu Polyisopren (\rightarrow **Synthesekautschuk**)



Isopren

σ - und π -Allyl-Intermediate

keine 1,2-, 3,4- od. trans-1,4-Add.

cis-1,4-Addition

Hydrolyse + Vulkanisation liefert Synthesekautschuk

Struktur und Bindungsverhältnisse:

Überwiegend kovalent mit ionischen Bd.-anteilen

Elektronenmangel-Verb. $[\text{R-Li}]_1$ 2 VE !

\rightarrow Mehrzentrenbindungen unterschiedlichen

Aggregationsgrades $[\text{RLi}]_n$ (oligomere Untereinheiten)

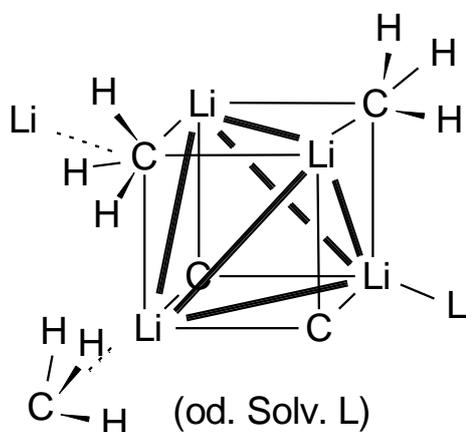
\rightarrow Assoziate mit Lösungsmittel $\text{L}_3\text{Li-R}$ 8 VE

LiR - Lösungsmittel - Aggregationsgrad n

MeLi in KW unlöslich,
im Kristallgitter: ($n = 4, \infty$), hoher ion. Anteil,
 nicht unzerstört sublimierbar.

in Lösung: L = THF, Et₂O ($n = 4$)

Li₄ Tetraeder, alle Flächen CH₃ überkappt
 in Lsg. und Kristall [MeLi(L)]₄



Typ [AB]₄

Li-Li 236 pm
 Li-C 231 pm
 Li...C 236 pm

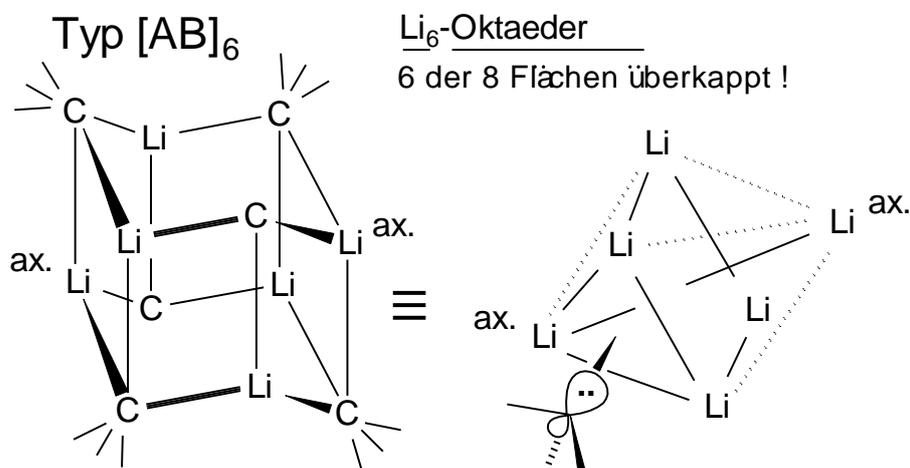
vgl. Li-Li 267 pm Li₂ (g)
 Li-Li 304 pm Li (s)

kubisch raumzentr. Packung von [MeLi]₄ Einheiten

ebenso: [PhLi(OEt₂)₄], [^tBuLi]₄, [ⁿBuLi]₄

EtLi in Benzol löslich ($n = 6$) verzerrtes Li₆-Oktaeder

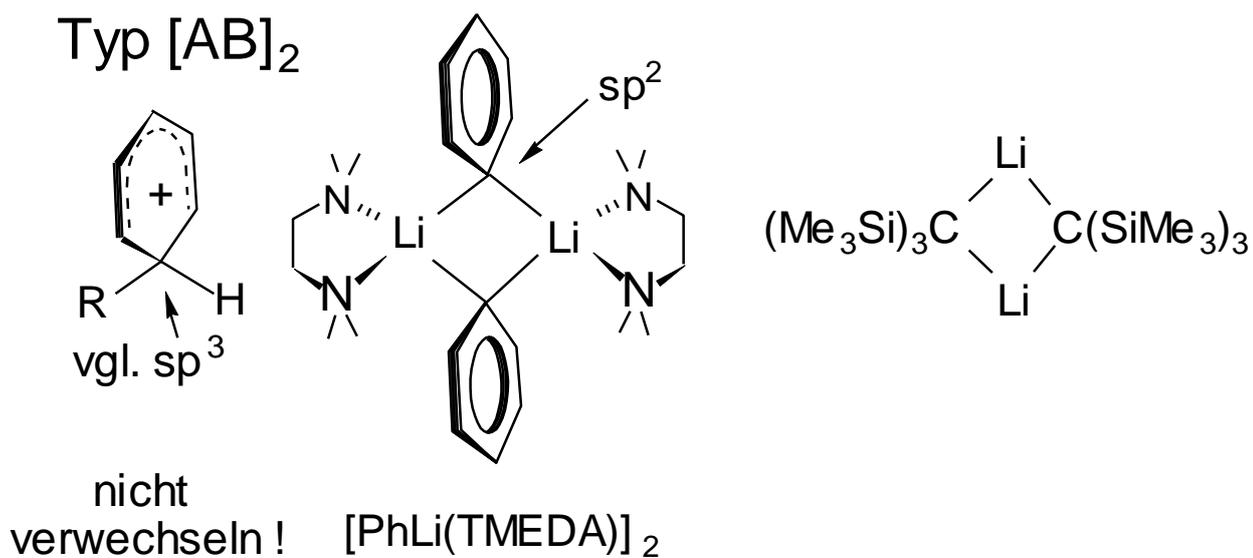
2 Flächen
 nicht
 überkappt



ⁿBuLi in Alkanen löslich, destillierbare Flüssigkeit (!)
 kristalliner Reinstoff bei -40°C ($n = 6$)
 $n = 4$ in Et_2O

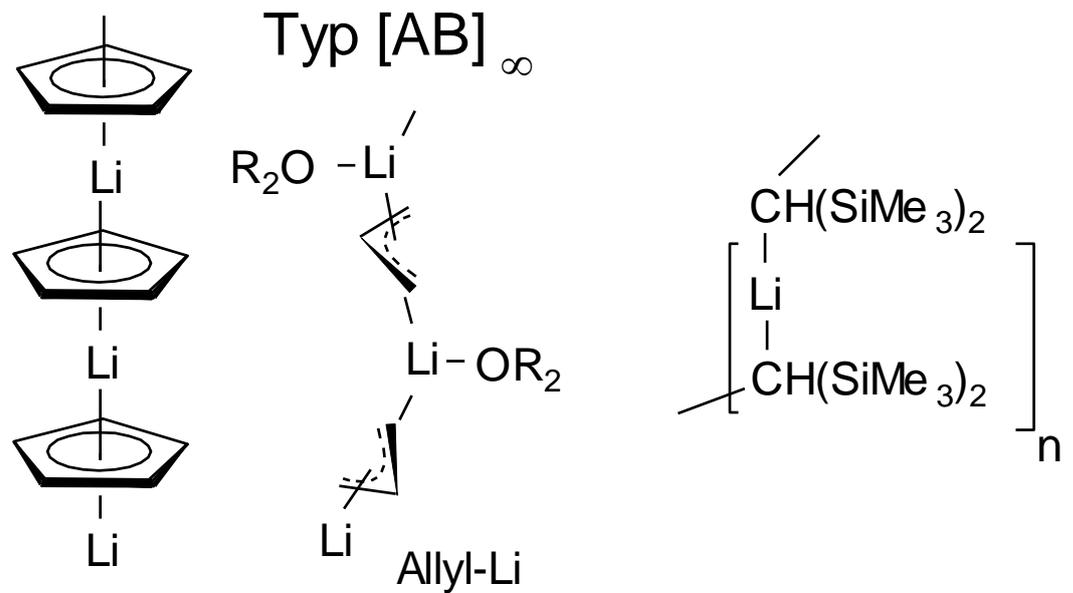
^tBuLi in Alkanen löslich
 Li_4 -Tetraeder wie MeLi , aber abgeschirmt \rightarrow
 sublimierbar bei $70^{\circ}\text{C}/1$ mbar

PhLi $n = 4$ in THF, Et_2O sowie im krist. Reinstoff
 $n = 2$ in TMEDA



Benzyl-Li $n = 1$ in THF, Et_2O

Allyl-Li $n = 1$ in THF
 $n = >10$ in Et_2O
 $n = \infty$ Ketten: kolumnar im Kristall

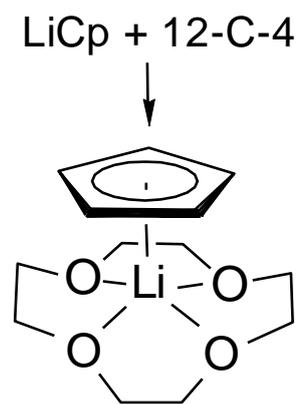
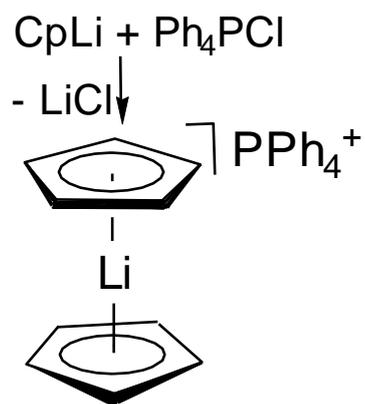


Cp-Li

$n = 1$ in THF,

$n = \infty$ kristallisiert kolumnar, sofern frei von Donorliganden

Typ $[AB]_1$



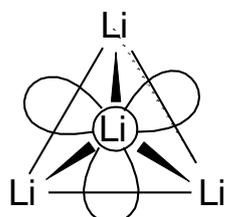
Lithiocen

Bindungsverhältnisse

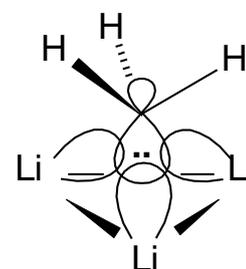
Li₄-Tetraeder

1 axiales sp³-HO
(Solvens, CH₃-Gruppe der nächsten Li₄-Einheit)

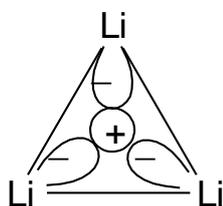
3 tangentielle sp³-HO
(bilden Gruppenorbitale einer Tetraederfläche)



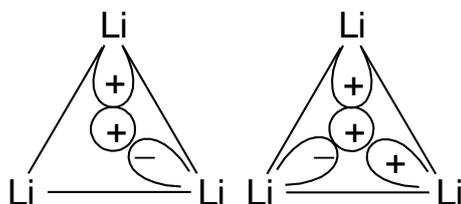
Blick auf Spitze



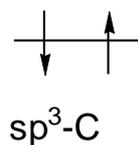
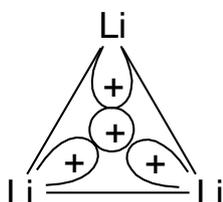
4z-2e-Bindung



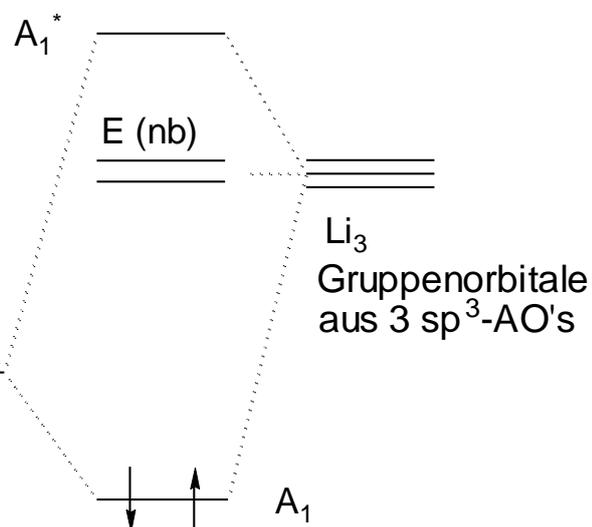
Blick auf Fläche



CLi₃ - MO's

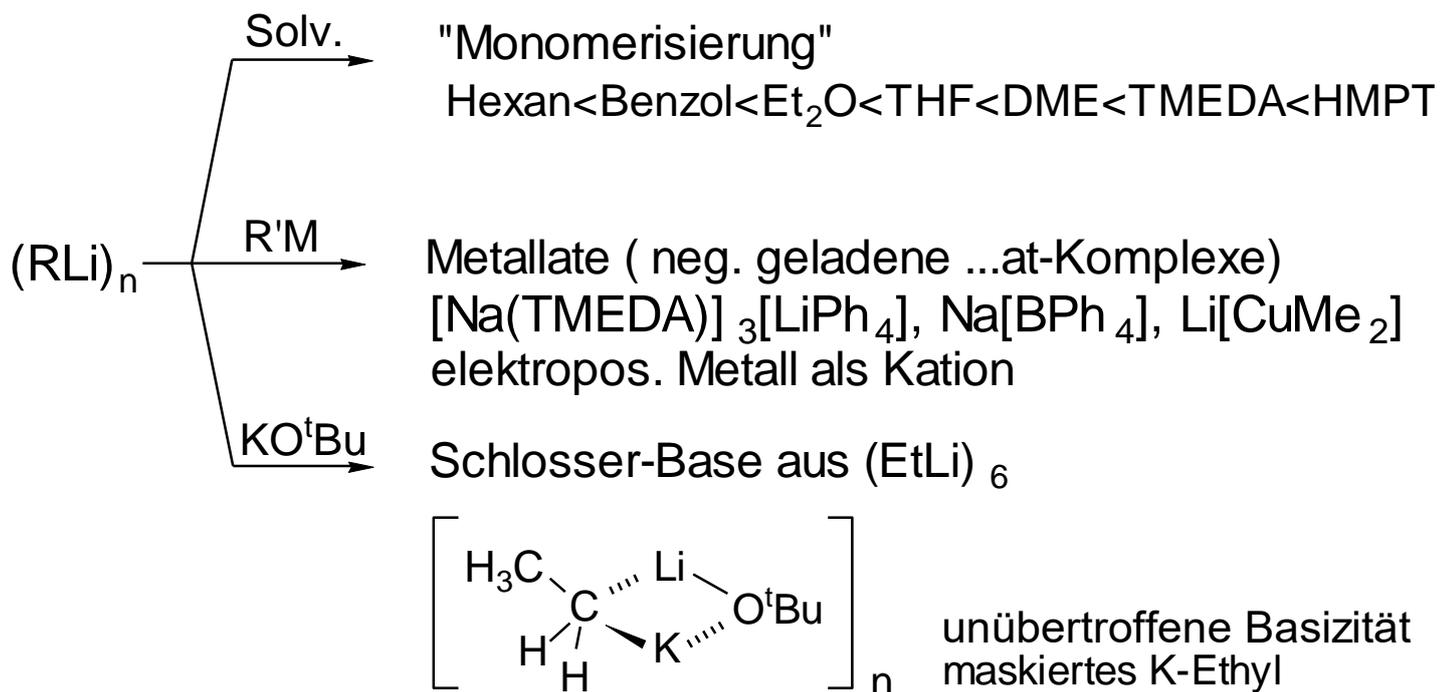


sp³-C



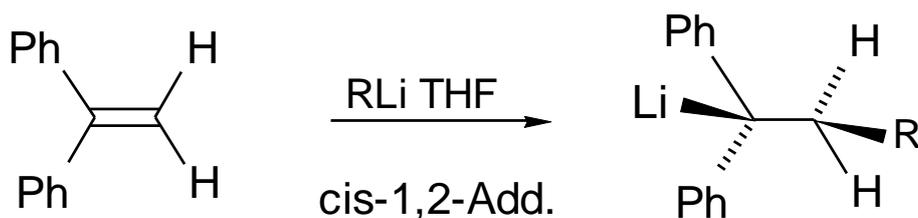
Spektroskopische Eigenschaften: siehe Elschenbroich

Typische Reaktionen von Lithiumorganylanen:

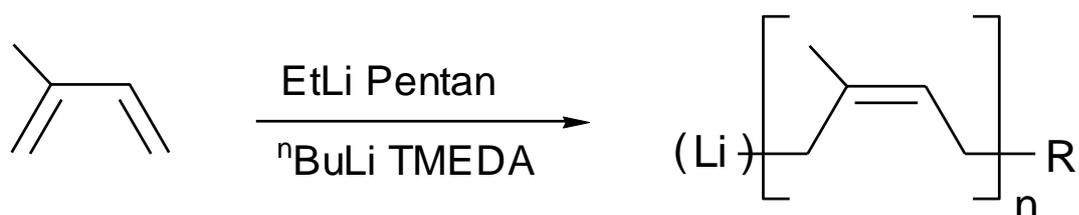


Stereoselektive Reaktionen von Lithiumorganylanen:

Carbolithiierung: regio- und stereoselektiv



Reaktionsgeschwindigkeit MeLi vs. ⁿBuLi = 1:3600

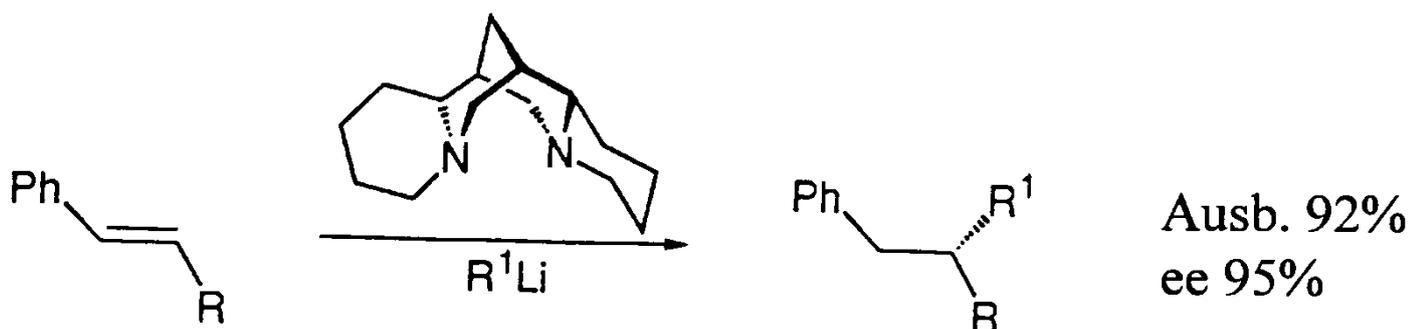


Isopren

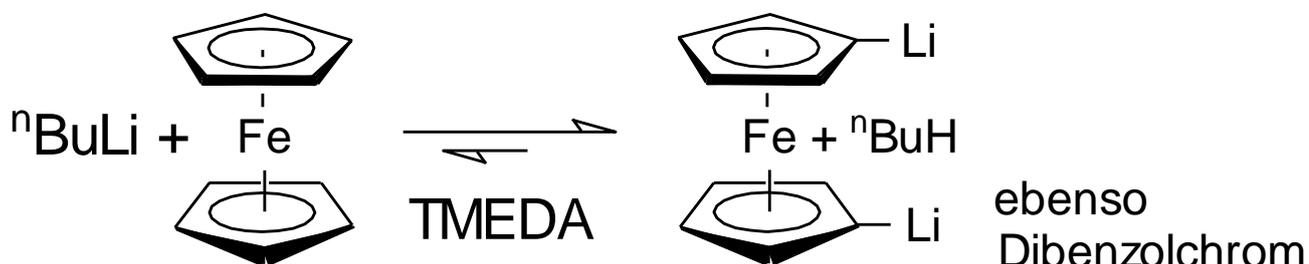
ausschließlich cis-1,4-Addition

Additionsfreudigkeit an C-C-Mehrfachbindungen
nimmt zu: $\text{RMgX} \Rightarrow \text{RLi} \Rightarrow (\text{R}_3\text{Al})_2$

Carbolithierung unter Ausnutzung des
chiralen (-)-Sparteins als Liganden:



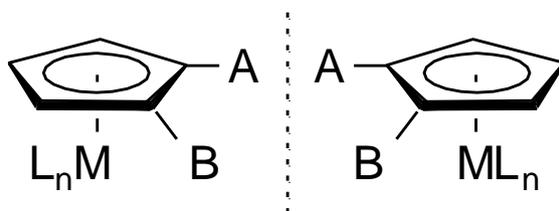
Deprotonierung unter Ausnutzung von TMEDA bzw.
des chiralen (-)-Sparteins als Liganden:



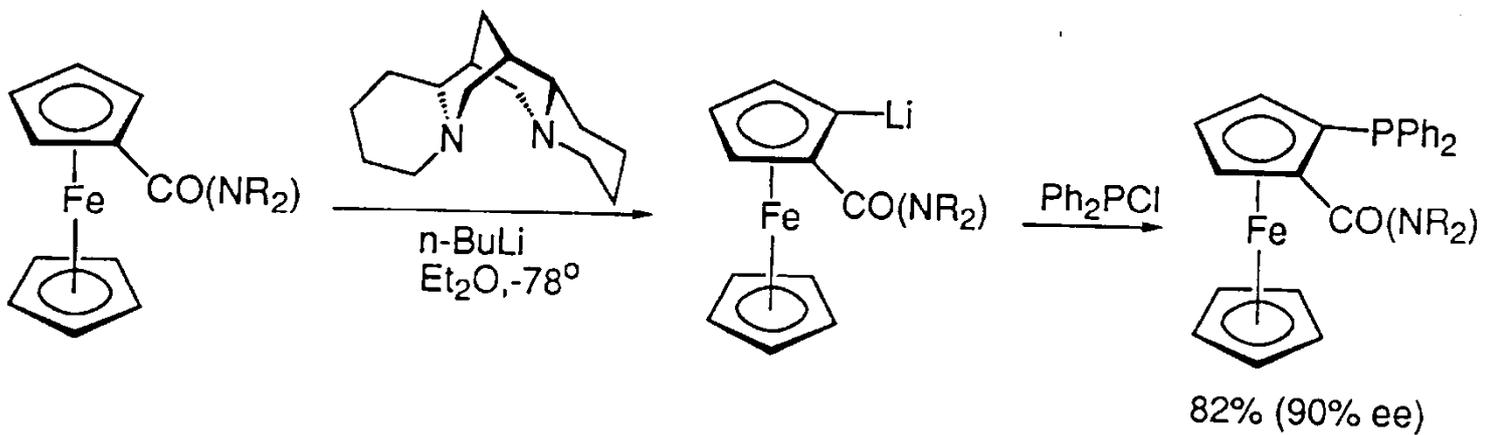
Gl.gew.einstellung langsam

(nach Zugabe von TMEDA rasch)

Lithiierung dient zum Aufbau

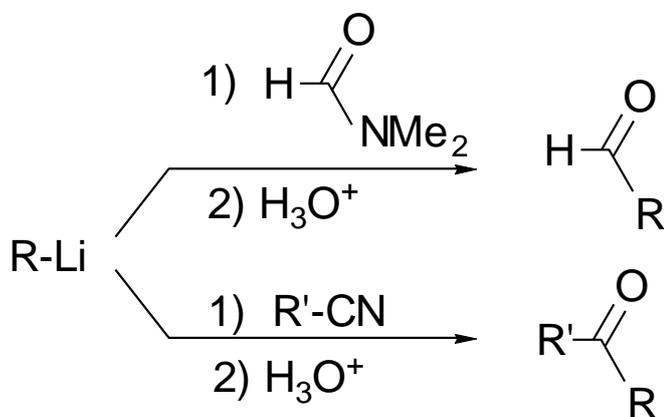


planar-chiraler Komplexe



Chemoselektive C-C-Knüpfungsreaktionen:

Methode zur Synthese von Ketonen und Aldehyden



Steigerung der Chemoselektivität und Diastereoselektivität durch

Ummetallierung v. RLi auf Ti , Cu , Mn , Zn , Pd , Ni ...

Beispiel: Ummetallierung von RLi auf X_3TiCl ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{O}i\text{Pr}$, NMe_2 ; Reetz, Seebach > 1980)

- Toleranz des Ti -Organyls gegenüber funktionellen Gruppen $\text{FG} = \text{CN}$, NO_2 , Br etc.
- Differenzierung der spezifischen Reaktivität funktioneller Gruppen, z.B. $-\text{CHO}$ versus $-\text{C}(\text{O})\text{R}$
- Differenzierung durch kinet. Chelatkontrolle – Energie diastereotoper Übergangszustände

2.2 Magnesiumorganyle

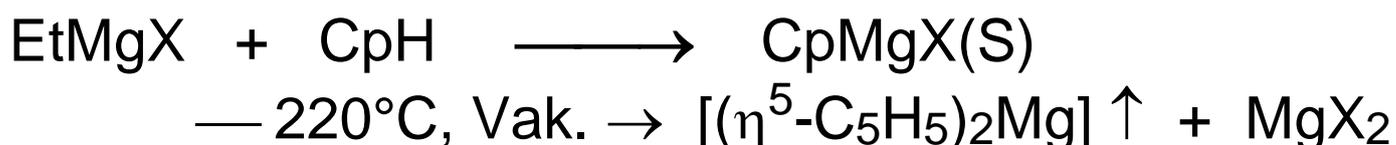
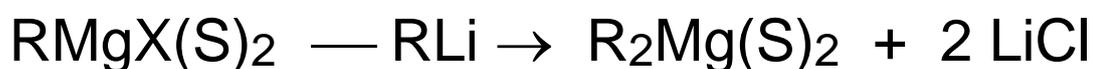
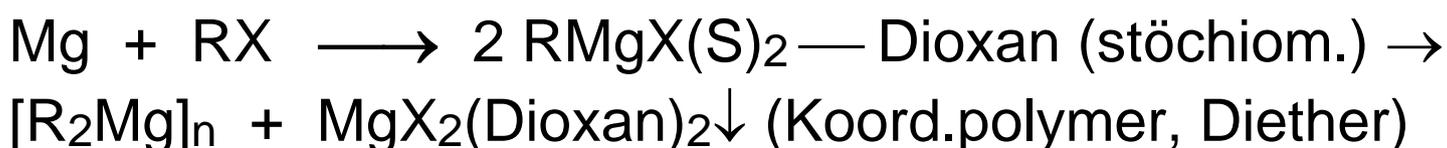
Schrägbeziehung Li-Mg, ähnliches Ionenpotential, ähnliche Trends:

Hohe kovalente Anteile, löslich in Ethern, tert.-Aminen, bevorzugte KZ 4 der Organyle $R-Li(S)_3$ u. $R-MgX(S)_2$, stabile Etherate (S), kantenverknüpfte Tetraeder, ohne Solvens: Mehrzentrenbindungen

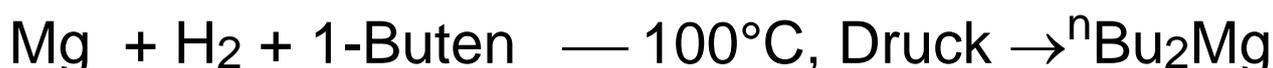
Mg-Organyle weniger reaktiv (selektiver) als Li-Organyle

Darstellung von Diorganomagnesium-Verbindungen:

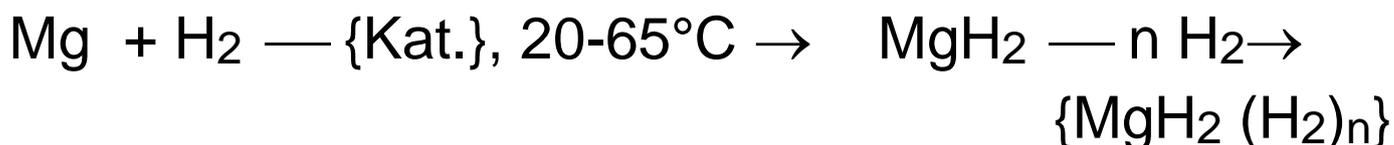
Grignard-Reaktion, Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts (technisch: Arbeiten in billigeren Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Ethern OR_2 und Aminen NR_3 (= S))



technisch: Hydromagnesierung von 1-Olefinen in Gegenwart katalytischer Mengen Anthracen / $TiCl_4$



Hydrierung von Mg gelingt unter milden Bedingungen in Gegenwart des Aktivatorgemisches {Kat.} = {Mg-Anthracen + Übergangsmetallhalogenid, z.B. TiCl₄, CrCl₃, FeCl₂}:



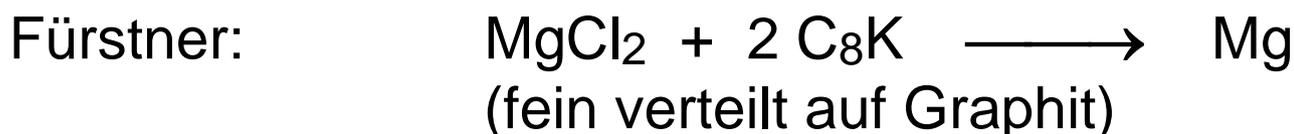
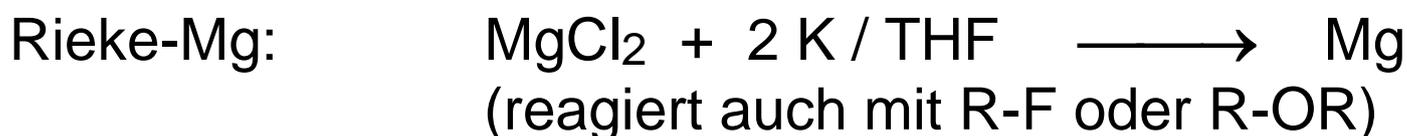
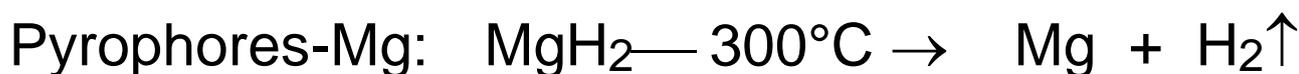
MgH₂ wichtig in der **Wasserstofftechnologie** als Hochtemperatur H₂-Speicher:

Kurios: Auf Zwischengitterplätzen von kristallinem MgH₂ läßt sich mehr H₂ reversibel einlagern ("lösen") als im gleichen Volumen flüssigem Wasserstoff enthalten ist:

Mg (akt. Schwamm) + n H₂ \rightleftharpoons MgH₂ (H₂)_{n-1} + Energie
 H₂ Gewichtsanteil: 7.7 %, Energiedichte 9000kJ/kg
 Problem: Zersetzungsdruck 1 atm H₂ bei 284°C

Besonders reaktive Formen des Magnesiums (pyrophor, frei von Oxid-Haut):

Mg-Aktivierung für Grignard-Reaktion:



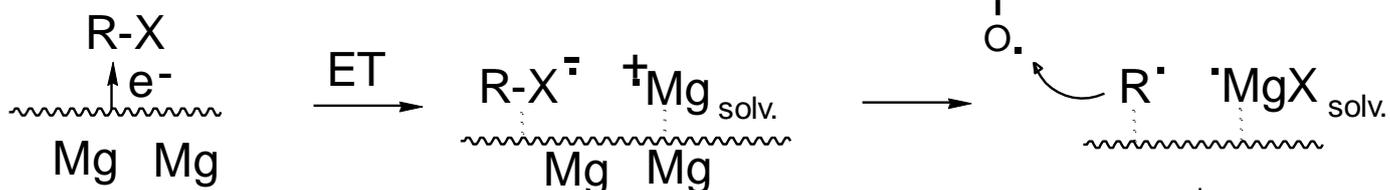
Bogdanovic: Mg + Mg-Anthracen + TiCl₄ (katal.)
+ H₂ (für Hydromagnesierung)

Grignard-Verbindungen [RMgX(S)]_n

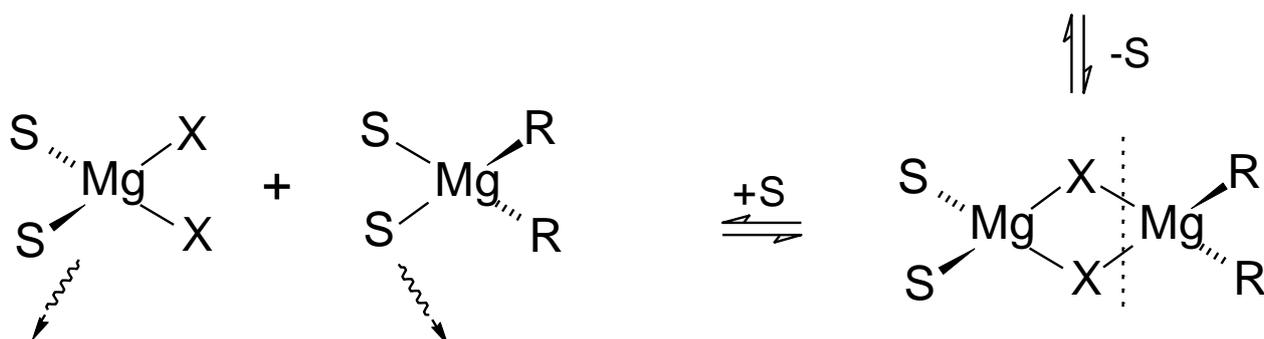
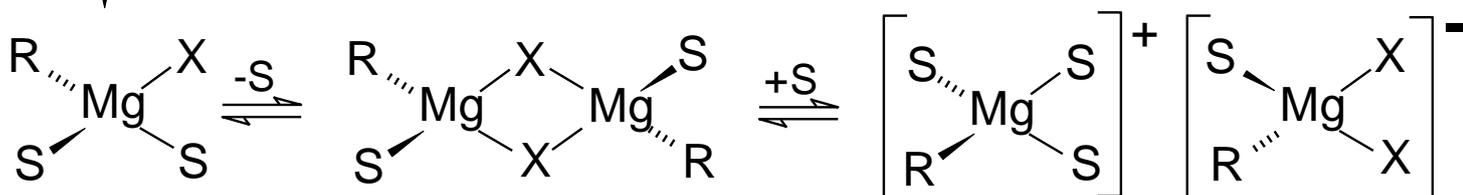
Bildungsmechanismus und Schlenk-Gleichgewicht

Zunächst Radikalreaktion !

Elektron ins σ^* -MO der C-X Bdg.

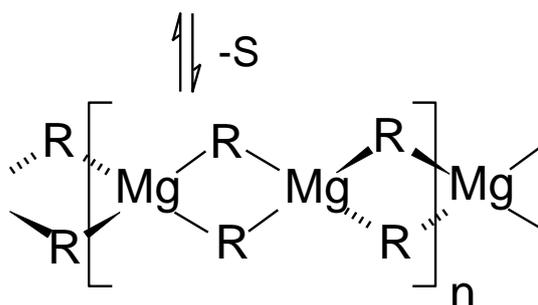


ohne koord. Solvens S kein Grignard-Reagenz KZ 4 !



unlöslich für
S= Dioxan
(Polymer)

S vergleichsweise
schwach gebunden



kantenverknüpfte
Tetraederkette
(vgl. SiS₂-Struktur)

Mg-CR₃-Mg Mehrzentrenbdg. in Abwesenheit v. S u. X

Nachweis des dynamischen Schlenk-Gleichgewichts:

- Isotopenmarkierung mit Radiomarker ^{28}Mg :
 $^{28}\text{MgBr}_2 + ^{24}\text{MgR}_2$ im thermodynamischen Gleichgewicht alle Teilchen markiert
- ^{25}Mg -NMR (THF, 37°C): Et_2Mg (δ 99), EtMgBr (δ 56), MgBr_2 (δ 14); Koaleszenz bei 67°C :
 Beobachtung eines gemittelten Signals infolge rascher Austauschprozesse; dasselbe gilt für ^1H -NMR Experimente bei -100°C .

Reaktivität von RX in Grignard-Reaktionen:

- $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F, OR}$ $\text{Alkyl} > \text{Ar, Vinyl}$
 doch neigen manche R-I Verbindungen zu Nebenreaktionen, z.B. β -H-Eliminierung:
 $^t\text{Bu-I} + \text{Mg} \longrightarrow \text{Isobuten} + [\text{H-MgI}]$
 $^t\text{Bu-Cl}$ reagiert glatt zu $[^t\text{Bu-MgCl}]$

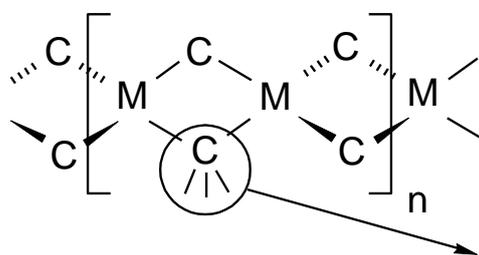
Strukturprinzipien von Magnesiumorganyle:

- Monomere R-MgX(S)_2 KZ 4 in Et_2O nur bei hoher Verdünnung $< 0.1 \text{ M}$,
 bei höherer Konzentration Dimere + Ketten.
- Brückenpositionen werden bevorzugt besetzt durch $\text{X} = \text{Hal, OR}$
- **X-Brücken bevorzugt vor H-Brücken bevorzugt vor C-Brücken**

H-Brücken und C-Brücken: 3z-2e-Bindungen
 X-Brücken haben eine andere Qualität:

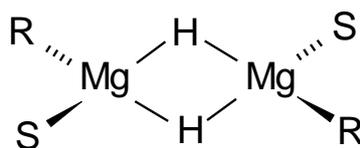
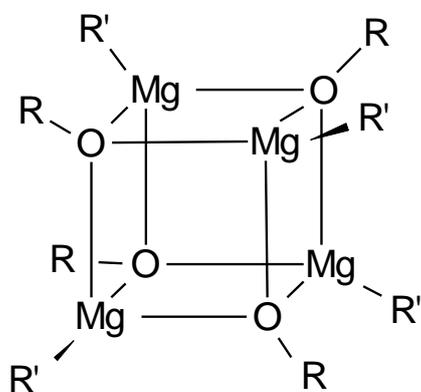
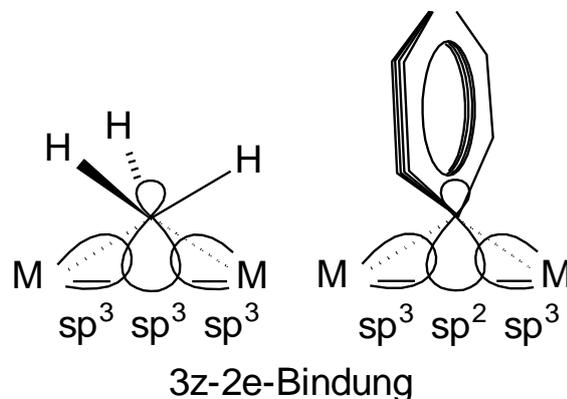
X^- dient mit freien Elektronenpaaren als 4- oder 6-Elektronen-Ligand mit lokalisierten, dativen 2z-2e-Bindungen.

KZ 4 typisch

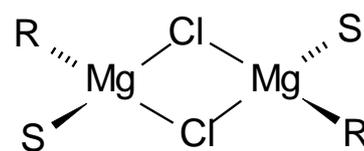


kantenverknüpfte
Tetraederkette

M = Be, Mg
R = Me, Ph

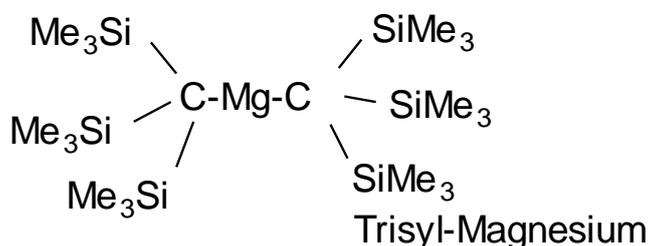


aus $MgR_2 + MgH_2$

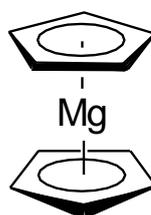


aus $MgR'_2 + ROH$ oder $MgR'_2 + O_2$ (R = R')

KZ 2 erzwungen



KZ 6 (Cp besetzt 3 faciale Stellen)



Magnesocen
sublimierbar bei
 $50^\circ C / 10^{-3}$ mbar

Carbanion-Gehaltsbestimmung:

Titration mit Diphenylditellurid



Reaktivitätsprinzipien von Magnesiumorganylen:

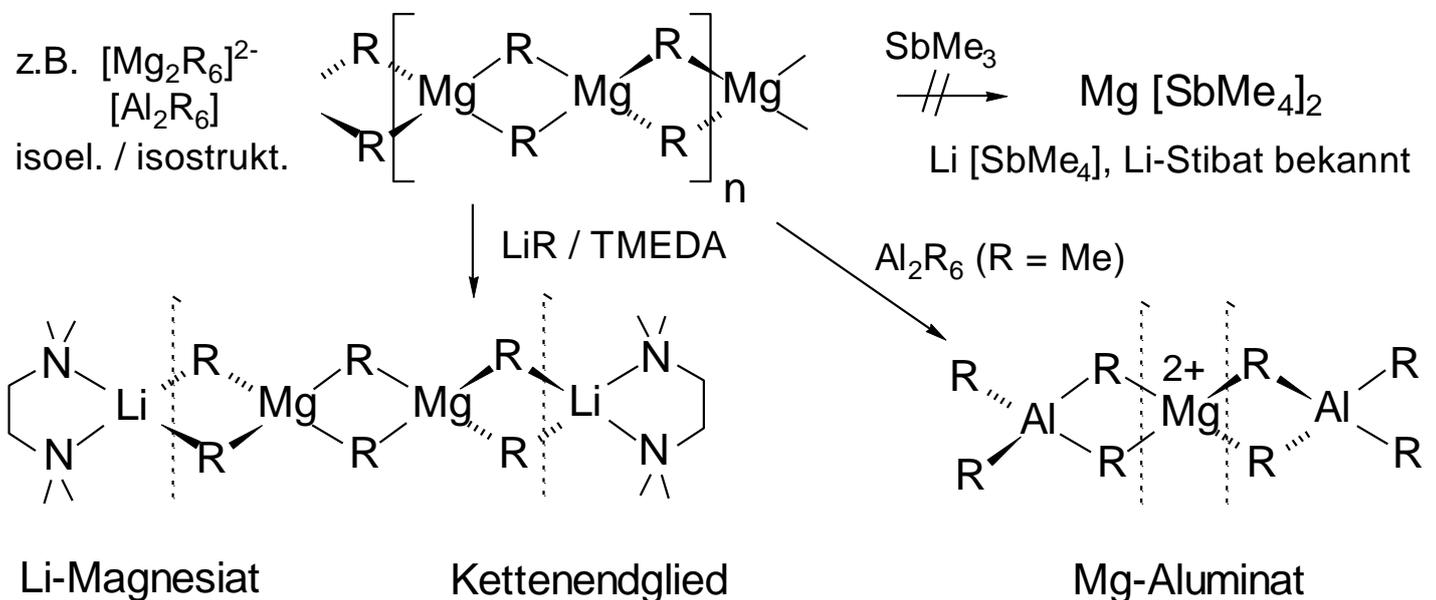
Nicht ganz so reaktiv wie Lithiumorganyle, dafür aber häufig selektiver und toleranter gegenüber funktionellen Gruppen (FG).

Typisch: C-C-Knüpfung und Ummetallierung auf andere Metalle.

Bildung von At-Komplexen mit anderen Organylen

Mit anderen Metallorganylen, z.B. LiR oder AlR₃ werden gemischte Dimetall-Organyle gebildet, die einen hohen kovalenten Bindungsanteil besitzen. Das elektroneγαivere Metall bildet tendenziell das anionische At-Komplexion:

EN(Pauling) Li(1.0) < Mg(1.3) < Al(1.6) < Sb(2.0)



Funktionalisierte Grignard-Reagenzien über Iod-Magnesium-Austausch bei tiefer Temperatur:

Funktioniert mit $i\text{PrMgCl} + \text{Ar-Br}$ erst bei $+40^\circ\text{C}$ (vgl. BuLi schon bei -80°C) \rightarrow Verwendung von nucleophileren Magnesiaten LiMgR_3 bei -30°C .

Formaler Mechanismus: Reduktive Erzeugung subvalenter Al(II) Spezies / Me_2Al Radikale. Sie dimerisieren formal zu " $\text{Me}_2\text{Al}-\text{AlMe}_2$ ", das ohne sterischen und elektronischen (hyperkonjugativen) Schutz der Al-Al Bindung mit sich selbst intermolekular reagiert (\rightarrow Disproportionierung zu $\text{Al}(0)_\infty$ und Al(III) AlMe_3).

Für sterisch anspruchsvolle Reste R sind subvalente Verbindungen $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$ kinetisch stabil (s.u.).

Ziegler-Direktverfahren: (W)

Vermehrung: oxidative Addition von H_2 zu Alkylhydriden, $80-160^\circ\text{C}$, 100-200 bar.



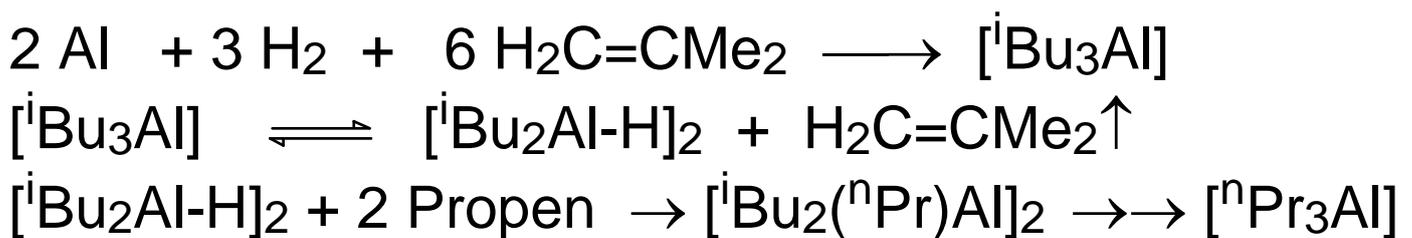
Anlagerung: Hydroaluminierung zu Alkylen
 $80-110^\circ\text{C}$, 1-10 bar



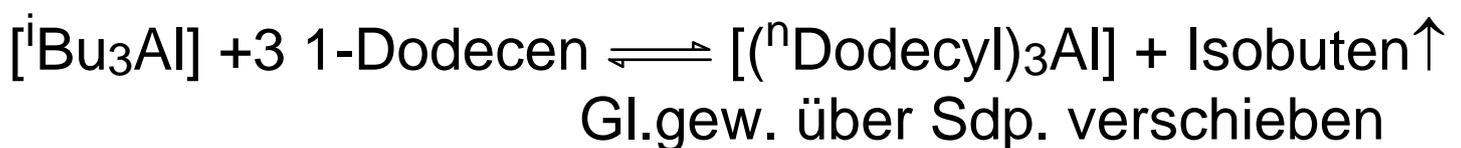
Prinzip:

- Al reagiert mit H_2 nicht zu AlH_3 , allerdings reagiert Al in Gegenwart v. Et_3Al mit H_2 zu löslichem $[\text{Et}_2\text{Al}-\text{H}]_3$ (Sechsring über H-Brücken), \rightarrow Al-H addiert Alkene, anti-Markovnikov.

- Reaktionsfähigkeit von Al wird durch Zulegieren von 0.01 - 2% Ti erhöht.
- Anlagerungsschritt (Hydroaluminierung) ist reversibel (β -H-Eliminierung) und die Affinität von Al-H zu Alkenen nimmt mit steigendem sterischen Anspruch ab.
- \rightarrow **Verdrängung**: Isobuten als höchstalkyliertes Alken, das sich noch hydroaluminieren lässt, wird aus technischen **Triisobutylaluminium (TIBA)** mit weniger anspruchsvollen Olefinen (\rightarrow n-Dodecen \rightarrow Propen \rightarrow Ethen) im Gleichgewicht verdrängt.



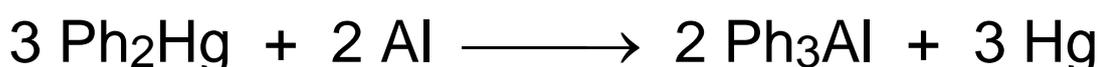
Triisobutylaluminium ist monomer, die Aluminiumalkyle mit kleineren Resten dimer (Al-C-Al 3c2e-Bdg. s.u.).

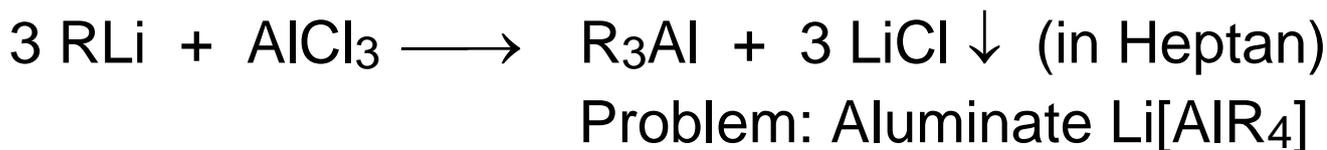


Weitere Darstellungsmethoden:

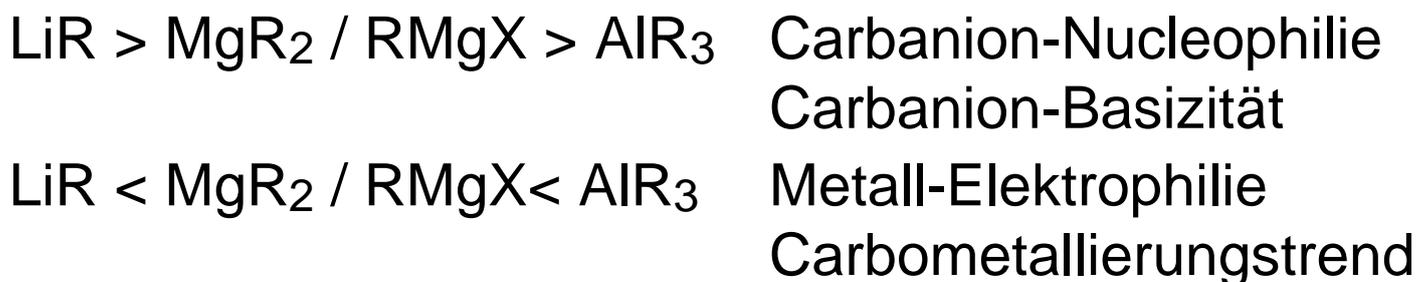
AlR_3 mit R = Vinyl, Aryl, Benzyl, tert-Butyl geht über oben genannte 2 Methoden nicht !

Ausweichen auf klassische Laborverfahren:





Trends bei den technisch wichtigen Metallorganen:



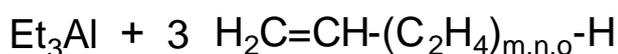
Technische Anwendung von Tri(alkyl)aluminium-Verbindungen:

1. Herstellung höherkettiger 1-Alkene, synthetischer Fettalkohole und ihrer Sulfate (Tenside) durch Aufbaureaktion (Ziegler): Hier gehen die Tonnen AlEt_3 hin

"Aufbaureaktion"
Carbometallierung



1. β -H-Eliminierung
2. Hydrometallierung
"Verdrängung" \downarrow 250°C Ethen

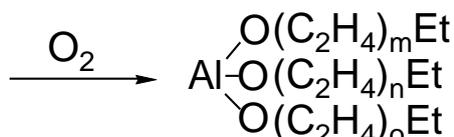


Konkurrenz zw. Carbometallierung
u. β -Elimin. bestimmt Kettenlänge

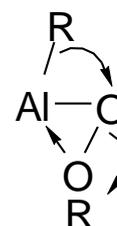
$m,n,o < 100$

$m,n,o = 6-9$

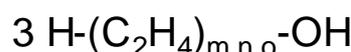
$\longrightarrow \text{C}_{12}\text{-C}_{18}\text{-Alkyle}$



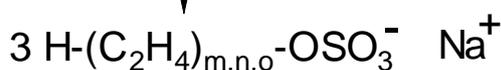
\downarrow H_2O
Hydrolyse
- $\text{Al}(\text{OH})_3$



Al_2O_3
Alox mit extrem
hoher Oberfläche
Kat.-Träger
Adsorbens

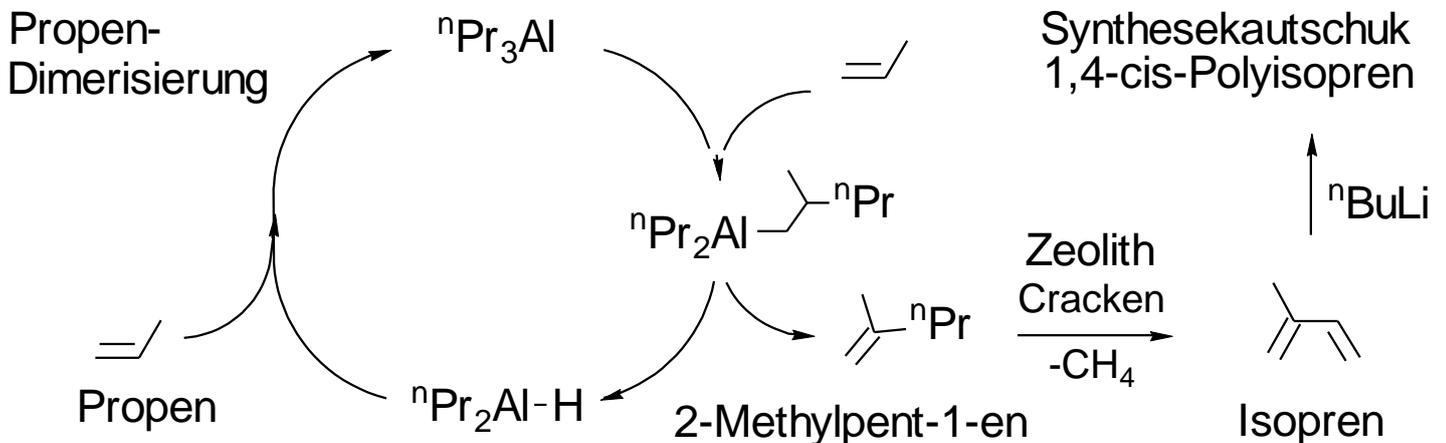


1. SO_3 | 2. NaOH



Fettalkoholsulfate
biologisch abbaubare Tenside

2. Katalytische Propen-Dimerisierung: → Isopren nach Goodyear-Verfahren: Im Gegensatz zu Ethen dimerisieren höhere 1-Alkene nur



3. Ziegler-Natta-Niederdruck-Olefinpolimerisation: (W) Heterogen: Polyolefine über unlösliche

Mischkatalysatoren AlR_3 / frühes ÜM-Halogenid

Homogen: über ansa-Metallocene (s.u.) / MAO

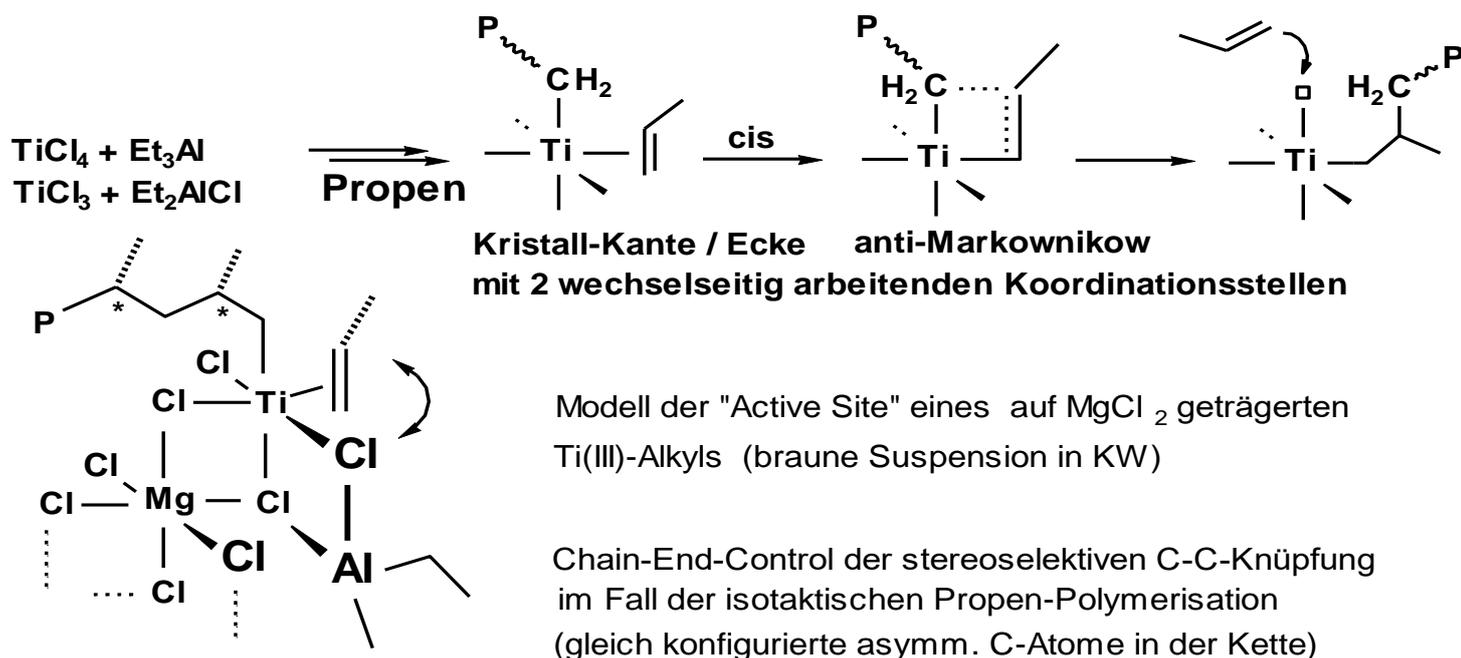
(Methylalumoxan = partiell hydrolysiertes $\text{Me}_3\text{Al} =$
Lewis-Säure, wandelt Cl^- bzw. CH_3^- in nicht-
koordinierendes Aluminat-Anion um).

Aktuelle Reviews: CHIUZ 1994, 28, 197-208, Chem.
Rev. 2000, Heft 4 komplett.

Prinzip: Ummetallierung von Al auf Ti führt zu

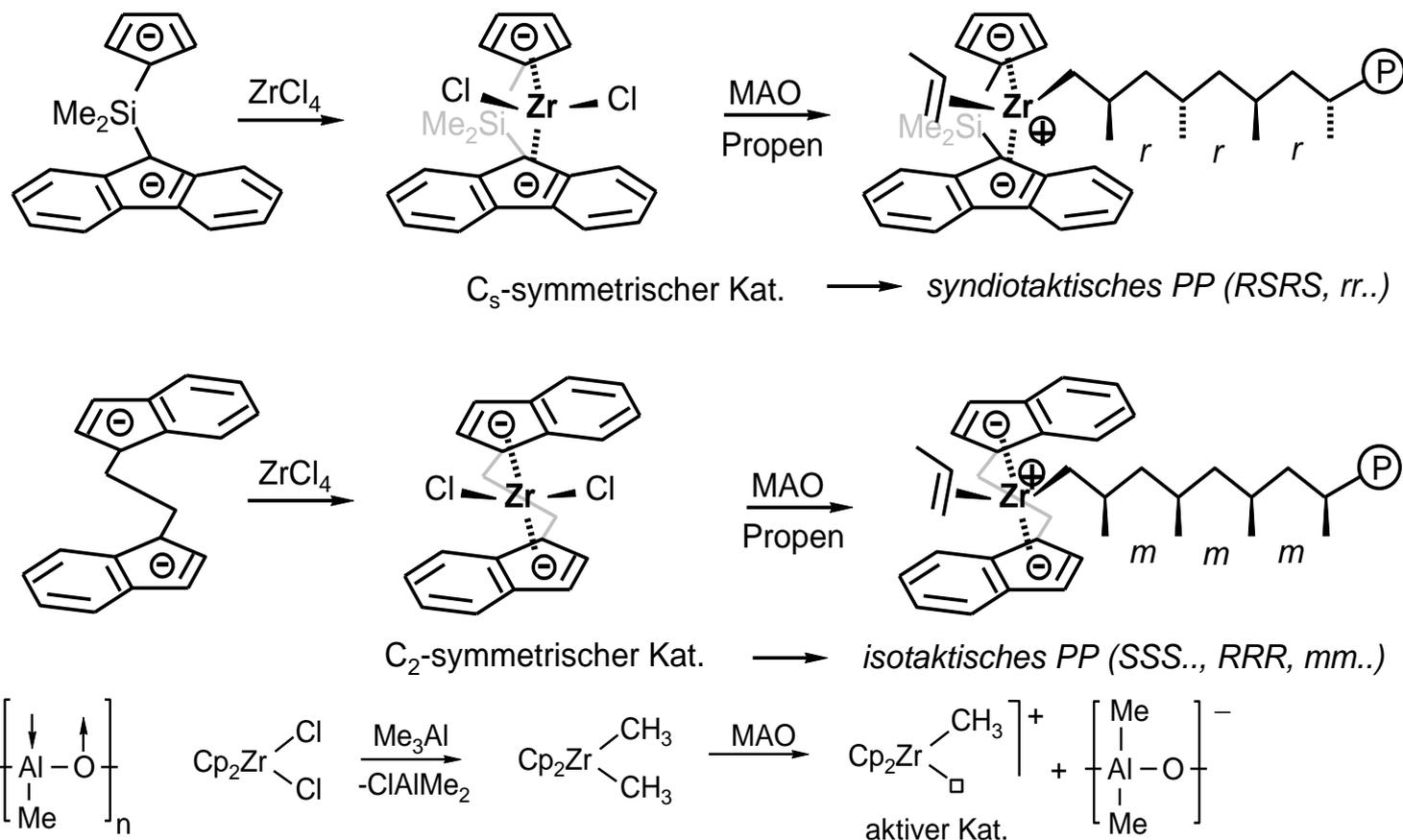
- drastischer Erniedrigung der E_a der Carbometallierung
- weniger Kettenabbruch durch β -H Eliminierung (höhermolekulares PP / PE mit einheitlicher Molmassenverteilung)

Heterogene Phase: Cossee-Arman-Mechanismus der Ziegler-Natta Niederdruck-Olefinpolymerisation ab 1953



Homogene Phase: ansa-Metallocene (Brintzinger, Ewen) Methylalumoxan MAO (Kaminsky) ab 1980

benötigt: latent kationisches, stereorigides ansa-Metallocen (ansa = Henkel)



Rolle von MAO Co-Katalysator: Methylierungsmittel $\text{MAO} \longrightarrow \text{Me}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (langsame Dismutierung)
 $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ Quencher, Me-Gruppen Abstraktor, schwach-koord. Anion

Alkylalumoxane:

Neuere Erkenntnisse zur Kondensation und Struktur von MAO-Modellverbindungen

Ursprünglich ging man von Ketten und Ringen $[R-Al-O]_n$ aus, doch die Arbeiten von Barron (JACS 1993, 115, 4971) zeigen, dass selbst mit sterisch anspruchsvollen tert-Butylgruppen R

Ringe $[R_2Al-O-AlR_2]_n$ ($n = 2, 3...$)

Käfige $[R-Al-O]_n$ ($n = 6-12....$) gebildet werden.

Wichtigste Strukturmerkmale der Käfigverbindungen: Al (KZ 4), O (KZ 3), 6-Ringe und 4-Ringe begrenzen Käfig, gespannte 4-Ringe $(Al-O)_2$ liefern acideres Al, relaxte Sechsringe $(Al-O)_3$ enthalten weniger acides Al.

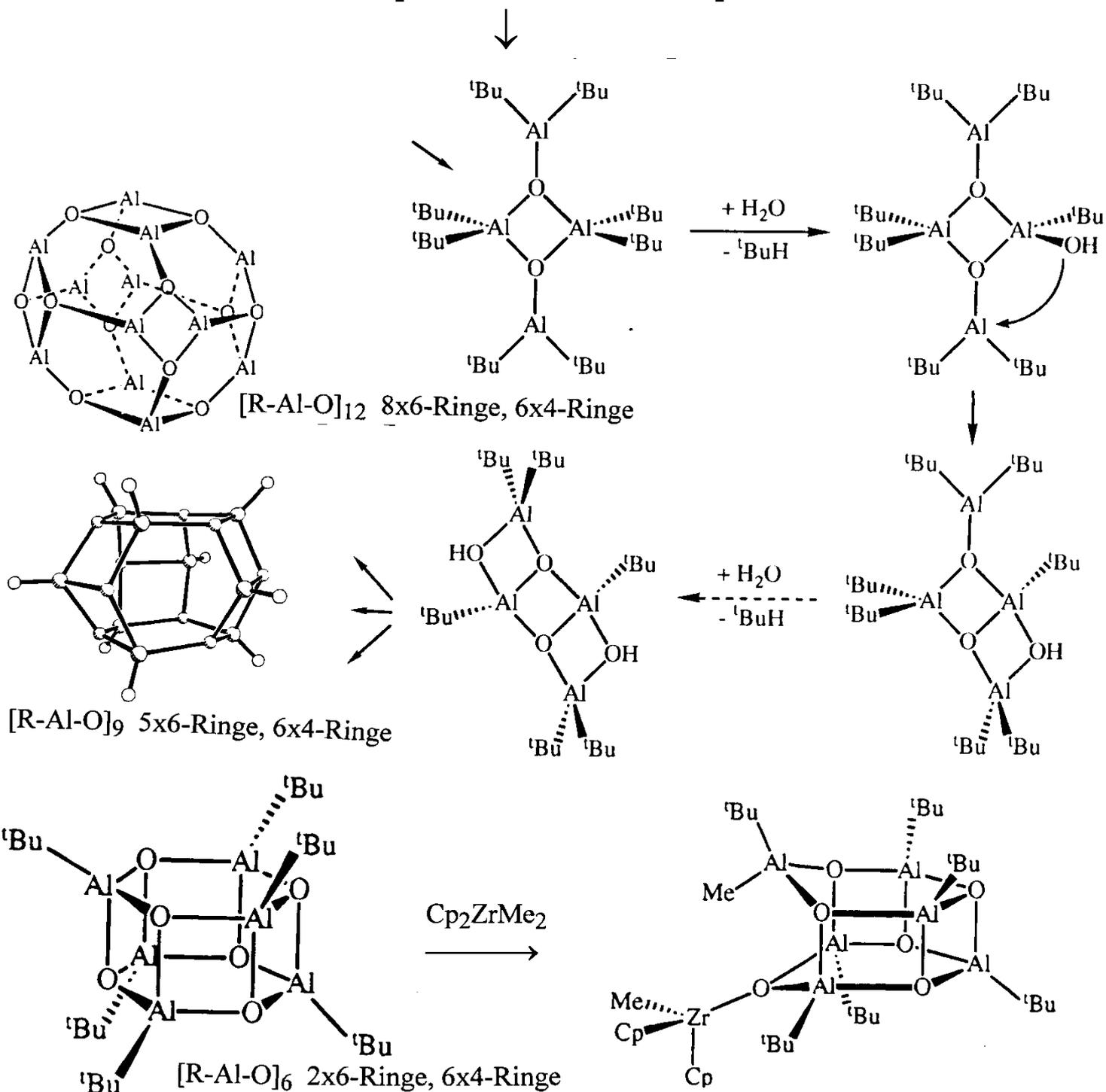
Technisch kontrollierte Hydrolyse von AlR_3 :

$CuSO_4 \times 5 H_2O$ bzw. $Al_2(SO_4)_3 \times 18 H_2O$ in Toluol

Problem: thermodynamische Instabilität von MAO



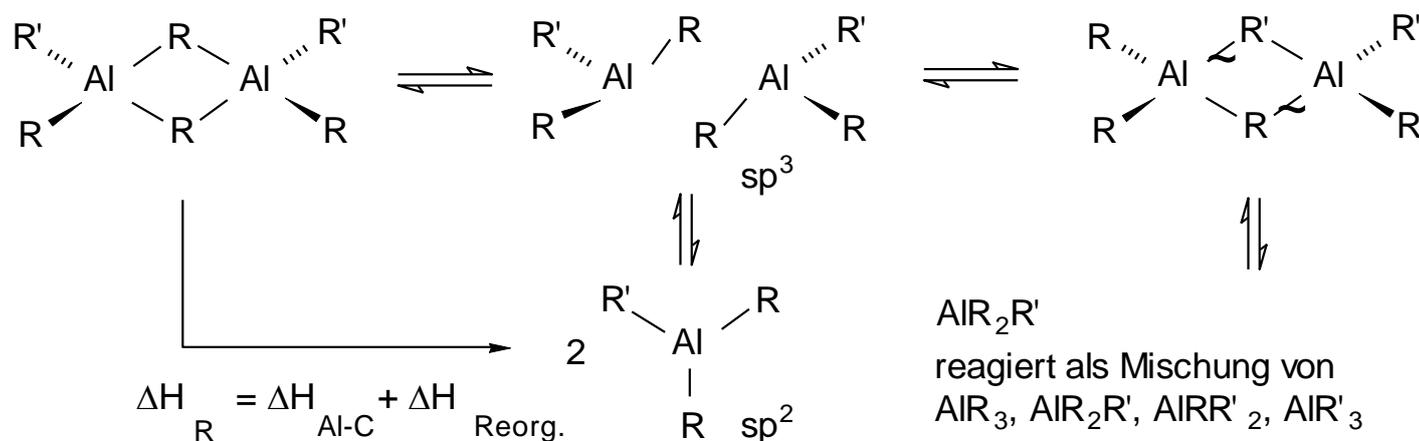
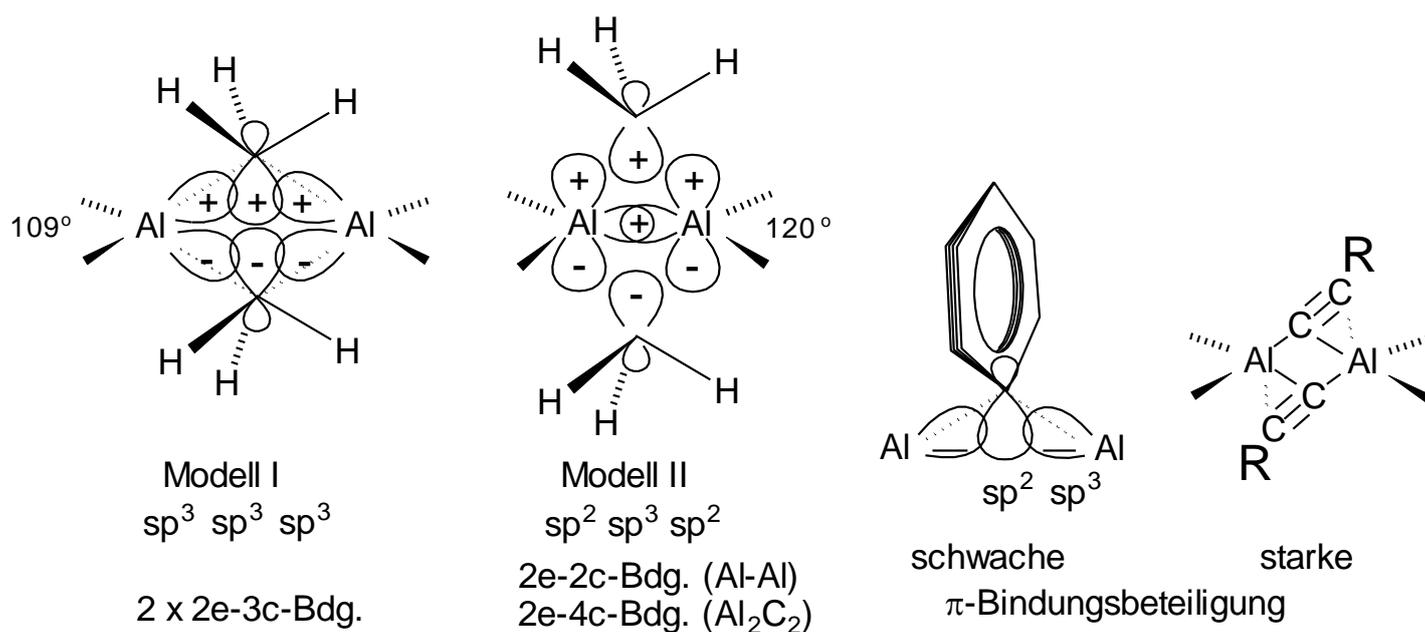
Modellchemie:



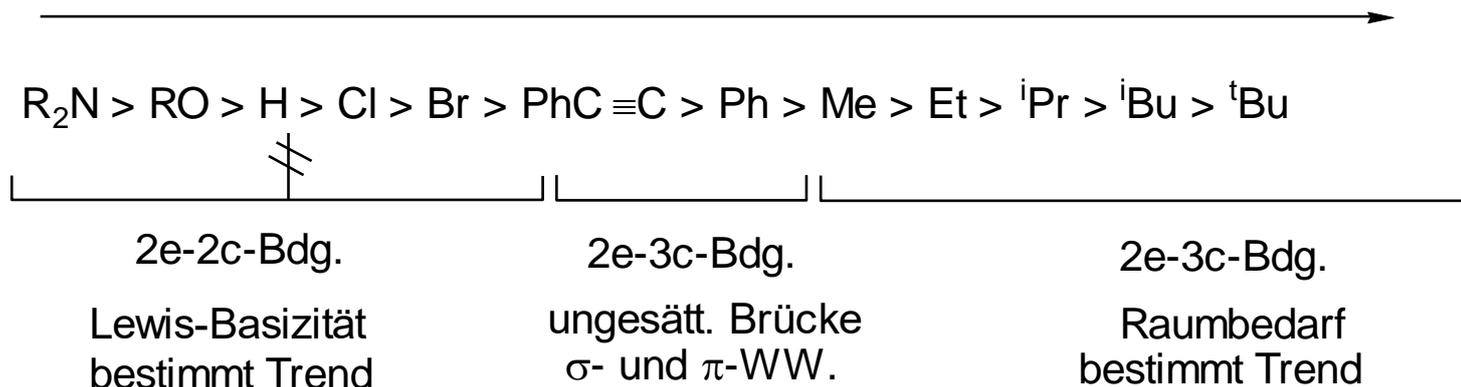
Struktur- und Bindungsverhältnisse von Alanen:

Ausgeprägte Dimerisierungstendenz von R_3Al :

- im Feststoff in der Regel dimer
- in der Lösung Monomer \rightleftharpoons Dimer -Gleichgewichte
- in der Gasphase in der Regel monomer (L.-Säure !)



Relative Fähigkeit zur Brückenbildung (ΔH_R) nimmt ab:



Beispiel X =	H	Cl	CH ₃	
ΔH_R :	150	124	84	kJ/mol

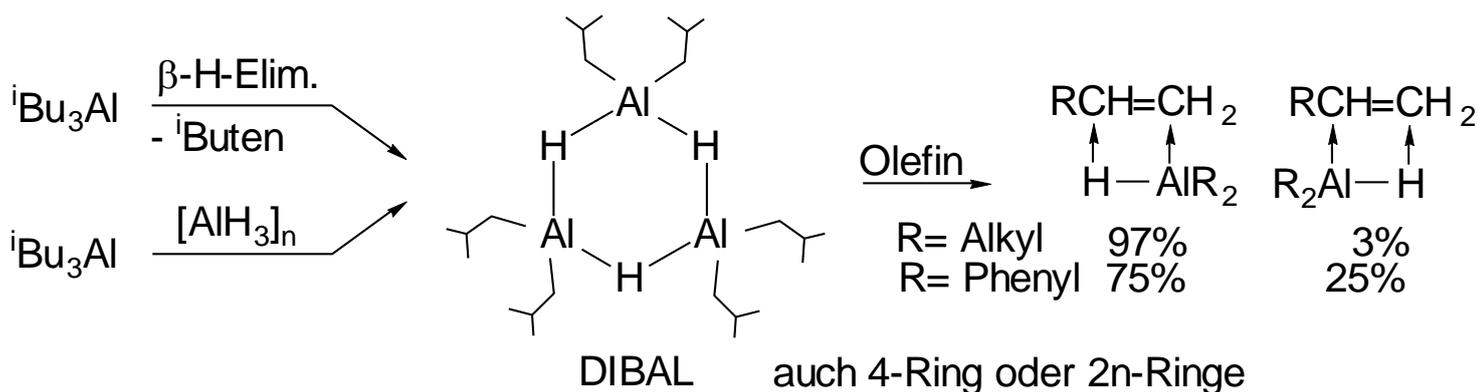
(W)

Typische Reaktionen:

1. Carbaluminierung:

Die Carbaluminierung (s.o.) erfolgt auch an unpolare isolierte $>C=C<$ und $-C \equiv C-$ Bindungen (vgl. $RLi + RMgX$ nur an konjugierte C-C-Doppelbindungen). Dafür nimmt die Reaktivität gegenüber polaren Bindungen $-C \equiv N$ und $>C=O$ in der Reihenfolge $RLi > RMgX > R_3Al$ ab.

2. Hydroaluminierung:



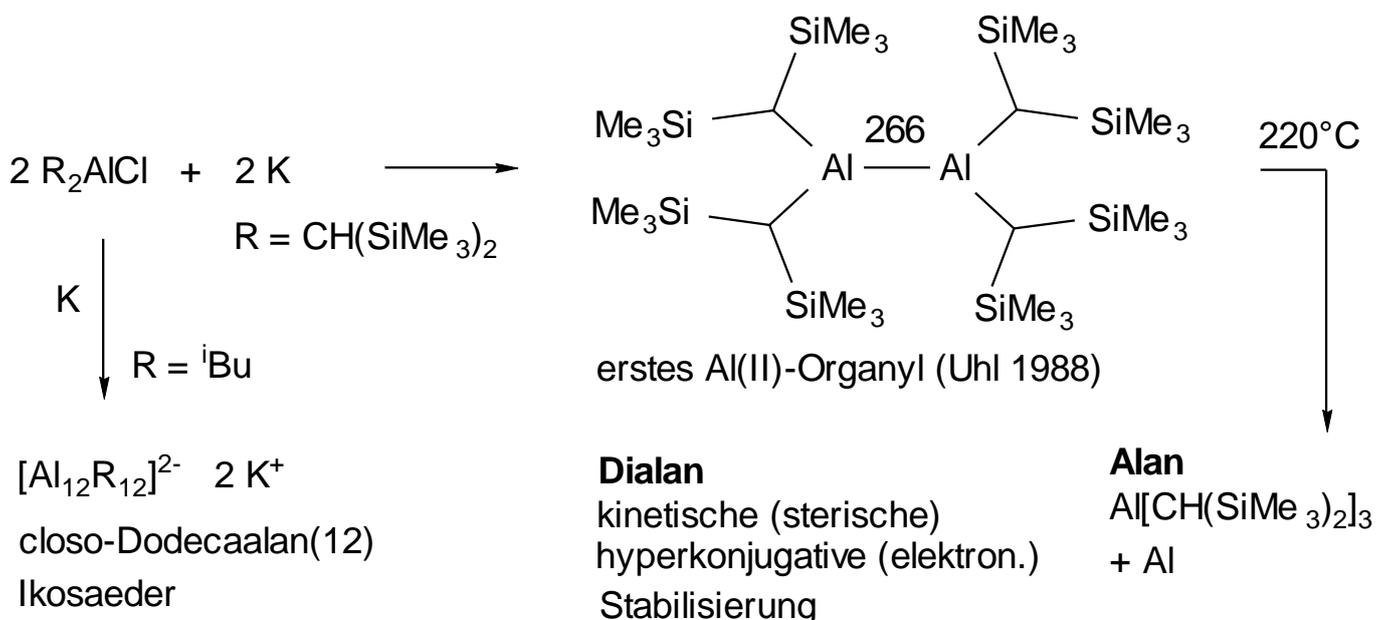
3. Addukt-Bildung

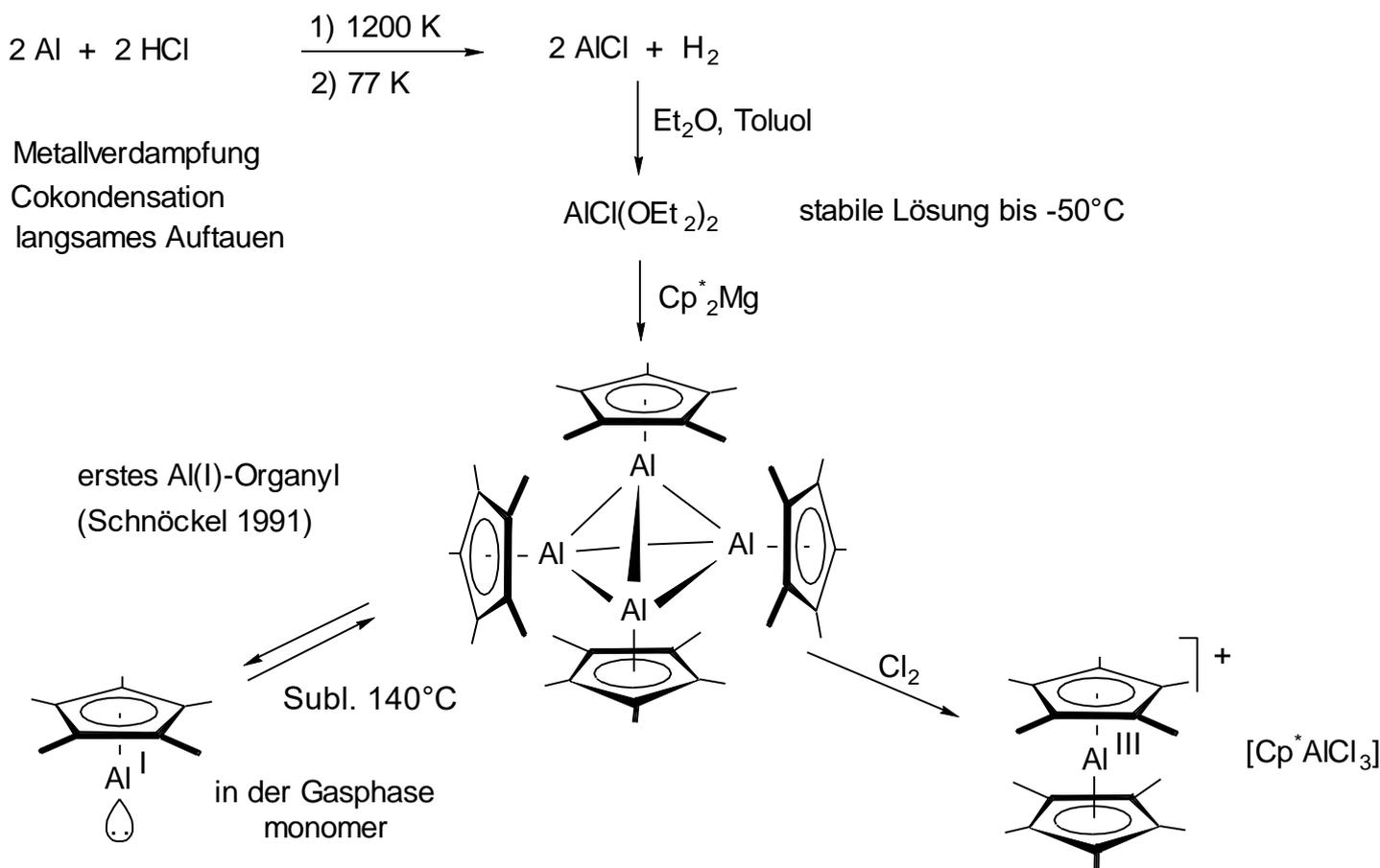
- Me_3Al ist die stärkste Lewis-Säure in der Gruppe 13 Me_3M
- Me_3Al liegt im Gegensatz zu den Homologen der Gruppe 13 Me_3M dimer vor
- Me_3Al harte Lewis-Säure \rightarrow Stärke der Donor-Acceptor-Bindung nimmt wie folgt ab:



4. Subvalente Aluminium(II,I)-Organyle

Synthesen:





Höhere Homologe $M = \text{Ga, In, Tl}$: Allgemeine Trends

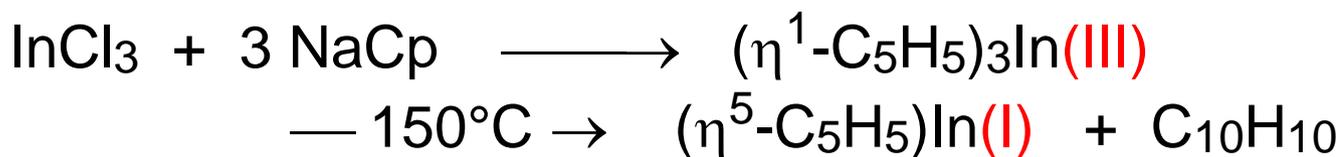
Neigung zur Bildung von Dimeren MR_3 mit $2e3c$ -Bindung besteht nur bei " AlR_3 "

Die Lewis-Aciditäten der Verbindungen MR_3 nehmen für die auf Al folgenden Elemente wieder ab:

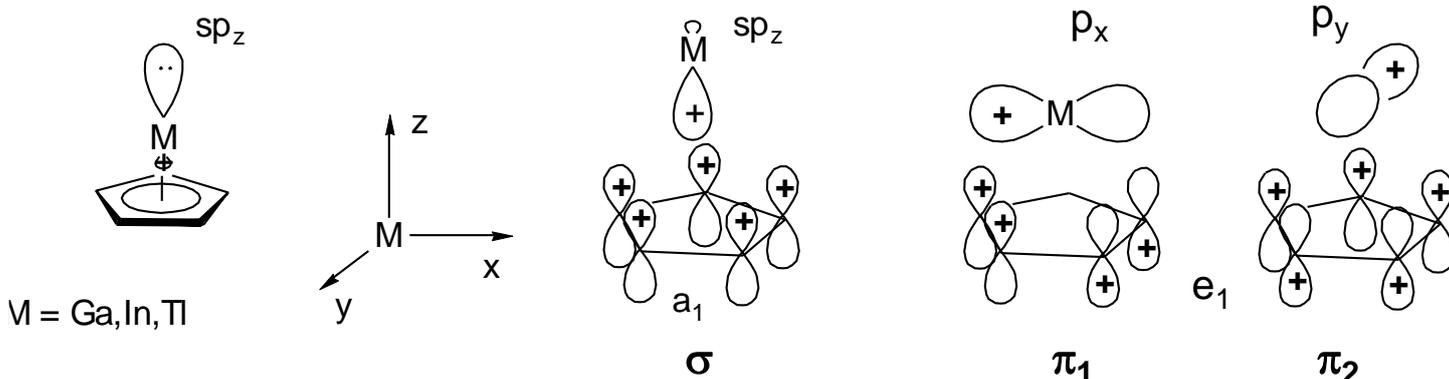


Die Stabilität der M-C Bindung wie auch der höchsten Oxidationsstufe nimmt vom B \rightarrow Tl ab.

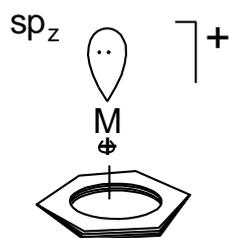
Aufgrund des **Effektes des inerten Elektronenpaares** sind stabile subvalente In(I) und Tl(I)-Organyle zu erwarten: Die Stabilität der einwertigen Metallorganyle nimmt bei den schwereren Homologen zu:



Pi-Komplexe mit einwertigem Al, Ga, In, Tl



Isolobal dazu:



M = Ga, In, Tl

3 VE M (Ga, In, Tl) kann auch durch die isolobalen 3 VE Fragmente
 RBe, RMg, RB^+ , RAl^+ Ge^+ , Sn^+ , Pb^+ ausgetauscht werden

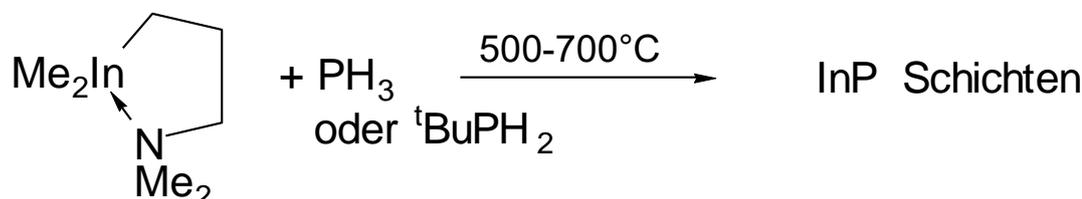
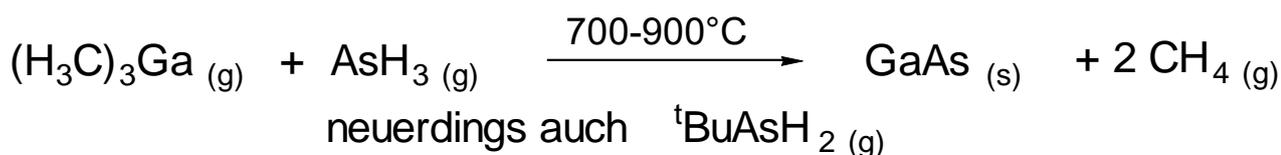
Arenkomplexe mit Ga(I), In(I), Tl(I)

erklärt die Löslichkeit von " GaCl_2 " in Benzol, Disprop.,
 es liegt ein π -Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}^{\text{I}}]^+ [\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ vor

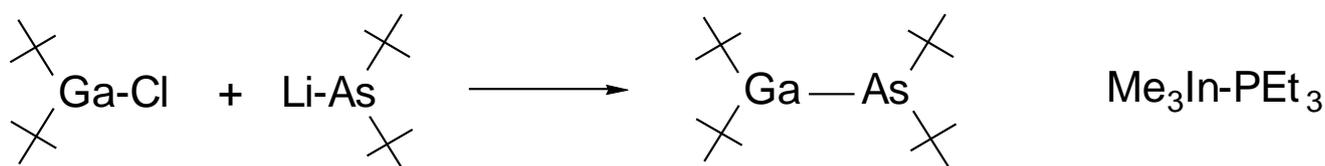
Anwendungen:

Ga- und In-Organyle dienen als Dotierungs-
 komponenten in der III-V-Halbleiterproduktion:

MOCVD-Verfahren: Metal Organic Chemical Vapor Deposition

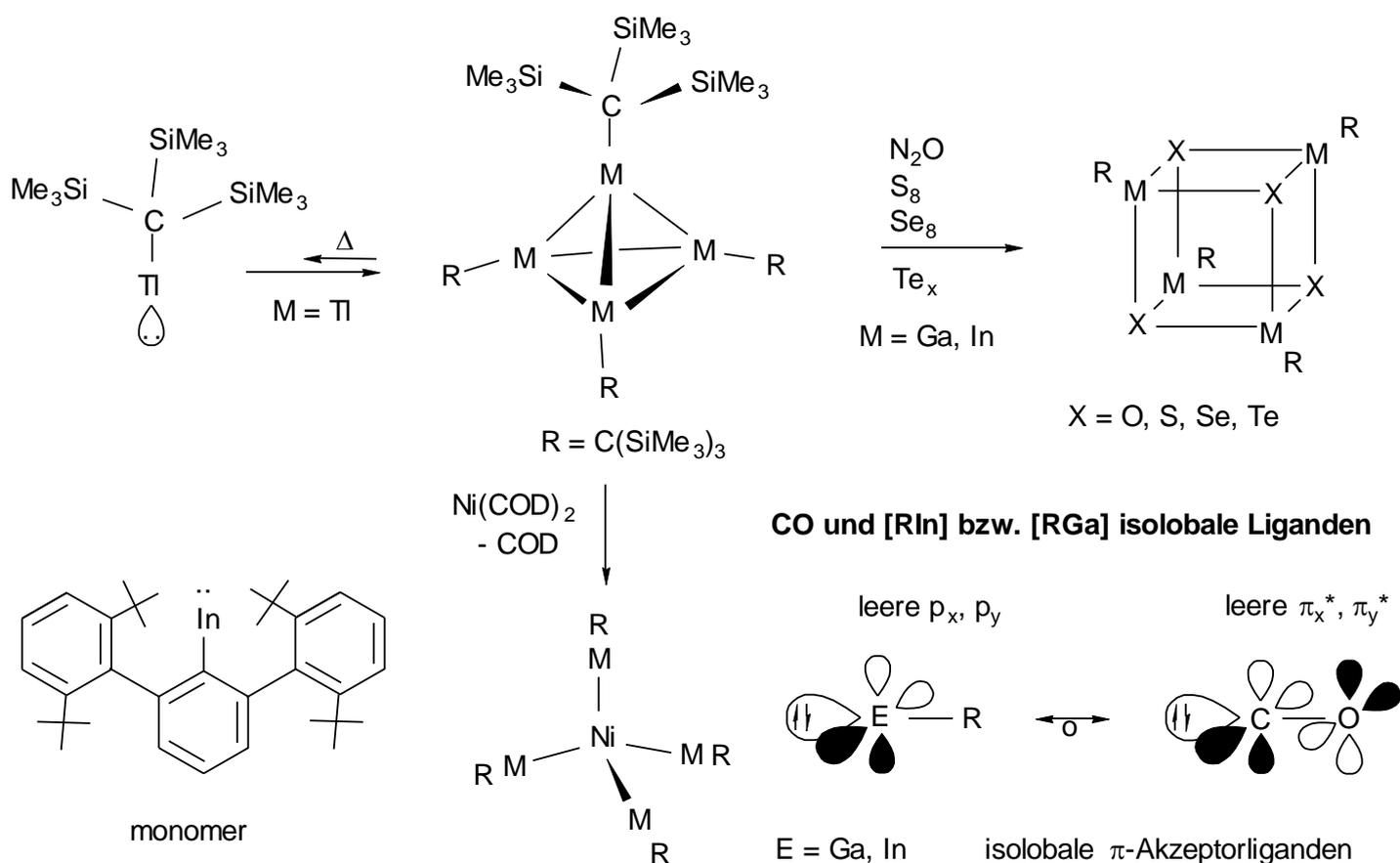


Flüchtige und labile Single Source Precuroren (1:1 Verbindungen):



monomer in kondensierter Phase, flüchtig, zersetzt sich bei 400°C

M(I)-Trisyl-Derivate mit Tetraedran-Struktur:

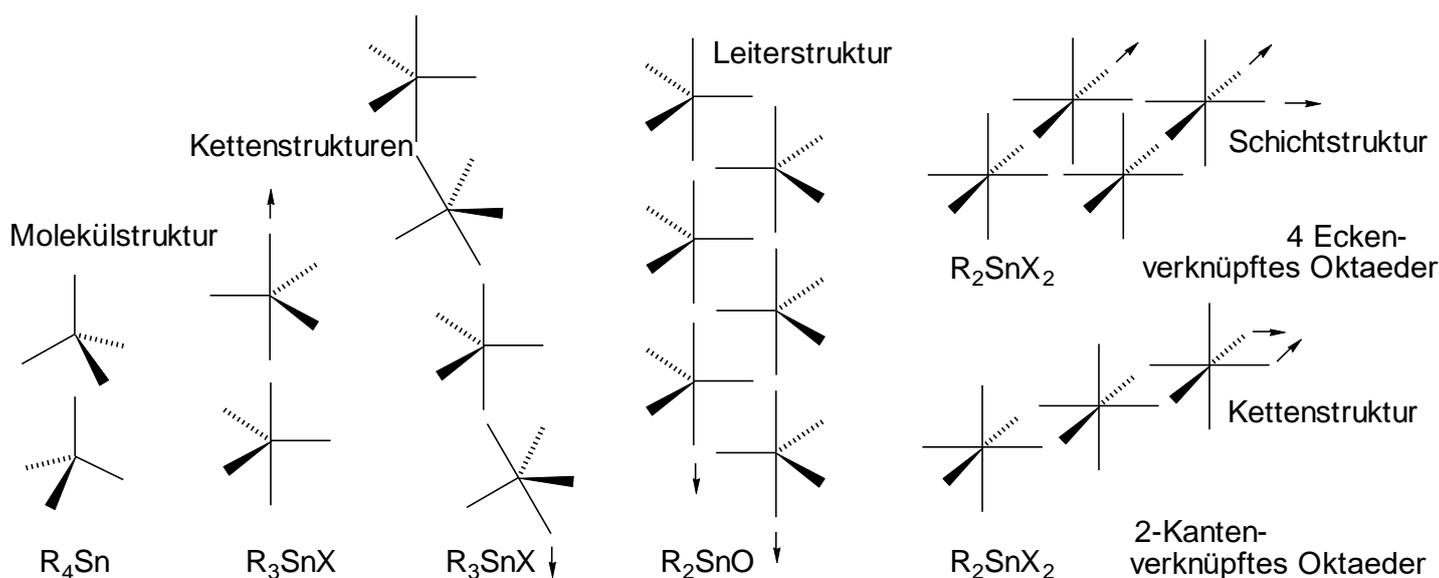


2.4 Zinnorganyle

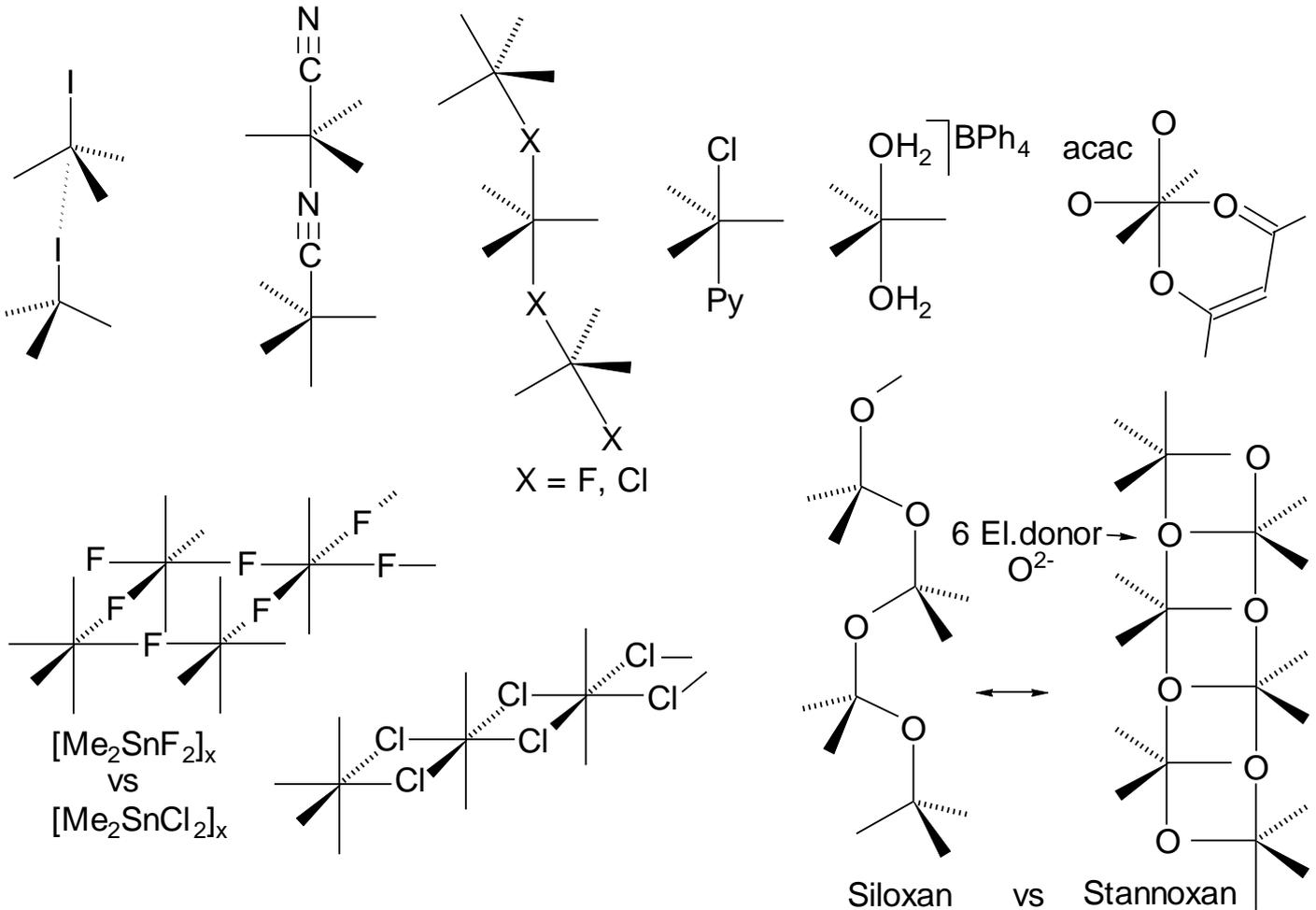
VL Chemie der HG Elemente (B, Si, P, S etc.):
 Silicone, Organosilane, Subvalente Si-Verbindungen:
 Silene R_2Si , Disilene $R_2Si=SiR_2$, Oligosilane $[RSi]_x$,
 Silylradikale, -anionen und -kationen, Silyl-
 Gruppeneffekte (Hyperkonjugation) etc.

Wichtigste Unterschiede von Sn- zu Si-Organyle: (W)

1. **Strukturchemische Vielfalt** infolge Überschreitung der KZ 4 (KZ 4 lediglich alle R_4Sn); polarere Sn-X Bdg. und größerer Atomradius im Vgl. zu Si \rightarrow Assoziation von Zinnorganyle vom Typ R_nSnX_{4-n} über Sn-X-Sn Brücken, \rightarrow pentagonale Bipyramide, Oktaeder
 dsp^3 d^2sp^3



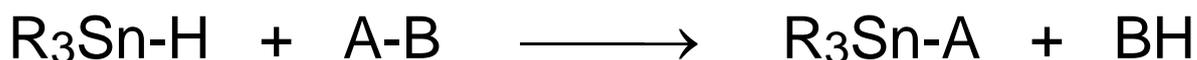
Beispiele:



2. Mechanistische Vielfalt bei

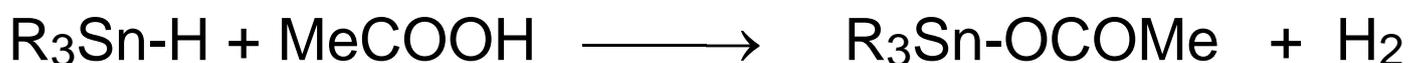
Hydrostannierungen und Hydrostannolyse aufgrund der Schwäche und geringen Polarität der Sn-H Bindung.

Hydrostannolyse: Protolyse von Sn-H

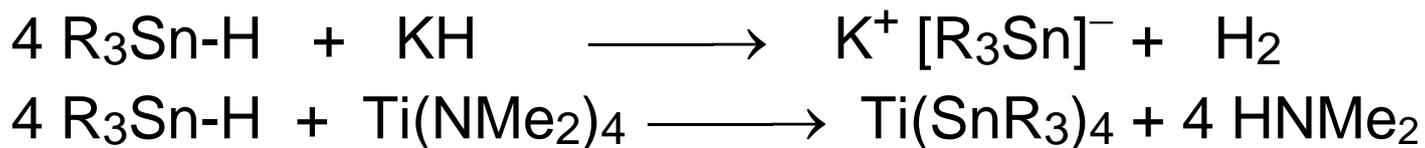


R₃Sn-H als H⁻ Spender:

H⁺ polarisiert Sn-H

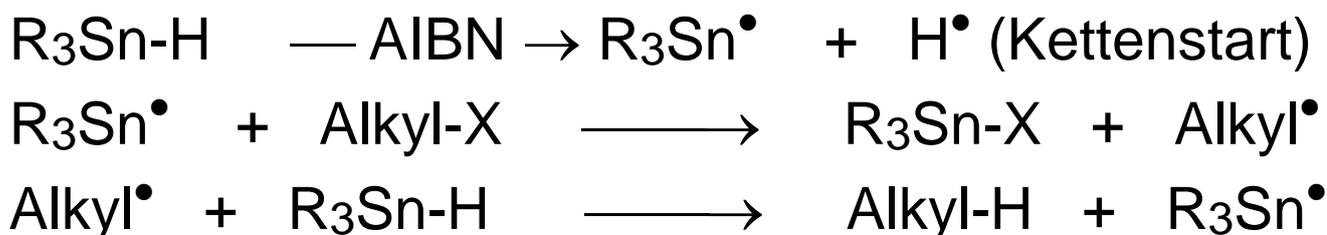


R₃Sn-H als H⁺ Spender: H⁻ oder andere starke Base (Metallamid) polarisiert Sn-H

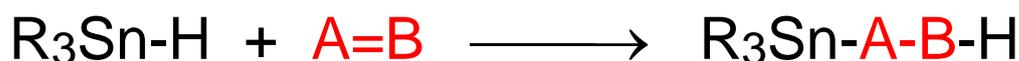


R₃Sn-H als H[•] Spender: AIBN, Δ oder hν induziert Homolyse von Sn-H

Anwendung bei der radikalischen Enthalo-genierung von Alkylhalogeniden:



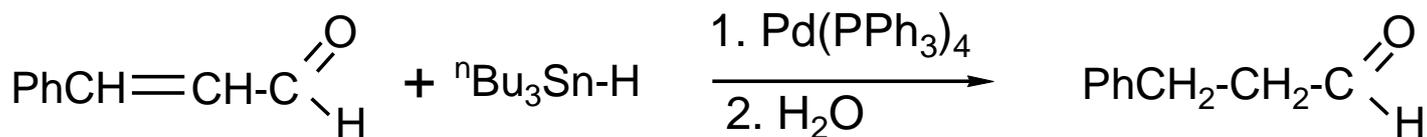
Hydrostannierung: (Sn-H Add. an C=C u.a.) **(W)**



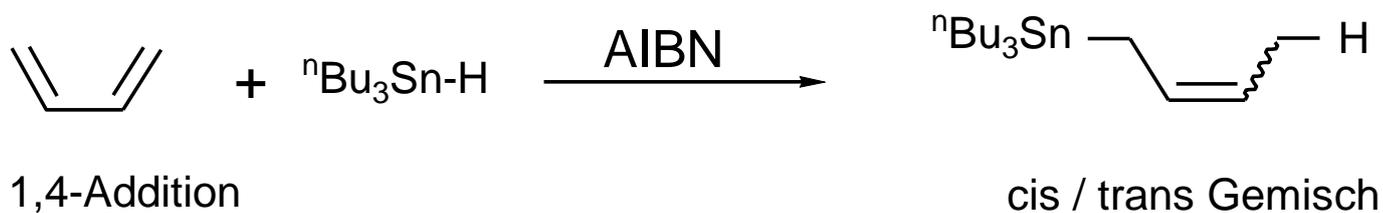
R₃Sn-H (**8 VE**) wesentlich weniger reaktiv als R₂B-H oder R₂Al-H (**6 VE**) —→ **andere Mechanismen** der Hydrometallierung ! —→ nicht konzertiert, sondern schrittweise radikalisch oder ÜM katalysiert.

Wertvolle Ergänzung zu Hydroborierung; reagiert unter ÜM-Katalyse (Pd⁰, Pt⁰) bzw. in Anwesenheit von Lewis-Säuren oder Radikalbildnern, wobei polare Doppelbindungen C=O, C≡N nicht angegriffen werden.

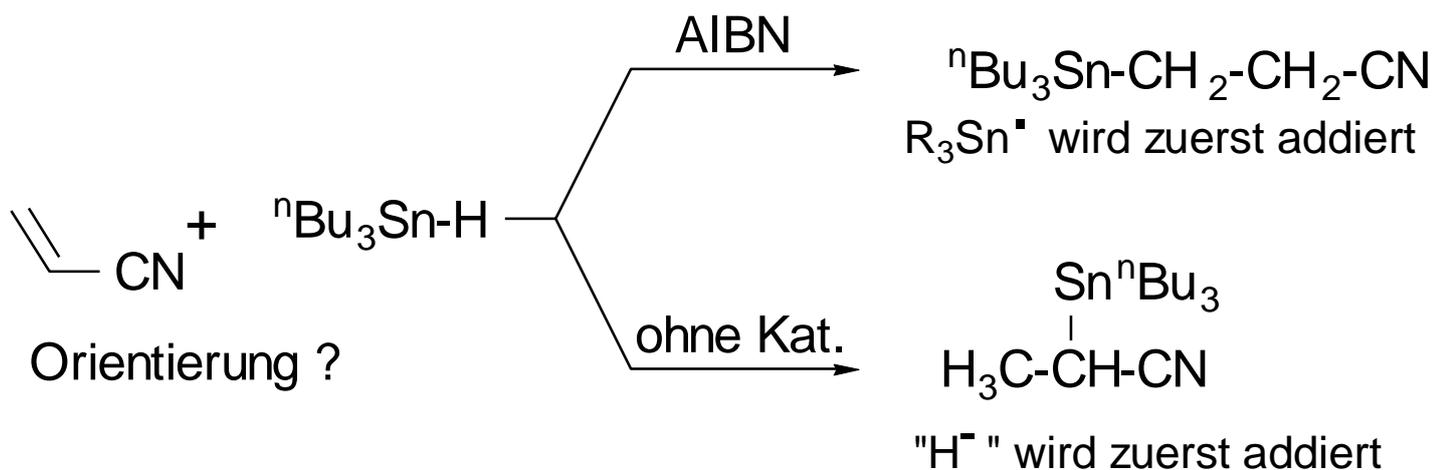
Chemoselektivität:



Über ox. Add. an Pd^0 zu $\text{L}_2\text{Pd}(\text{H})(\text{SnR}_3)$, Insertion, Red. El., Hydrolyse
vgl. 9-BBN $\text{R}_2\text{B}-\text{H}$ an Zimtaldehyd liefert 1,2-Addition an $\text{C}=\text{O}$

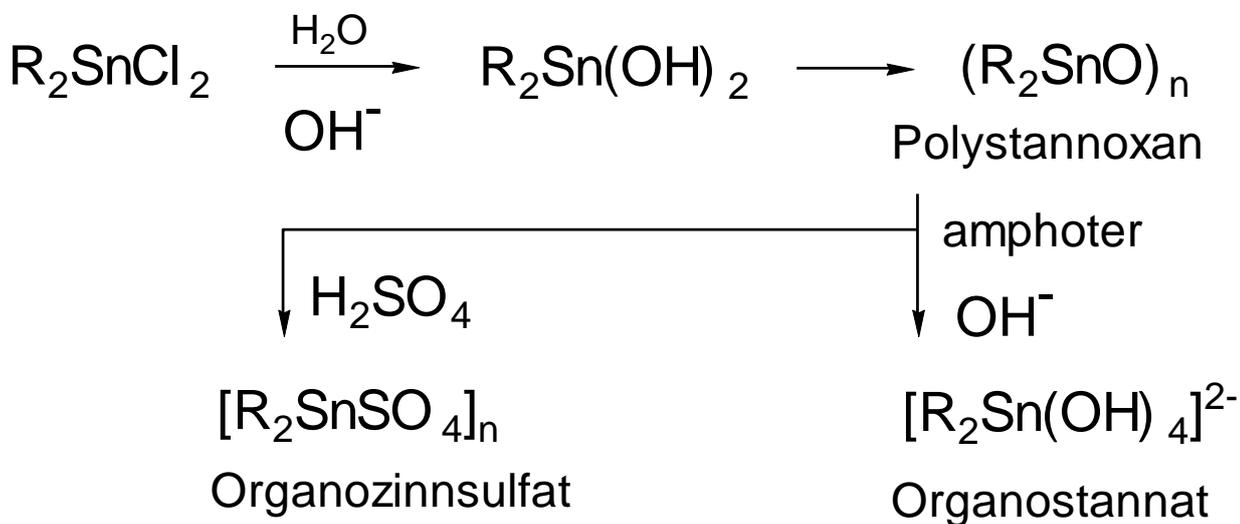
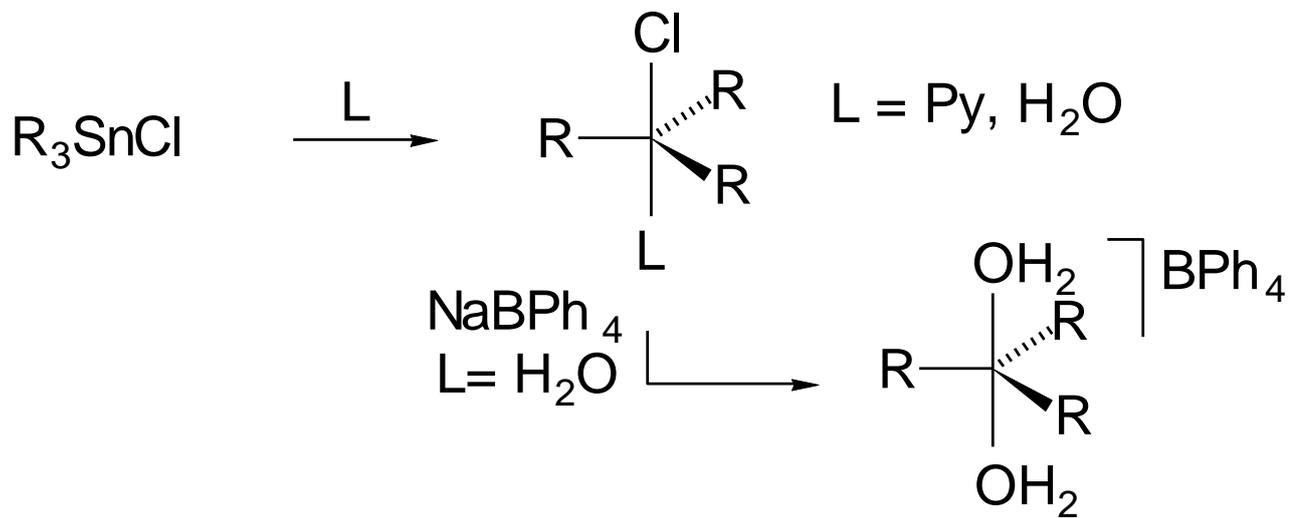


Regioselektivität:



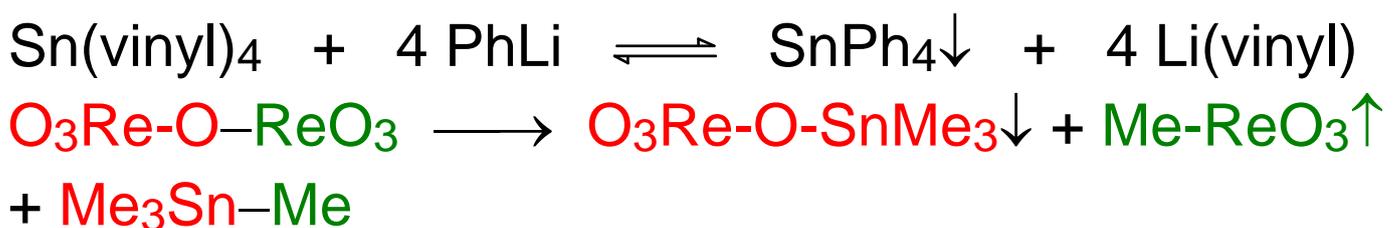
3. Ionisierung in Donorsolvenzien und Amphoterie:

Die unpolare Sn-C Bindung ist weitgehend stabil gegen Hydrolyse (vgl. auch Giftigkeit von R_3SnX).



Amphoterie: Polystannoxane sind technisch effiziente Katalysatoren für Veresterungen / Esterspaltungen

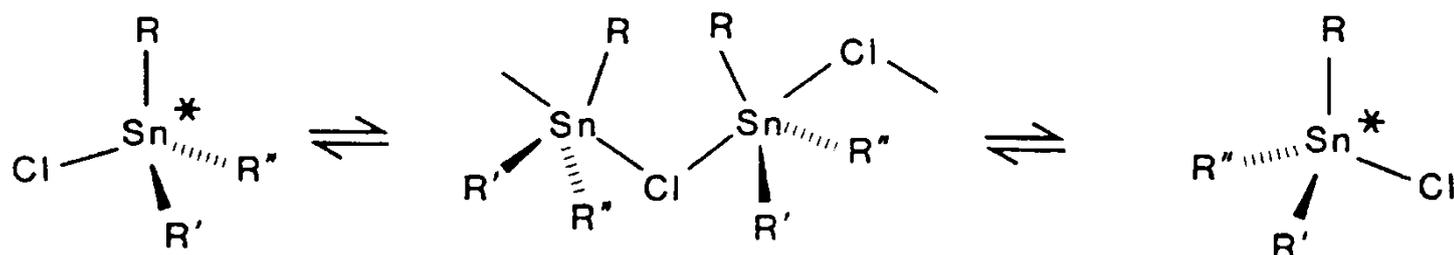
4. Höhere Polarität (Reaktivität) der Sn-C-Bindung im Vergleich zu Si-C, auch hier drastische Zunahme der Reaktivität: Sn-C (sp³) << Sn-C (sp²) < Sn-C (sp).



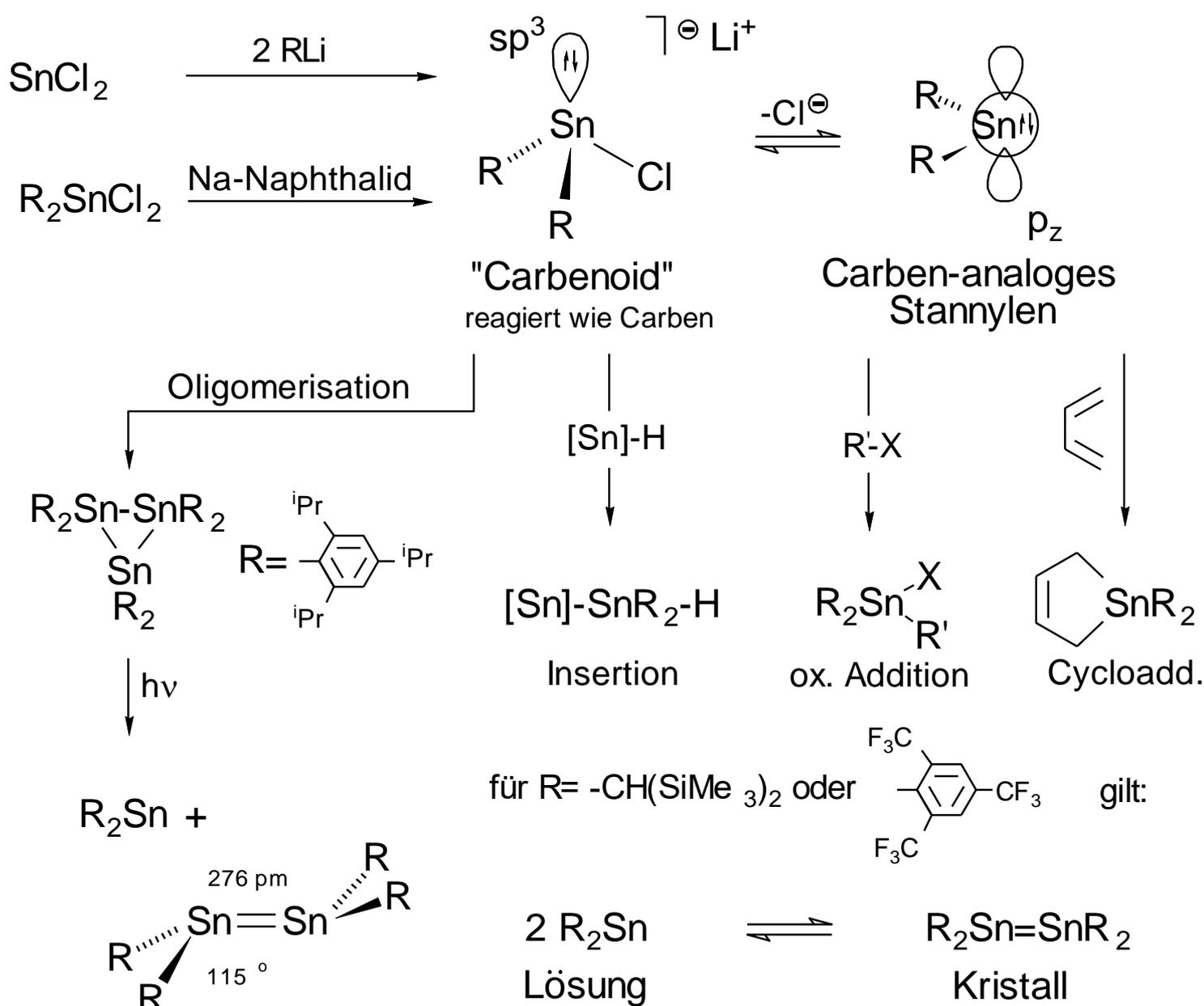
(R₂SiO)_n, (R₂SnO)_n, (RAIO)_n, RReO₃, [RMO₃]⁻

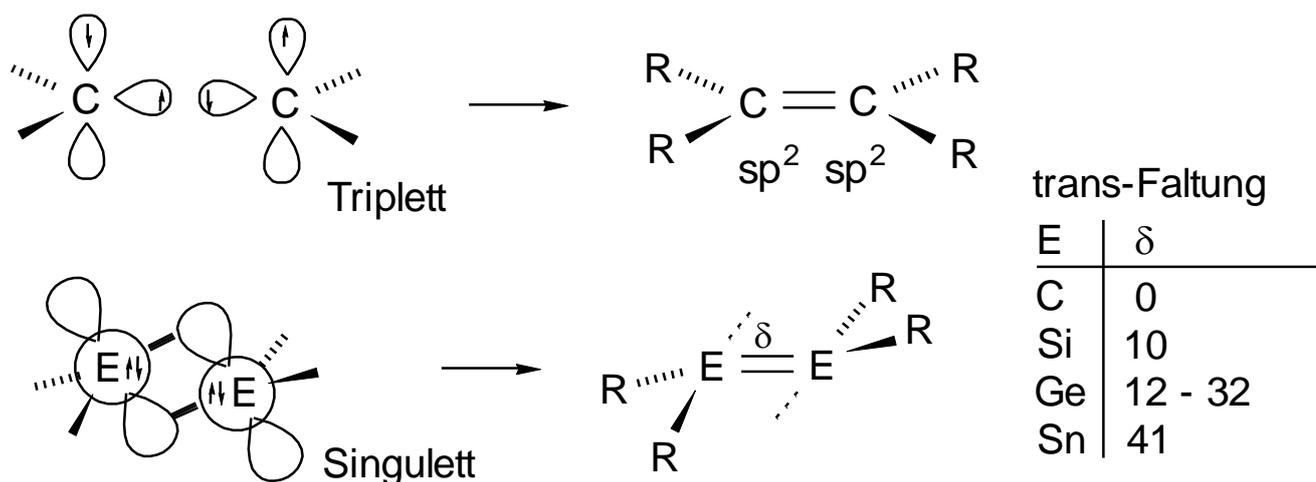
gehören zu technisch wichtigen Organometalloxiden

5. rascher Ligandenaustausch über Assoziante führt zur Racemisierung (nicht so bei C, Si)

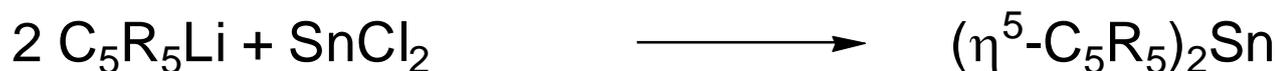


Subvalente Stannylene $[R_2Sn]$ und Distannylene $[R_2Sn=SnR_2]$ (W)





Stannocene (Darstellung, Reaktionen, Bindungsverhältnisse) Cp_2Sn : Fischer 1956

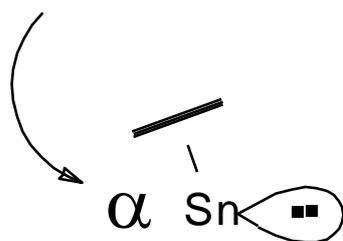


Grenzfälle:

R = H
 α 125°

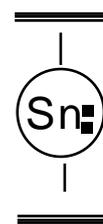
Me
144°

Ph
180°

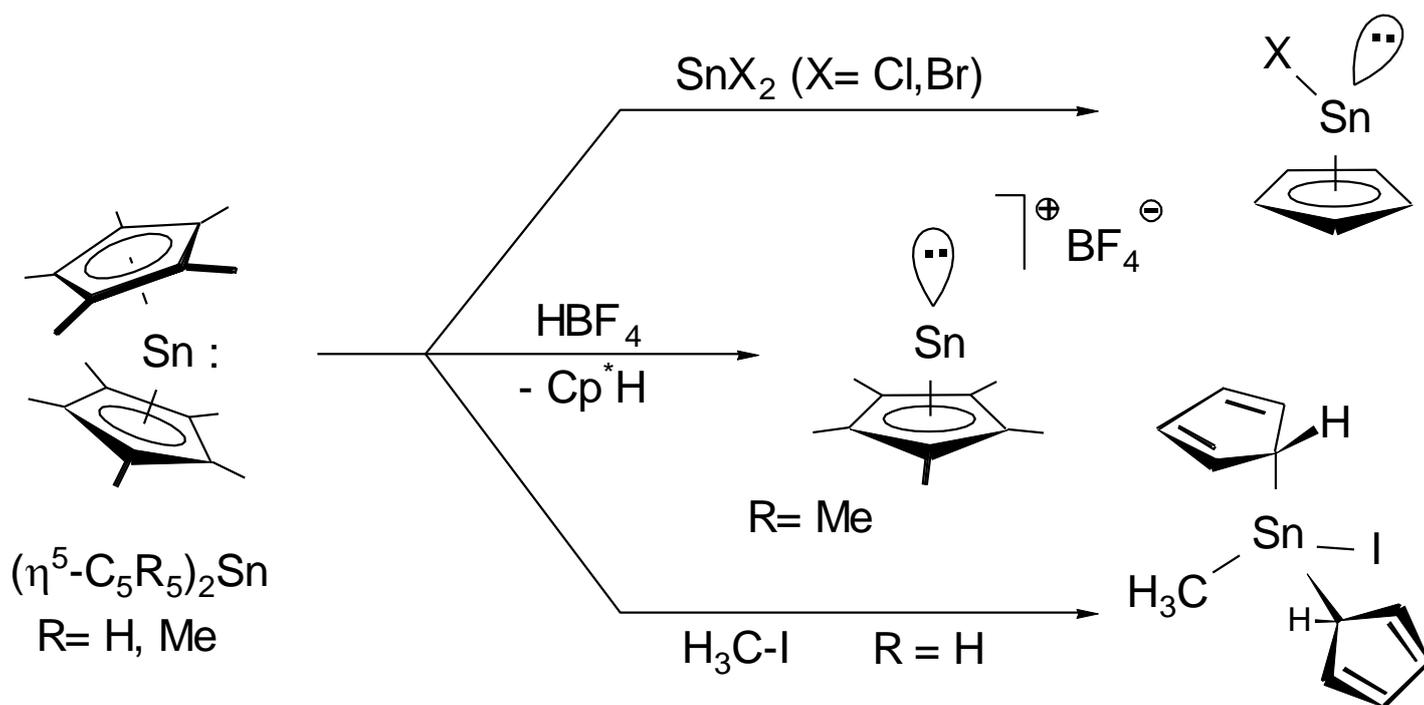


Lone pair mit Charakter von

sp^2
120°

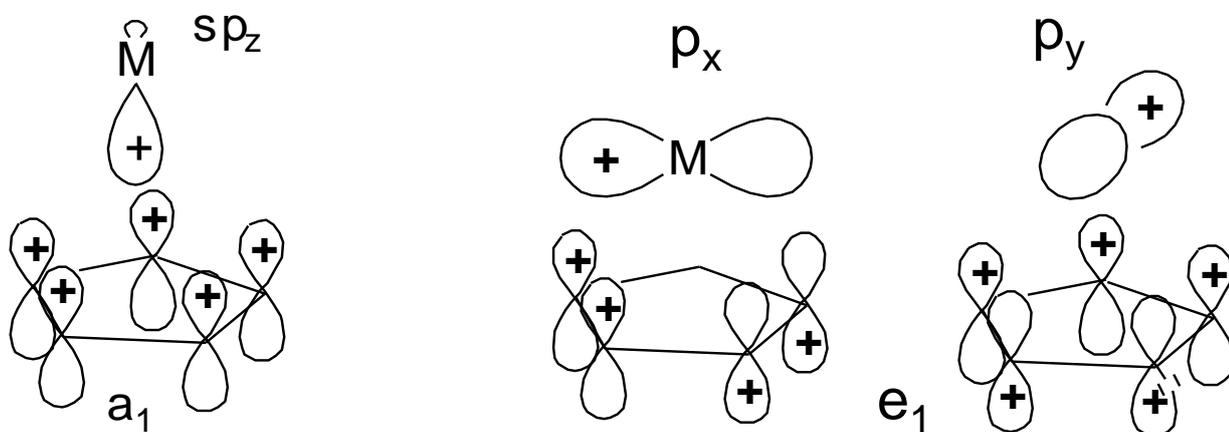


sp_z od. s
180°



Bindungsverhältnisse:

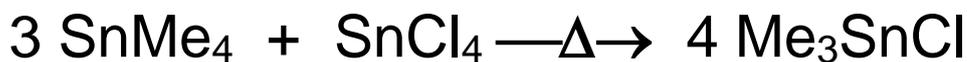
Cp^*Sn^+ Cp^*In $\text{Cp}^*\text{Be-CH}_3$ alle 8 VE-Schale



Aren-Komplexe: Sn(II) wie Pb(II), Ga(I), In(I), Tl(I)
 z.B.



Technische **Synthese von SnMe₄** (Sdp. 75°C)
in einer „eutektischen“ **Salzschmelze** Na_{0,3}/K_{0,7}[AlCl₄]
(Smp. 129°C) als Lösungsmittel (Schmelzfluss):



SnCl₄ + MeMgCl in Ether liefert Me₃SnCl unselektiv.

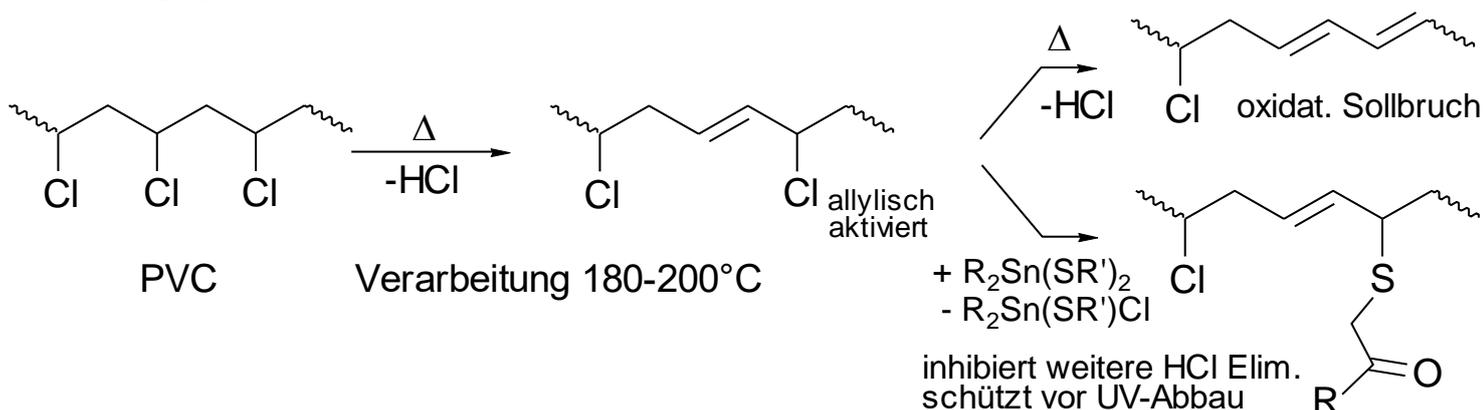
Anwendungen von zinnorganischen Verbindungen:
drittgrößtes Produktionsvolumen nach Si, Al (Pb)

Biozide (30%) (Insektizide, Fungizide, Desinfektionsmittel): ⁿBu₃Sn-O-SnⁿBu₃, ⁿBu₃Sn(OOC-Undecyl),

Ph₃Sn(OOC-Me), cycHex₃SnOH,

Giftigkeit für Säugetiere nimmt mit steigendem Alkylierungsgrad und abnehmender Alkylkettenlänge zu; Me₃Sn⁺ sehr giftig !

PVC-Stabilisatoren (60%): ⁿBu₂Sn(S-CH₂-CO-O-ⁱOctyl)₂ (2-Ethylhexylester der Thioglycolsäure, Sn-Thioglycolat) + UV-Stabilisatoren, z.B. ⁿBu₂Sn(OOC-Undecyl)₂



3. Metallorganische Chemie der Elemente des d-Blocks mit d^{10} Konfiguration

- abgeschlossene, gefüllte d^{10} -Schale niedriger Energie, z.B. Cu^+ oder Zn^{2+}
- d-Elektronen besitzen in der Regel nicht den Charakter von Valenzelektronen (keine starken Donator- od. Acceptoreigenschaften der d-Orbitale, d.h. keine starken π -Bindungen zu Liganden)
- ihre Chemie ähnelt der der Hauptgruppenmetalle

3.1 Kupfer(I)organyle

Von Cu(II) und Cu(III) sind keine **homoleptischen (= nur eine Ligandsorte enthaltenden)** Organometallverbindungen bekannt (homolytischer Zerfall von CuR_3 bzw. CuR_2 zu CuR und R Radikal).

Cu(II/III) oxidieren das Carbanion (es gibt Ausnahmen bei stabilisierenden Chelat-Coliganden).

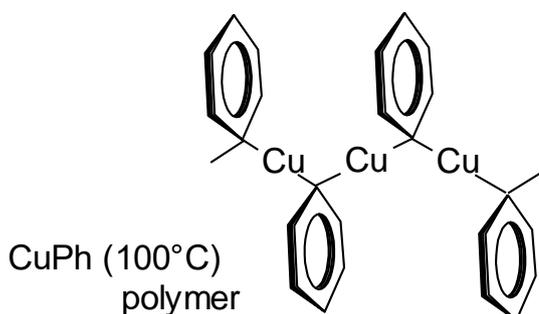
Cu(I) bevorzugt eine lineare Koordination (Cu-sp-Hybridorbitale), z.T. auch $3z2e$ Bindungen.

Strukturbeispiele: (W)

Verbindung (Zers.pkt.)

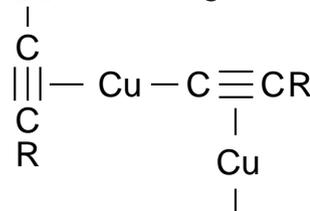
CuMe (polymer, -15°C , explosiv, Struktur unbek.)

Cu_2C_2 (Acetylid polymer, explosiv, Struktur unbek.)

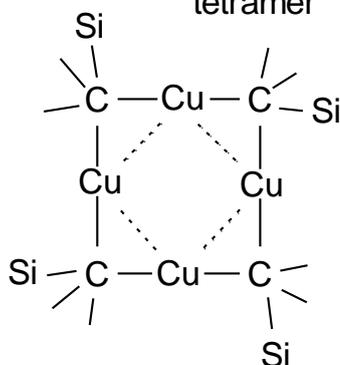


$\text{CuC}\equiv\text{CR}$ (Alkinyne, Zers. 200°C)

σ, π -gebunden, polymer



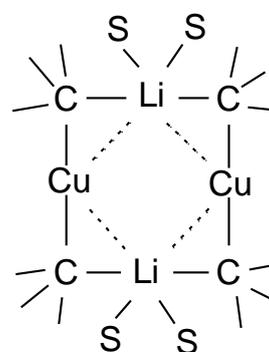
$\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3$ (78°C)
tetramer



planare
Vierring-Strukturen

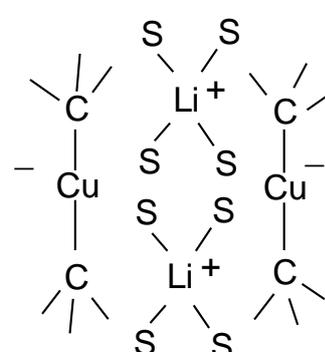
vgl. aber
 Li_4Me_4 Tetraeder

Organocuprate $\text{Li}[\text{CuR}_2]$
(überwiegend kovalent, dimer)



Kontaktionenpaar
"CIP" S = OEt_2

"Li $[\text{CuMe}_2]$ "
= $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Me}_4$



solvenssep. Ionenpaar
"SSIP" S = THF, HMPA

Synthese von Organokupfer-Verbindungen:

1) Metallaustausch an Kupfer(I)-halogeniden bzw. -cyanid.

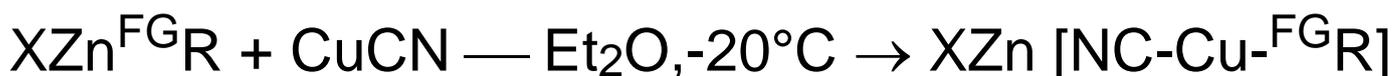
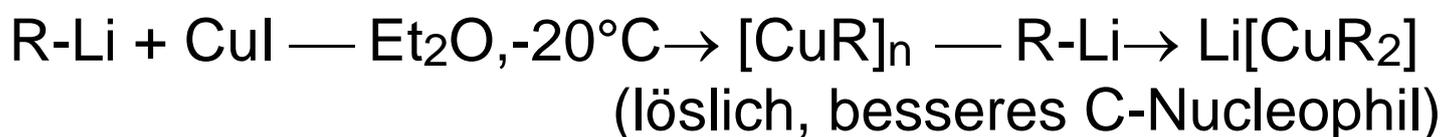
Li-, Mg- und Zn-Organyle übertragen das Carbanion auf das edlere Kupfer, wobei Zink und Kupfer die höchste Toleranz gegenüber funktionellen organischen Gruppen (FG) aufweisen.

Die Verbindungen vom Typ $[\text{CuR}]_n$ sind aufgrund ihrer polymeren Natur und Unlöslichkeit kaum von synthetischem Nutzen, doch werden sie durch einen Überschuss an LiR (RMgX , R_2Zn) in Ether-lösliche Organocuprate überführt, wobei **(W)**

Homocuprate $[\text{R-Cu-R}]^-$ und

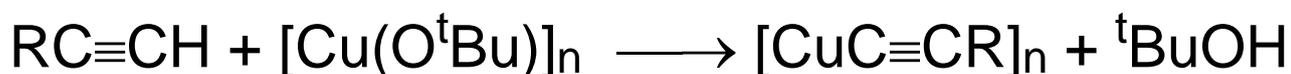
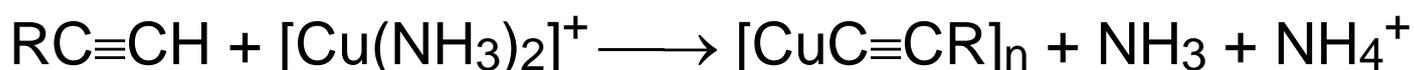
Heterocuprate $[\text{R-Cu-R}']^-$ bzw. $[\text{R-Cu-CN}]^-$ etc.

zu unterscheiden sind.



2. Metallierung insbesondere mit CH-aciden organischen Resten hoher Gruppenelektro negativität

Hydrolyse stabile (!) Alkynyl-Cu-Verbindungen bilden sich aus Cu(I) -Ammin-Komplexen oder aus tert-Butoxy-Kupferkomplexen.



Anwendungen von Kupferorganyle in der organischen Synthese: **(W)**

Organocuprate $\text{Li}[\text{CuR}_2]$ (Gilman-Reagenzien 1952) sind schwächer nucleophil als die Lithiumorganyle \rightarrow selektivere Reaktionen, weniger Eliminierungs- u.a. Konkurrenzreaktionen.

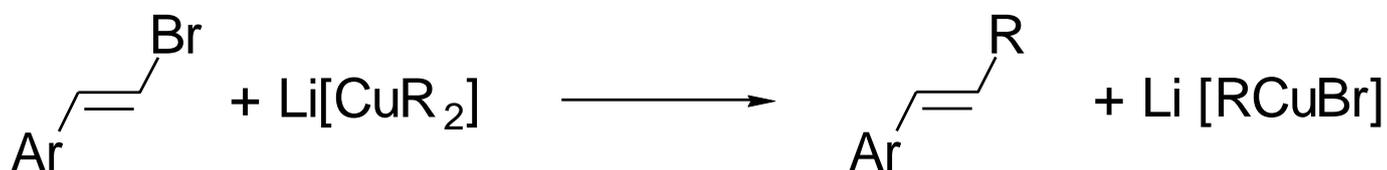
1. C-C Kupplungen mit Halogenorganyle:



R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl (ggf. unter **Retention** der Konfiguration am $\text{sp}^3\text{-C}$ von **R**)

R' = Acyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl (**Inversion** am $\text{sp}^3\text{-C}$ von **R'**)

Beispiel:

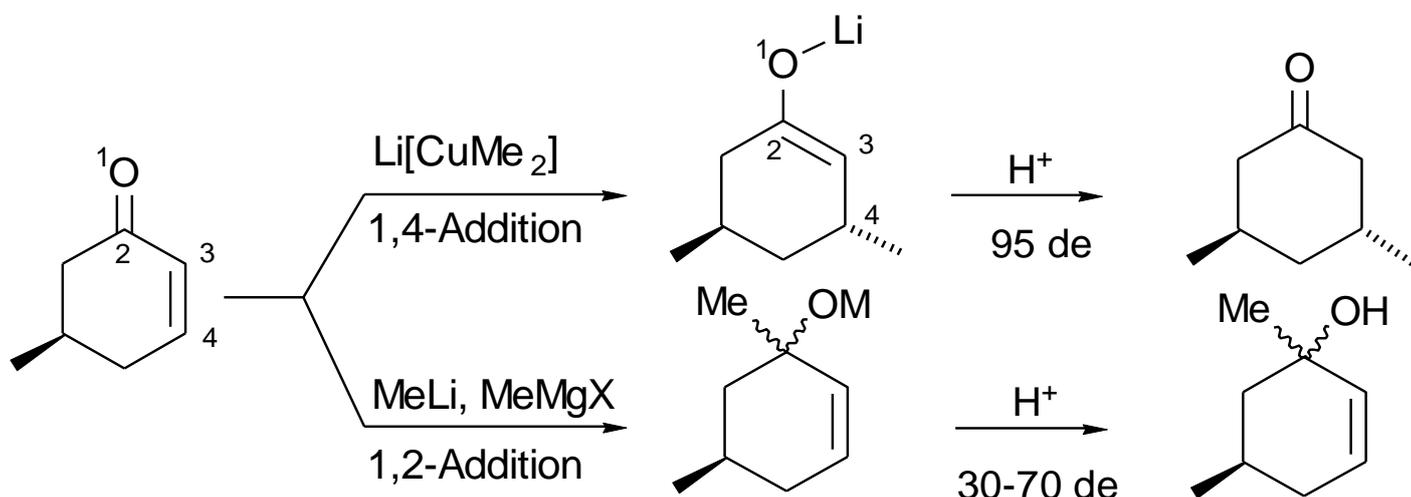
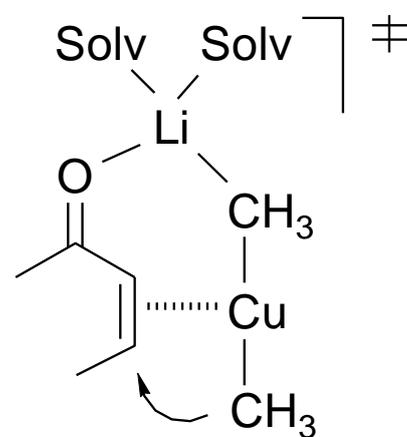


Abnahme der Reaktivität der C-Elektrophile gegenüber Organocupraten:

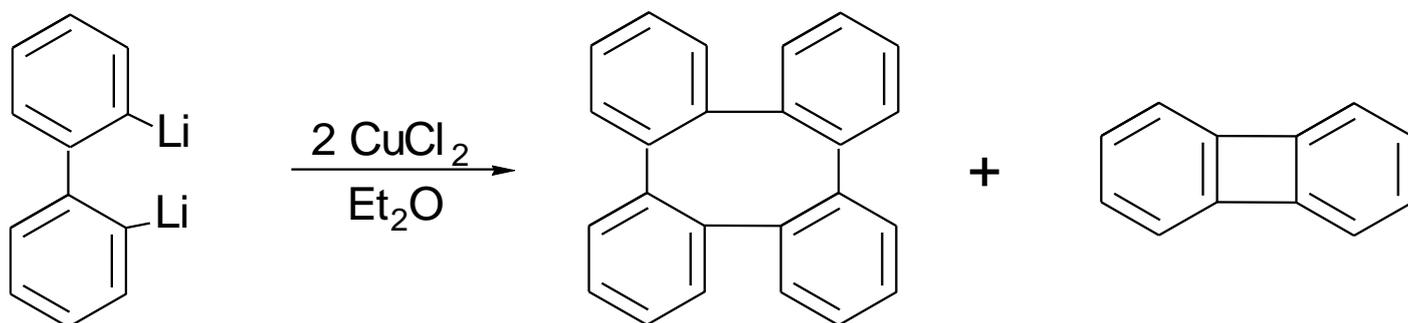


2. Michael-Addition an konjugierte Enone (selektive 1,4-Addition):

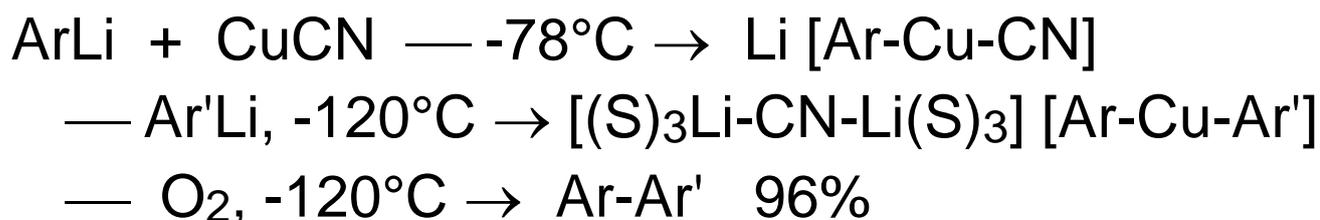
Während Li- und Mg-Organyle eine 1,2-Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen (mit nur mäßiger Stereoselektivität) eingehen, zeigen Organocuprate in Ether eine stereoselektive 1,4-Addition; solvensseparierte Ionenpaare (SSIP) reagieren nicht! Das wird durch folgenden Übergangszustand der reaktiven Kontaktionenpaare (CIP) erklärt:



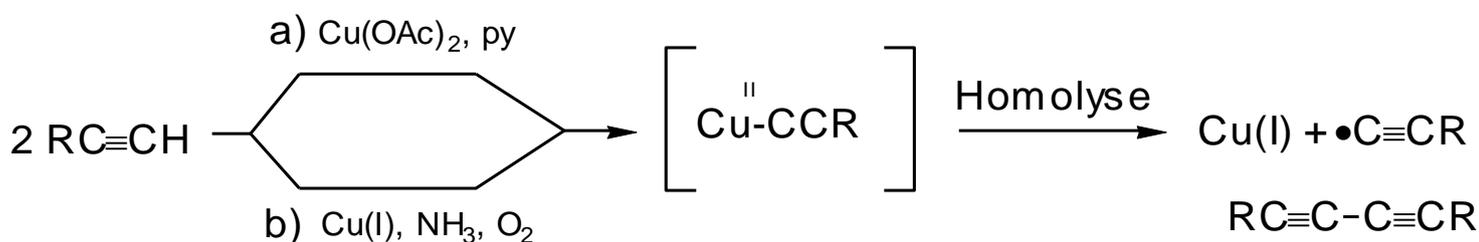
3. Radikalische C-C-Kupplung über instabile Cu(II)-Aryl- und Alkynyl-Verbindungen



Unsymmetrische **Diaryle** über Kreuzkupplung (Lipshutz 1993):

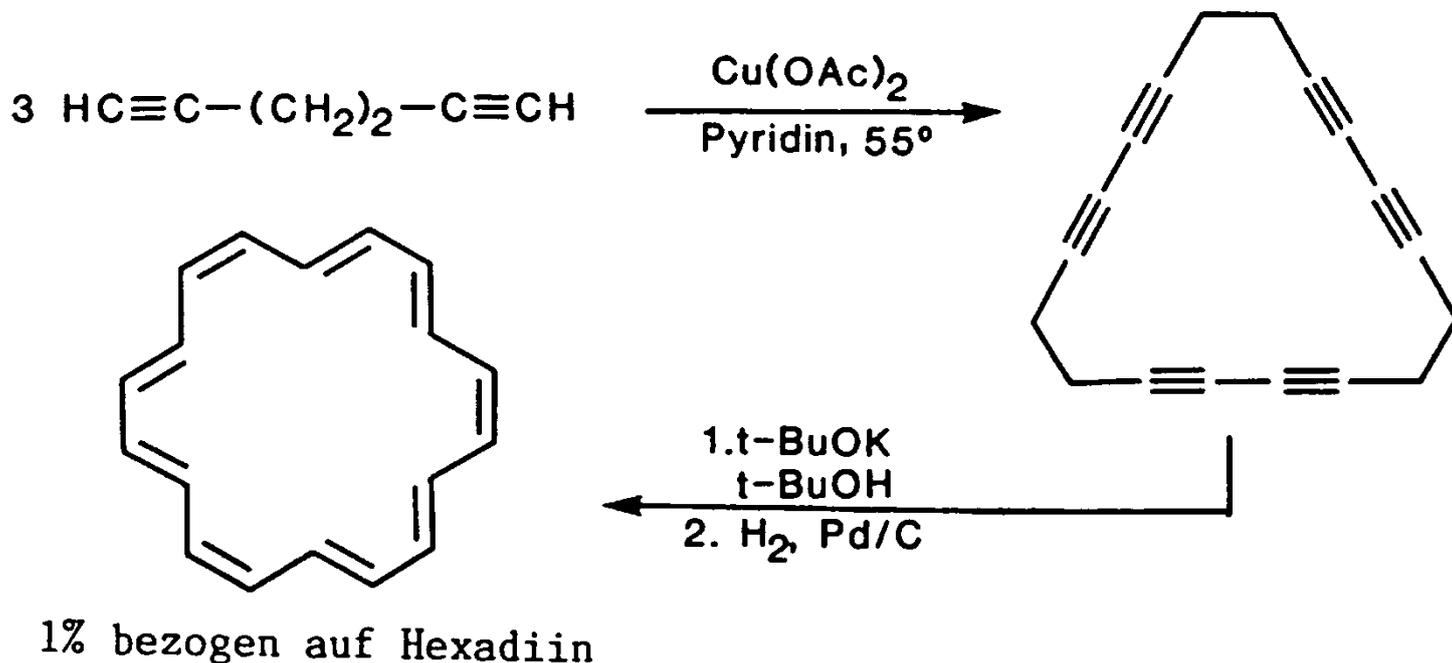


1-Alkin-Kupplung:



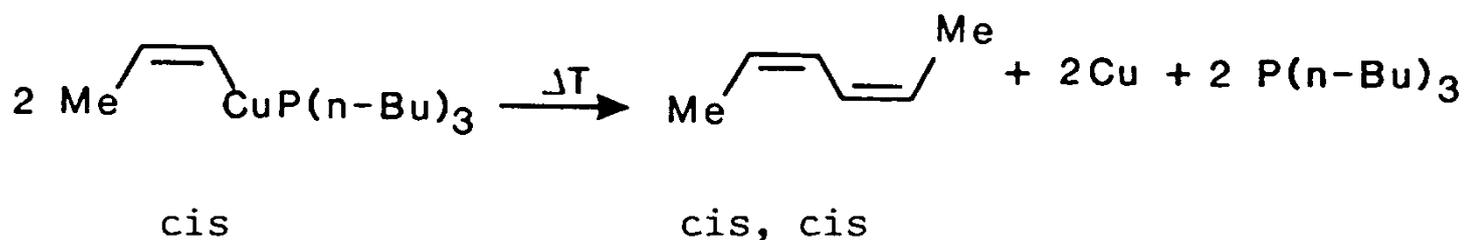
Radikalische Kupplung terminaler Alkine nach a) Eglinton und b) Glaser

Anwendung bei der Synthese des aromatischen [18]Annulens aus Hexadiin:

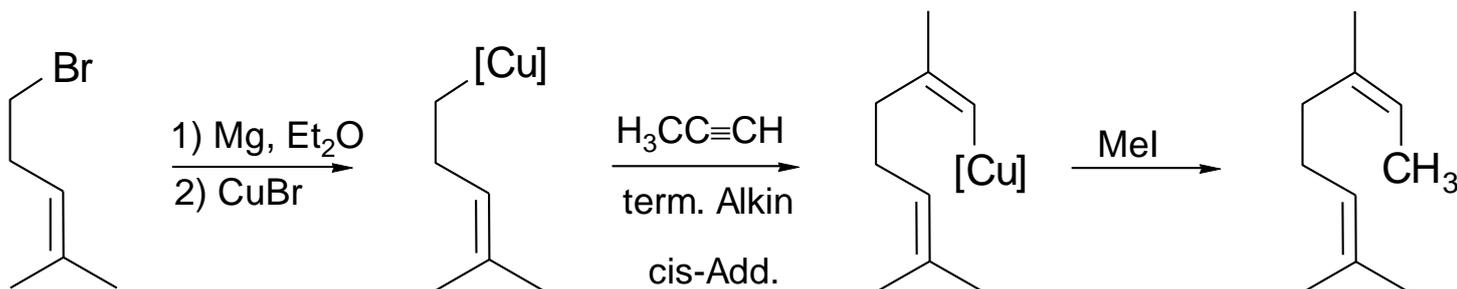


Bei höheren Temperaturen werden auch Cu(I)-Organyle homolytisch gespalten – einige sind gar explosiv (z.B. CuMe, Cu₂C₂).

Dimerisierung unter Erhalt der Konfiguration:



4. Carbocuprierung (cis-Addition terminaler Alkine, es bildet sich das stabilere Carbanion)

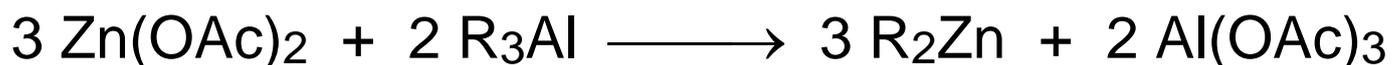
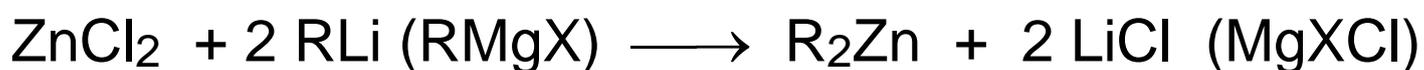
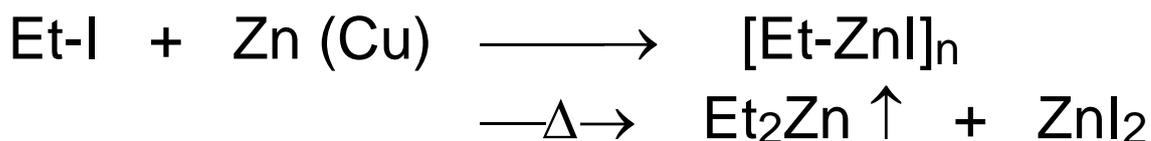


3.2 Zink(II)organyle / Höhere Homologe

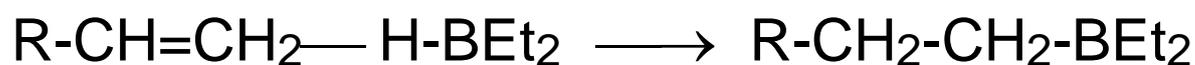
Trends: R₂Zn → R₂Hg

- Zunehmender kovalenter Anteil,
- zunehmender Trend zum homolyt. Zerfall
- Me₂Zn (pyrophor, wasser- und luftempfindlich) - Me₂Hg (wasser- und luftunempfindlich)
- R₂Zn: Erste Organylgruppe wird besonders leicht heterolytisch gespalten (z.B. Alkoholyse)
R₂Hg: Erste Organylgruppe wird besonders schwer homolytisch gespalten (z.B. Thermolyse)
[RHg]⁺(solv) gebildet über Solvolyse von RHgX ist ebenfalls besonders stabil (und giftig !)

Darstellung von Zinkorganyle: (W)



Synthetisch besonders wertvoll: **Bor-Zink-Austausch**
nach Hydroborierung eines Olefins gleichwertig zur
nicht erschlossenen „Hydrozinkierung“

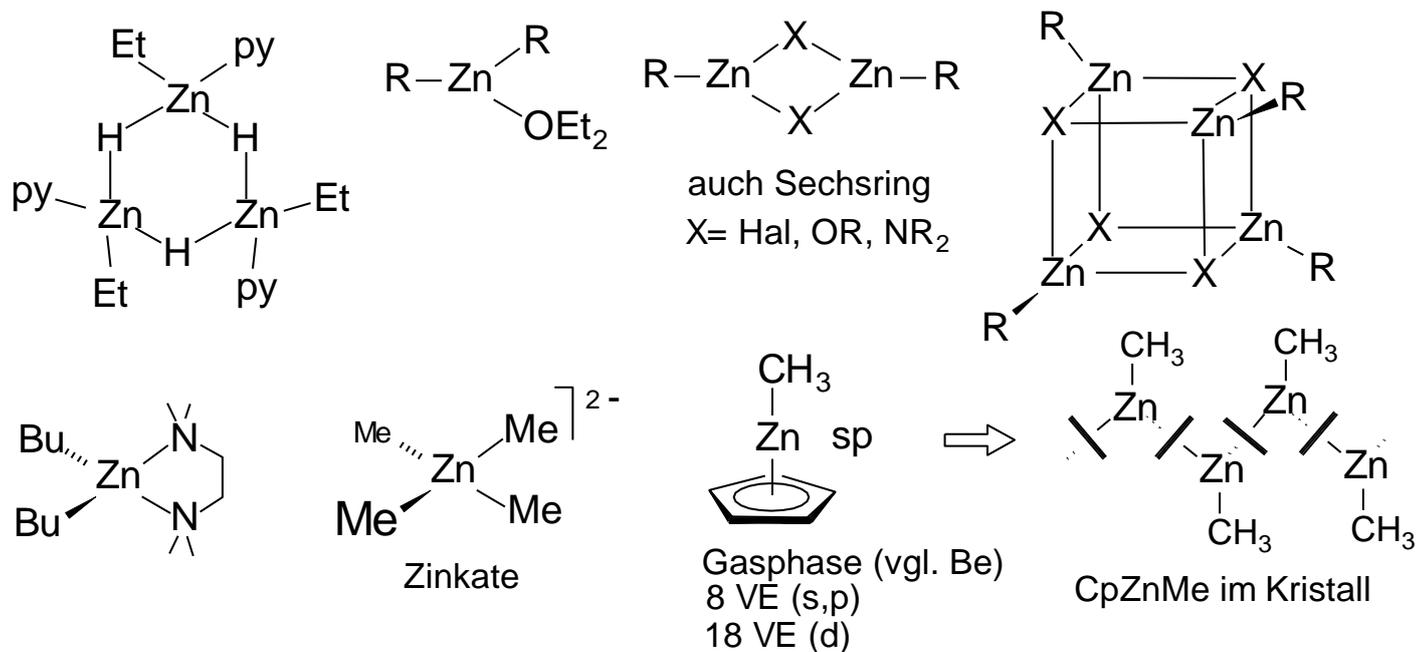


Struktur:

Binäre ZnR_2 (R= Alkyl, Aryl) sind linear gebaut,
monomer, leichtflüchtig und z.T. pyrophor.

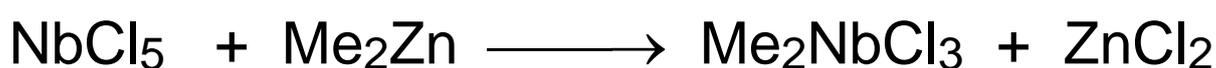
Keine Zn-C-Zn 3c2e Bindungen, wohl aber Zn-H-Zn
3c2e Bindungen !

Komplexe mit σ - und π -Donor-Liganden unter
Koordinationsaufweitung auf 3 bzw. 4 (tetraedrisch).

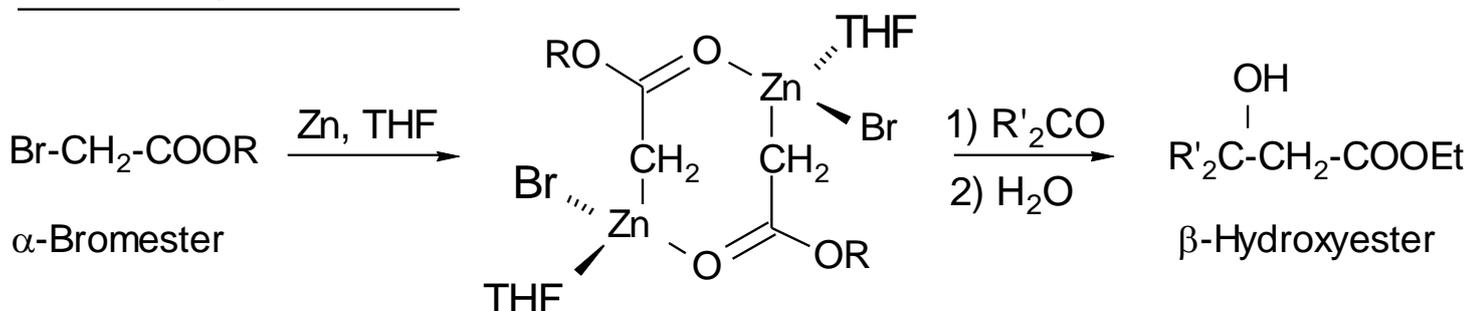


Anwendungen in der Synthese:

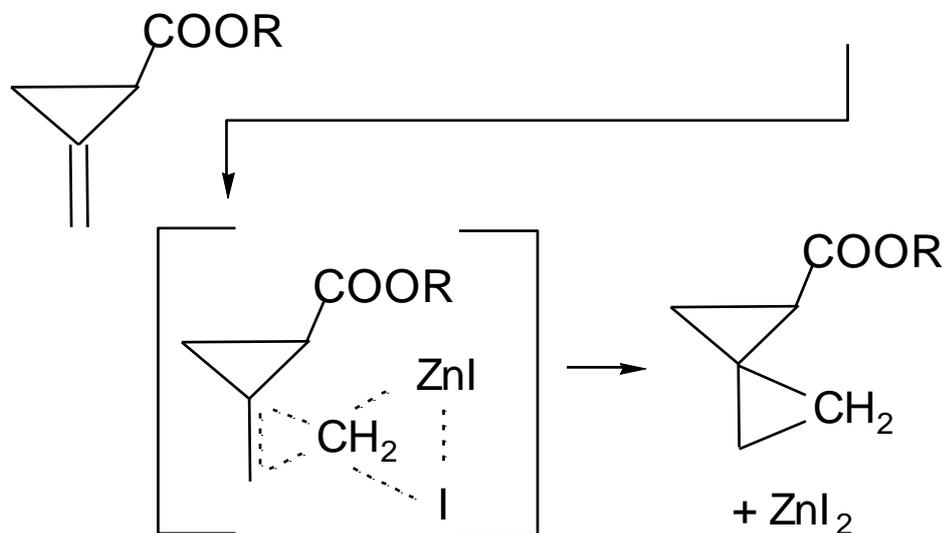
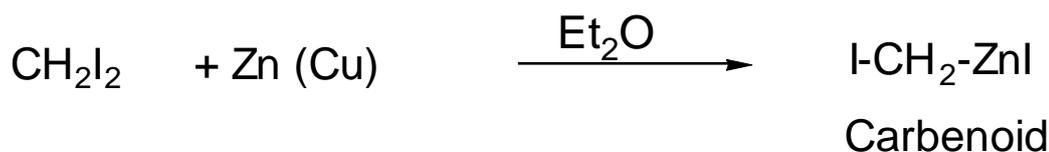
Die im Vergleich zu Li-C, Mg-C nicht ganz so polare Zn-C Bindung toleriert eine große Anzahl funktioneller Baugruppen (z.B. -COOR, -CN, -COR, -I aber keine -OH, -SH, NHR) und wirkt nicht so sehr als Base, auch nicht so sehr als Red.mittel. Beispiele:



Reformatsky-Reaktion



Simmons-Smith-Reaktion (Cyclopropanierung)



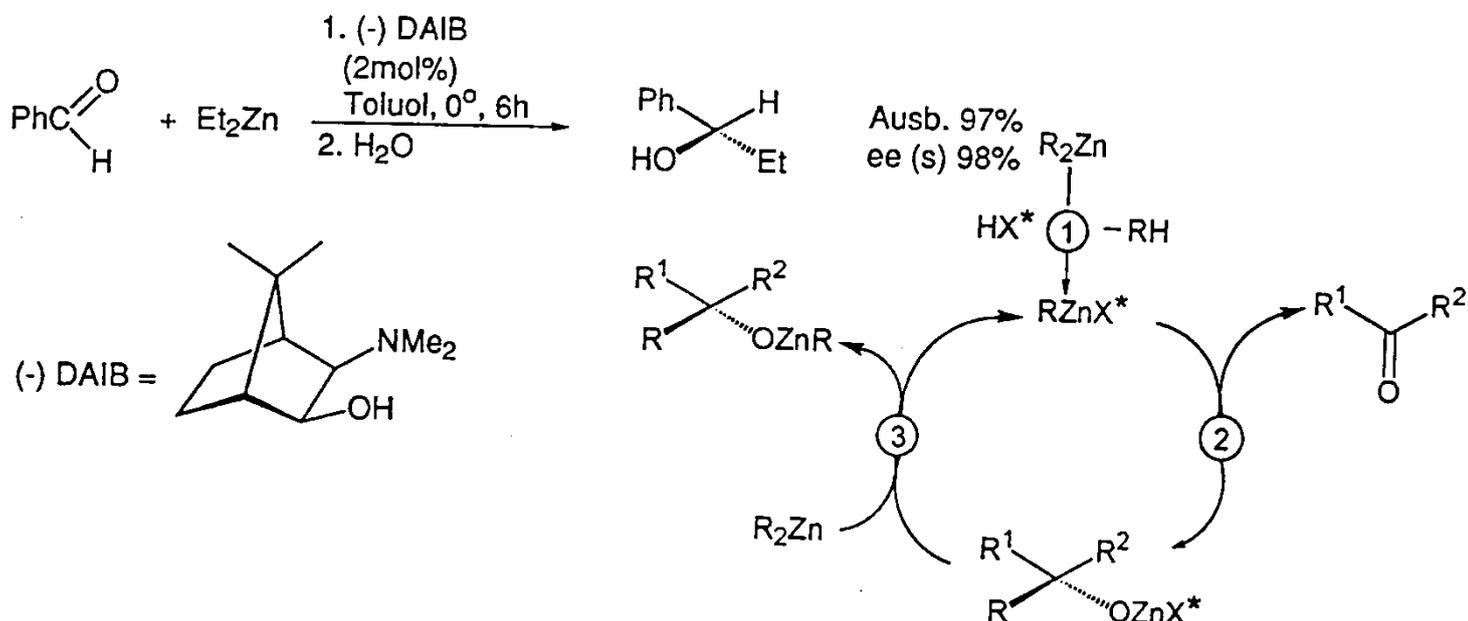
Die **Organozink-Chemie** wurde in den 90er Jahren aus ihrem Dornröschenschlaf geweckt, in den sie nach Entdeckung der Grignard-Verbindungen fiel,durch

- 1) **ligandbeschleunigte enantioselektive katalytische C-C-Knüpfungsreaktionen** (Noyori, Nobelpreis) **(W)**
- 2) Gewinnung **hochfunktionalisierter Organozinkreagenzien**, z.B. über Hydroborierung und B-Zn-Austausch (Knochel)
- 3) **Aktivierung** von XZn-R Reagenzien durch **Ummetallierung**, z.B. auf Cu (Knochel), Pd (Negishi), Ti (Seebach), Ni etc.

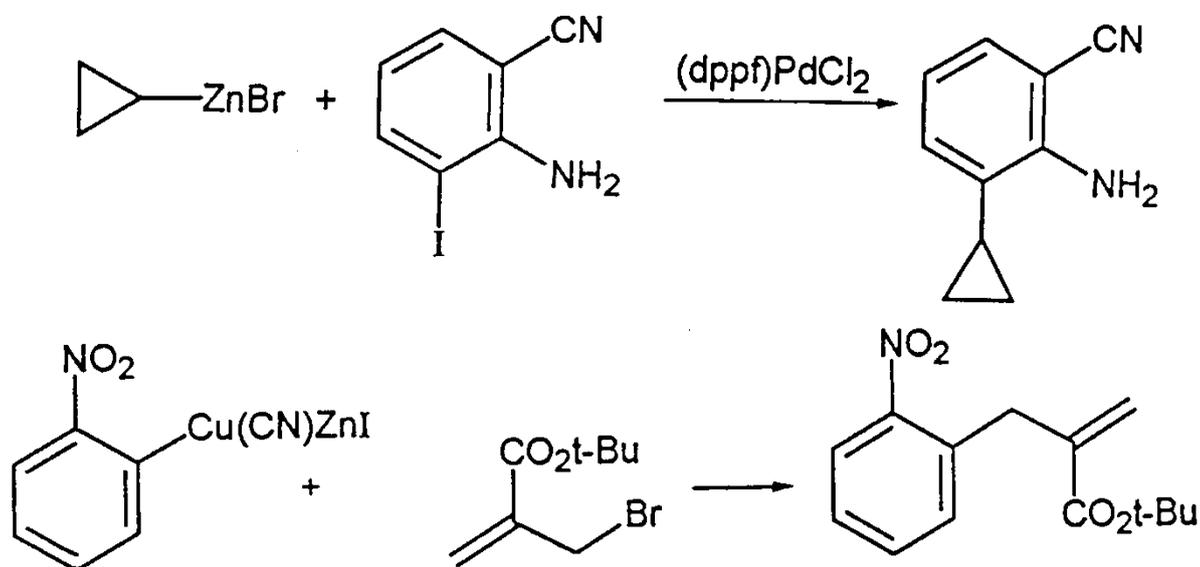
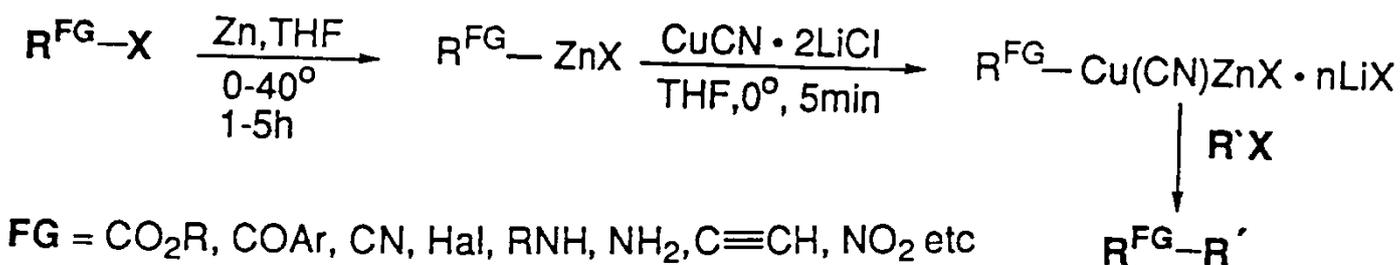
Beispiel zu 1) (Noyori 1986, 1991)

Voraussetzung für die bzgl. Induktorligand X* (β -Aminoalkohol: (-)-3-exo-Dimethylamino-isoborneol) katalytische Variante der Addition von R-Zn-X* an prochirale Ketone und Aldehyde: R-Zn-X* muss

rascher an die Carbonylverbindung addieren als R_2Zn und chirales Zn-Alkoholat muss den Alkoxyrest auf nicht chirales ZnR_2 übertragen:



Beispiele zu 2) und 3) Cambell, Negishi 1989 (Pd dppf = Bis-diphenylphosphanyl-ferrocen), Knochel Zn-Cuprate 1989-1992.



4. Einführung in die Metallorganische Chemie der Elemente des d-Blocks mit d^n Konfiguration

4.1 Unterschiede in der Organometallchemie der Metalle des s-, p-, d- und f-Blocks

d-Metalle:

d-Valenzorbitale / π -Bindungen

zu π -Donor und π -Akzeptor-Liganden

Bei d-Metallen stellen sowohl die ns-, np- als auch die (n-1)d-Orbitale reguläre Valenzorbitale dar.

Die **partielle Besetzung der d-Niveaus** verleiht ÜM-Zentralatomen sowohl π -Donor- als auch π -Akzeptor-Charakter, wodurch die Zahl realisierbarer Bindungssituationen gerade im Hinblick auf M-L **Mehrfachbindungen** im Vergleich zu den HG-Elementen drastisch steigt: Metall-d-Orbitale von π -Symmetrie können π -Bindungen zu π -Donor wie auch π -Akzeptor-Liganden eingehen, wobei sich **π -Donor- und π -Akzeptor-Bindungen synergetisch verstärken.**

Weiterhin sind bei den d-Metallen **M-M-Einfach- und Mehrfachbindungen wie auch Metall-Cluster** weit verbreitet, bei den p-Metallen dagegen eher die Ausnahme.

Leichter **Wechsel der Koordinationszahl**, die kinetische **Labilität der Metall-Ligand-Bindung** und variationsreiche Gestaltung der Koordinationssphäre begünstigen katalytische Transformationen und fördern Chemo-, Regio- und Stereoselektivität.

f-Metalle:

Lanthanoiden-Metalle besitzen i.d.R. die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]5d^06s^24f^n$, die dreiwertigen Kationen $[\text{Xe}]5d^06s^04f^{n-1}$.

Partiell besetzte f-Orbitale zu diffus für π -Bindungen mit kompakten p- bzw. π -, π^* -Orbitalen von N-, C- und O-Liganden \longrightarrow ausschließlich polare σ -Bindungen.

4.2 Elektronenzählregeln und ihre Ausnahmen (W)

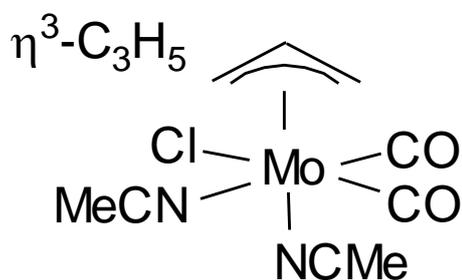
p-Block Organometallverbindungen streben i.d.R. eine **8-Valenzelektronen-Konfiguration** an

Ausnahmen:

- Hypervalente Verbindungen (typisch für Nichtmetalle S^{6+} , I^{7+} selten für Metalle, z.B. BiR_5).
- Elektronenmangel-Verbindungen, z.B. $(\text{LiR})_4$, $(\text{AlR}_3)_2$

d-Block Organometallverbindungen streben eine **18-Valenzelektronen-Konfiguration** an. „**Edelgasregel**“ (**Sidgwick 1927**): Thermodynamisch stabile ÜM-Komplexe liegen dann vor, wenn die Summe aus Metall-Elektronen und Ligand-Elektronen 18 Valenzelektronen (VE) beträgt, wobei dann das Zentralatom die Elektronenkonfiguration des im PSE folgenden Edelgases erreicht. **(W)**

Beispiele für homo-/heterolytische Betrachtungsweise:

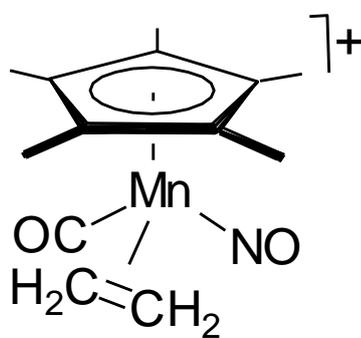


homolytisch:

Mo Atom	6
π -Allyl-Rad.	3
4 Neutral-Lig.	8
1 anion. Lig.	1
Σ VE	18

heterolytisch:

Mo^{2+}	4
π -Allyl-Anion	4
4 Neutral-Lig.	8
1 anion. Lig.	2
Σ VE	18

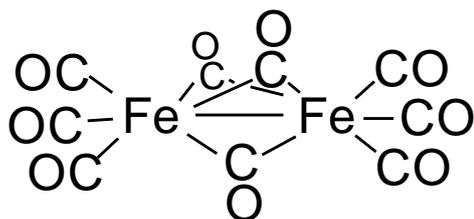


homolytisch:

Mn Atom	7
π -Cp-Rad.	5
2 Neutral-Lig.	4
1 3-El.-NO	3
pos. Ladung	-1
Σ VE	18

heterolytisch:

Mn^{+1}	6
π -Cp-Anion	6
2 Neutral-Lig.	4
1 2-El.-NO ⁺	2
Lad. in OZ berücksichtigt	
Σ VE	18



homolytisch:

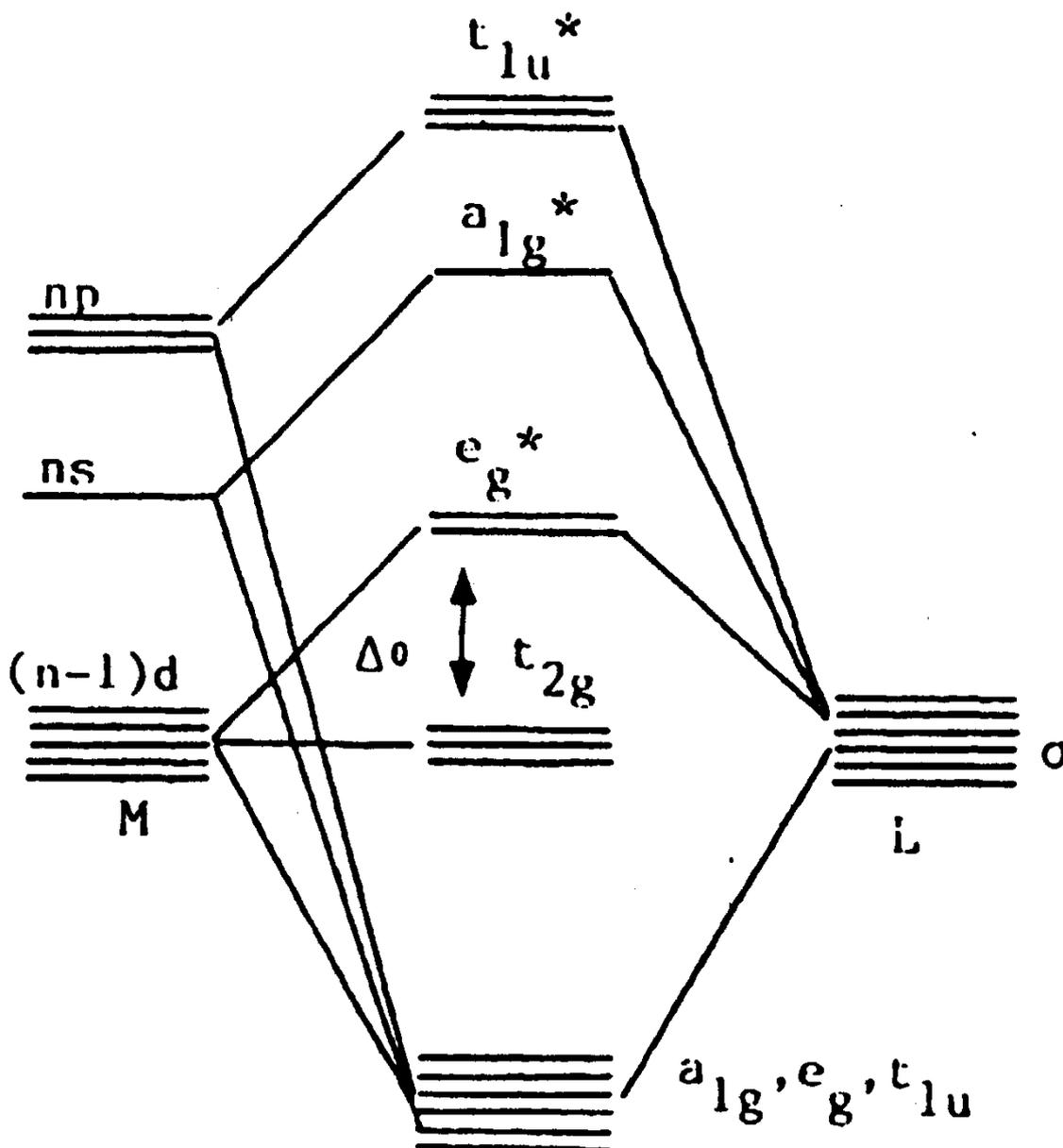
Fe Atom	8
3 μ -CO	3
3 terminale CO	6
1 M-M Bdg.	1
Σ VE	18

Eine **Erklärung dieser 18-VE Regel** wie auch deren Ausnahmen bietet die MO-Theorie:

In thermodynamisch stabilen Komplexen sollen bindende MO's komplett besetzt werden, nichtbindende MO's können und antibindende MO's sollen nicht besetzt werden. **Vgl. AC-4B, Kap. 1.6!**

Vereinfachtes MO Schema eines oktaedrischen Komplexes mit ausschließlich σ -Liganden: (W)

6 σ -bindende, 3 nichtbind. t_{2g} Gruppenorbitale (d_{xy}, yz, xz). **Trage ein:**
 hs-[Mn(H₂O)₆]²⁺ (17VE), [Ti(H₂O)₆]³⁺ (13 VE); [Cd(H₂O)₆]²⁺ (22 VE)
 ls-[Fe(CN)₆]⁴⁻ (18VE), ls-[Fe(CN)₆]³⁻ (17VE), hs-[d⁷-Co(H₂O)₆]²⁺ (19VE)
 ls-[d⁶-Co(NH₃)₆]³⁺ (18VE), ls-[d⁷-Co(CN)₆]⁴⁻ (19VE) =Jahn-Teller-Ion



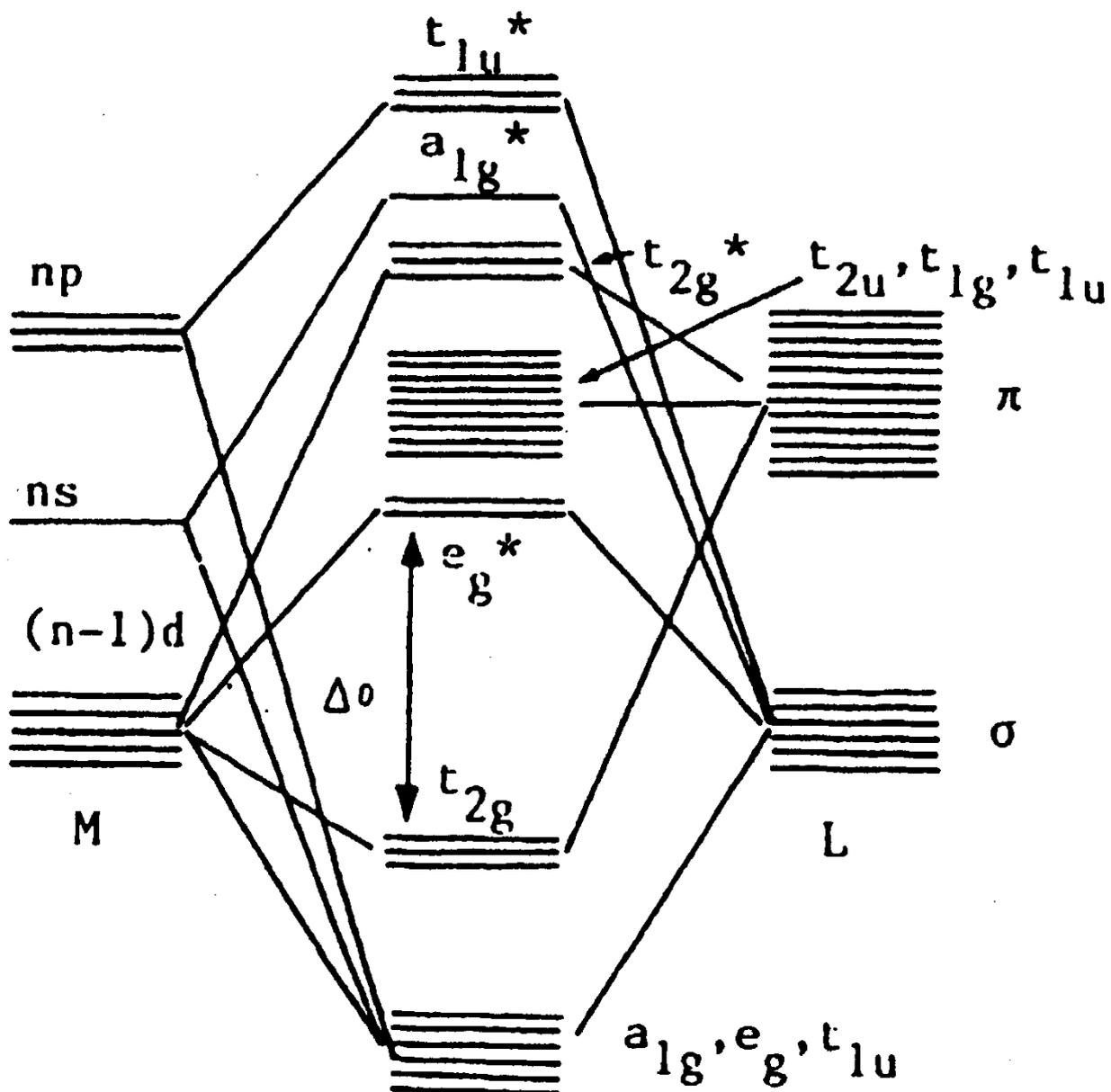
Vereinfachtes MO Schema eines oktaedrischen Komplexes 6 σ - und (max.) 3 π -Rückbindungen:

$[M(\text{CO})_6]$ Is d^6 -M = Ti^{2-} , V^- , Cr , Mn^+ (alle 18 VE isoelekt.)

6 σ -bindende Ligand-Gruppenorbitale

von 12 Ligand-Gruppenorbitalen von π -Symmetrie sind 3 bindend, Rest nichtbindend.

t_{2g} Satz (d_{xy}, yz, xz) spaltet auf in bindend + antibind.



MO-Auffüllung durch Valenzorbitale (= Σ Metall-
elektronen + Ligandelektronen), z.B. 18VE $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$
 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]^{2-}$ instabil, verliert 1 CO zu 18 VE $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$

18-VE-Regel gilt streng für Komplexe mit großer Ligandenfeldaufspaltung, d.h. in Komplexen mit Liganden an der Spitze der spektrochemischen Reihe (π -Akzeptor-Liganden wie CO, PF₃, NO, Olefine, Arene etc.). Der Grund: Involvierung von Metall t_{2g} Orbitalen in π -Bindungen erhöht das HOMO-LUMO Gap (MO-Theorie) bzw. Δ_0 (Ligandenfeld-Theorie), es sei denn, sterische Gründe erzwingen eine Abweichung, z.B. 17VE [V(CO)₆] existent - kann nicht dimerisieren zu 18VE "[V₂(CO)₁₂]" (V-V).

Trends der Ligandenfeldaufspaltung: 3d << 4d < 5d
Metalle und niedrige Oxidationsstufen (Ladung) < hohe Oxidationsstufen (→ Skriptum "Koordinationschemie")

Ausnahmen der 18-VE-Regel: (W)

Die 18-VE Regel gilt nicht

- bei Komplexen mit geringem HOMO-LUMO Gap bzw. Δ_0 . Dies sind „**Werner-Komplexe**“ **reinen σ -Donor-Liganden NH₃, H₂O etc.** in denen die Metall t_{2g} Orbitale nichtbindend sind
- bei Komplexen mit σ, π -Donor Liganden F⁻, OH⁻, O²⁻ etc., in denen die t_{2g} Orbitale in ein bindendes und ein antibindendes Niveau aufspalten mit äußerst geringem HOMO-LUMO Gap zu e_g^{*}.

Sonderstellung der quadratisch-planaren 16VE Komplexe mit d^8 -Elektronenkonfiguration,

z.B. Co^+ , Rh^+ , Ir^+ , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+}

konkret $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$ etc.

Die Entfernung beider z-axialer Liganden im oktaedrischen Ligandenfeld führt zu einer energetischen Absenkung aller Orbitale mit z-Komponente und einer Anhebung aller Orbitale ohne z-Komponente, wobei das $d_{x^2-y^2}$ Orbital derart stark energetisch angehoben ist, dass eine Besetzung mit zwei Valenzelektronen eine Destabilisierung als 18 VE Komplex bedeuten würde (\rightarrow Skriptum "Koordinationschemie").

Sonderstellung der linearen 14 VE Komplexe mit d^{10} -Elektronenkonfiguration, z.B. Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}

konkret $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$, $[\text{HgMe}_2]$ etc.

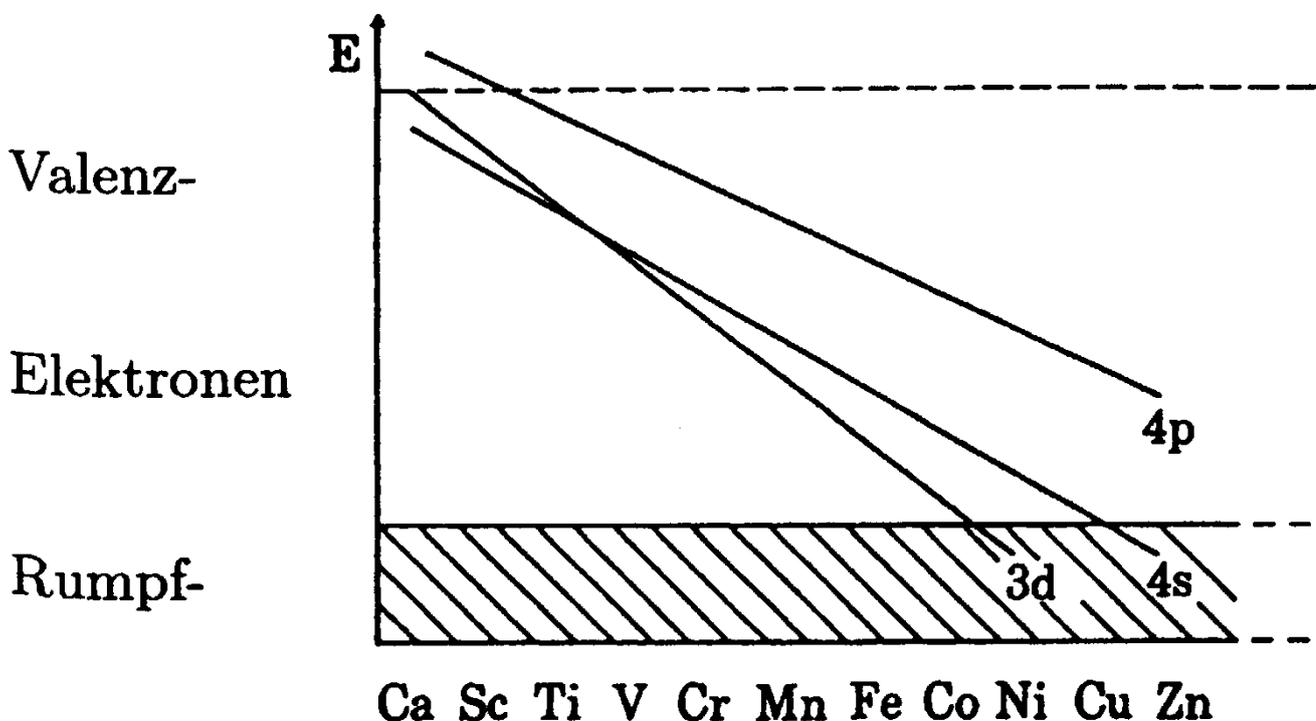
Erklärung über den Trend der **zunehmenden energetischen Separierung** der $(n-1)d$ -, ns - und np -Orbitale bei den d -elektronenreicheren („späten“) Metallen einer Übergangsmetallreihe:

Mit zunehmender OZ sinken alle Orbitalenergien, da die Valenzelektronen die zusätzliche Kernladung nur unvollständig abschirmen.

Hierbei sinkt die Energie der diffuseren $(n-1)d$ -Elektronen rascher als die Energien der kompakteren

ns- bzw. np-Elektronen \longrightarrow die d-Orbitale bekommen in d-elektronenreichen („späten“) Übergangsmetallen zunehmend den Charakter von Rumpfelektronen.

Doch sind nicht alle d-Orbitale entartet bzw. energetisch gleich: Aufgrund der energetischen Nähe der AO ist eine **sd_{z²} Hybridisierung** gegenüber der sp-Hybridisierung bevorzugt.



Das Isolobalmodell: (R. Hoffmann) (W)

Aufgabe: Die Bindungseigenschaften von d-Metall-Komplexfragmenten $[ML_n]$ lassen sich mit denen organischer Gerüstfragmente $[CH_n]$ und anorganischer Gerüstfragmente $[BH_n]$ und $[E]$ (= P, PR etc.) durch vereinfachte Rechnungen nach der Extended-Hückel-Methode in Beziehung setzen.

Gültigkeitsbereich:

- elektronenpräzise d-Metallkomplexe, die der 18 VE Regel (16 VE Regel bei d^8) genügen
- elektronenpräzise Metallcluster mit $n \leq 4$ Metallatomen
- Metallcluster mit $n = 5-12$ Metallatomen sind Elektronenmangelverbindungen (nicht elektronenpräzise) → Isolobalmodell ungeeignet, Anwendungsbereich der Wade-Regeln !

Definition: Zwei Fragmente sind isolobal zueinander, wenn sie Grenzorbitale

- gleicher Anzahl,
- gleicher Valenzelektronenzahl,
- ähnlicher Symmetrieeigenschaften und
- ungefähr ähnlicher Energie und Gestalt besitzen.

Ableitung des Grenzorbitalcharakters der Komplexfragmente durch Betrachtung der Veränderung des **vereinfachten MO-Schemas** eines

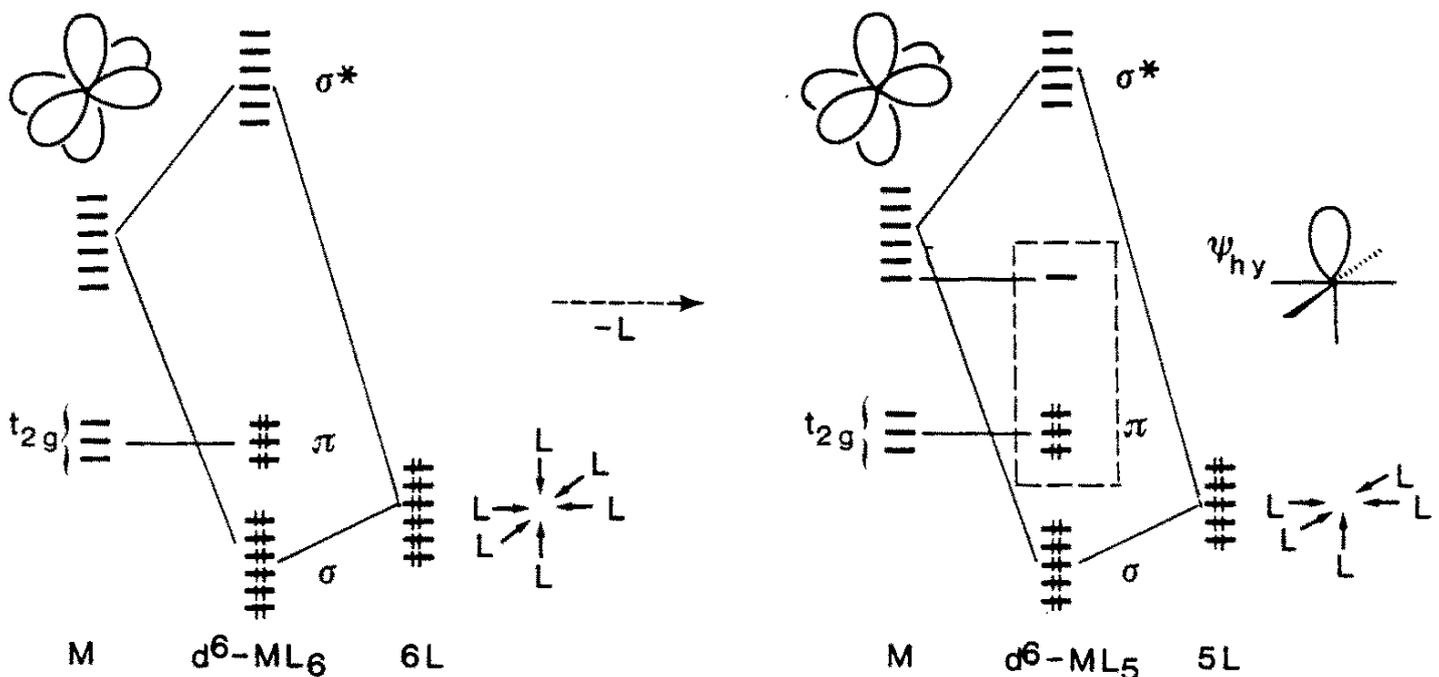
oktaedrischen Komplexes ML_6 bei der schrittweisen Entfernung eines Liganden L:

ML_6 : 9 Metall-AO [nd, (n+1)s und (n+1)p] kombinieren mit LGO von 6 L zu 6 σ , 6 σ^* MO,
Rest: 3 nb MO (t_{2g}).

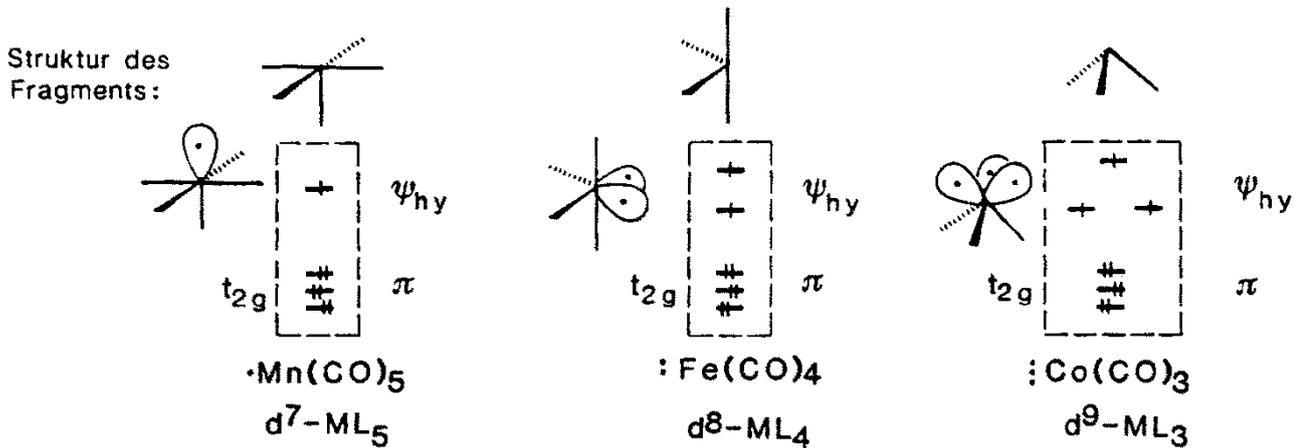
ML_5 : 9 Metall-AO kombinieren mit LGO von 5 L zu 5 σ , 5 σ^* MO, Rest: 4 nb MO ($t_{2g} + 1 \psi_{hybr.}$).

ML_4 : 9 Metall-AO kombinieren mit LGO von 4 L zu 4 σ , 4 σ^* MO, Rest: 5 nb MO ($t_{2g} + 2 \psi_{hybr.}$).

ML_3 : 9 Metall-AO kombinieren mit LGO von 3 L zu 3 σ , 3 σ^* MO, Rest: 6 nb MO ($t_{2g} + 3 \psi_{hybr.}$).

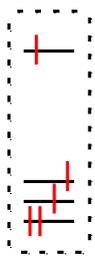


Durch Entfernung von 2 L werden 2 neue Grenzorbitale ψ_{hy} und bei Entfernung von 3 L werden 3 neue Grenzorbitale ψ_{hy} erzeugt:



Grenzorbitalebereich bei ML_5 Komplexen

d^n Elektronenkonfiguration bestimmt Charakter

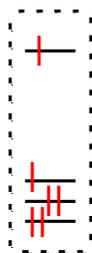


$d^5\text{-ML}_5$

15 VE $\text{CpMo}(\text{CO})_2$
5 VE CH

3 El. fehlen

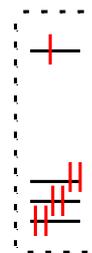
bis zur vollen 8er Schale (HG) / 18er Schale (NG)



$d^6\text{-ML}_5$

16 VE $\text{W}(\text{CO})_5$
6 VE CH_2

2 El. fehlen



$d^7\text{-ML}_5$

17 VE $\text{Mn}(\text{CO})_5$
7 VE CH_3

1 El. fehlt

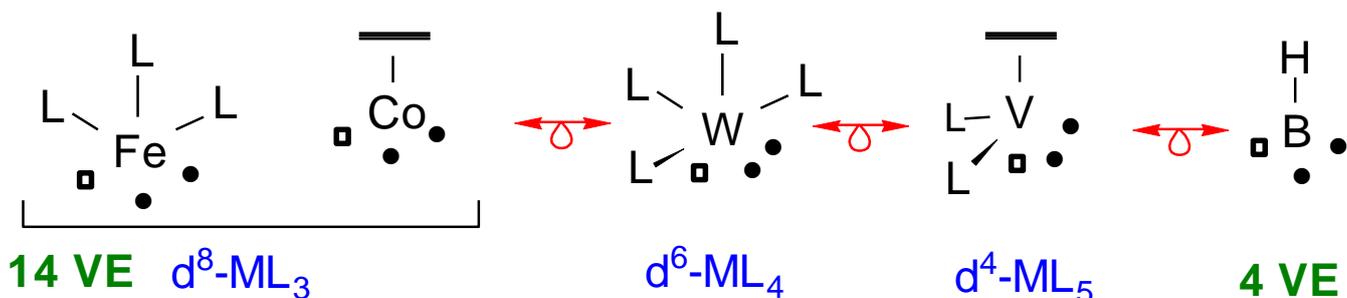
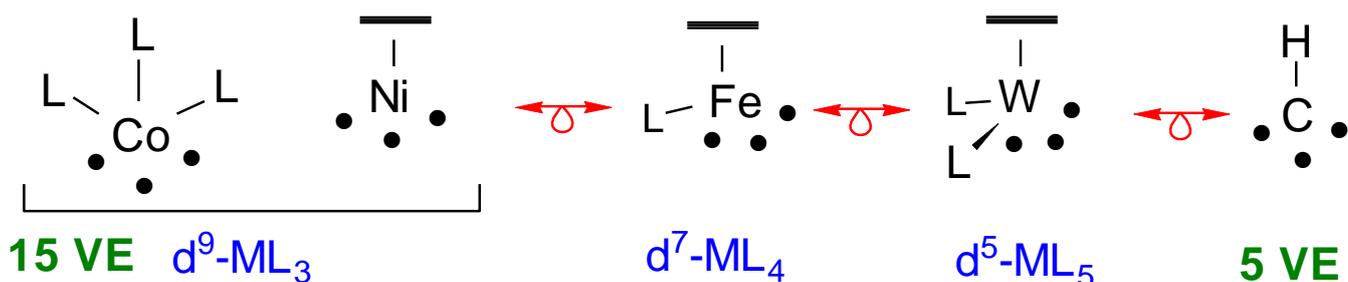
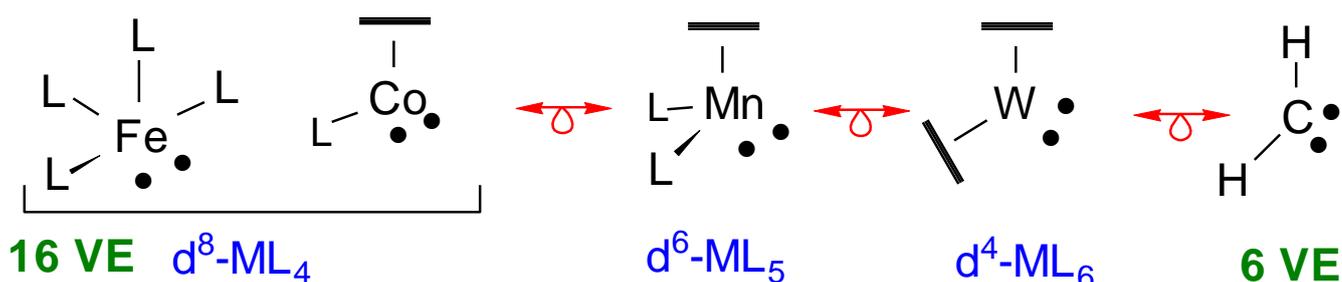
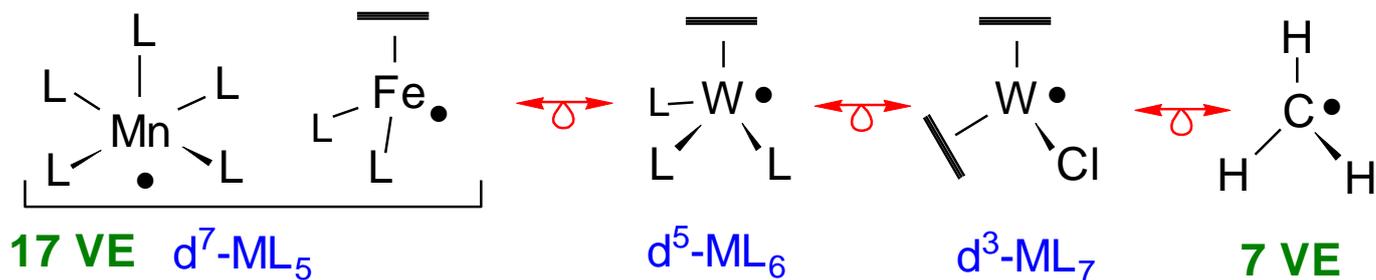
Anionische σ, π -Donor Liganden können in guter Näherung als Äquivalente zu n Neutralliganden betrachtet werden, wobei die formale Oxidationsstufe (El.konf.) des Metallzentrums M sowie die Zahl der symmetrieerlaubten π -Donorbindungen für eine gegebenes Koordinationspolyeder berücksichtigt werden muß:

$\eta^5\text{-Cp}^-$ wird als ein Äquivalent zu 3 L betrachtet:



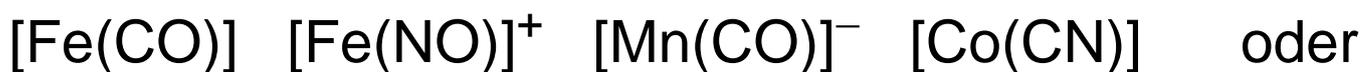
Allgemeine Regeln: (W)

1) Isolobalbeziehungen $d^n\text{-ML}_m \longleftrightarrow d^{(n-2)}\text{-ML}_{(m+1)}$



2 VE in drei Grenzorbitalen - eines davon ein leeres Acceptororbital

2) Isoelektronische Fragmente (Atom- + VE-Zahl gleich)



sind immer auch **isolobal** zueinander,
 doch sind isolobale Fragmente nicht zwangsläufig
 isoelektronisch, etwa CH_2 und $\text{Fe}(\text{CO})_4$

3) Addition von H^+ erhöht nicht die VE Zahl, dennoch sind folgende Spezies weder isolobal noch isoelektronisch:

5 VE: $[C-H]$, $[CH_2]^+$, 16 VE: $[Fe(CO)_4H]^+$, $[Fe(CO)_4]$

4) Aus 18 VE Komplexen erhält man

- 17 VE Radikale durch Abspaltung von H, R oder Cl Radikalen od. durch Homolyse einer M-M Bindung.
- 16 VE Diradikale durch Abspaltung von 2 H, 2 R oder 2 Cl oder durch Abspaltung eines 2 El.-Lig. L.
- 15 VE Triradikale durch Abspaltung von 3 Cl, eines π -Allyl-Radikals, eines 3 El.-NO, eines Cl plus eines CO oder durch Homolyse einer $M\equiv M$ - Bdg.
- 14 VE Diradikale durch Abspaltung zweier Neutralliganden L oder eines Neutralliganden und zweier Radikale Cl.

5) Berücksichtigung der stabilen 16 / 14 VE-Komplexe (d^8 quadr.-planar / d^{10} linear)

16 VE d^8 - ML_4 stabile Bezugsstrukturen: $[L_3RhCl]$, $[L_2PtCl_2]$
 davon abgeleitet: d^9 - ML_3 $[RhL_3]$ 15 VE, $[CH_3]$
 d^{10} - ML_2 $[PtL_2]$ 14 VE, $[CH_2]$

14 VE d^{10} - ML_2 stab. Bez.struk.: $[LAuCl]$, $[MeHgCl]$, $[ZnMe_2]$
 davon abgeleitet: d^{10} -ML $[LAu]^+$, $[MeHg]^+$, 12 VE, $[H^+]$, $[CH_3^+]$

Begründung der Beziehung stabiler 18/16/14 VE Komplexe:

Entfernen zweier axialer Liganden im 18 VE Oktaeder d^6 - $ML_6 \rightarrow d_z^2$ wird energetisch in den Bereich der t_{2g} Orbitale abgesenkt und somit nichtbindend, falls es mit 2 nichtbindenden Metallelektronen besetzt ist $\rightarrow d^8$ - ML_4 16 VE, quadr.-plan. $\rightarrow d^{10}$ - ML_2 14 VE, linear.

4.3 Überblick über die d-Metall-Kohlenstoff-Bindungswechselwirkung (W)

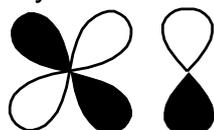
M  L **rotationssymmetrisch**

s, p_z, d_z^2 $\xleftarrow{\sigma}$ s, p_z -AO $\pi(a_1)$ -MO

σ -dative "Hinbindung"
besetzte Ligand-Orbitale
in leere Metall-Orbitale

p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz} $\xrightarrow{\pi}$ p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz} -AO
 π^*, σ^* -MO

π -retrodative "Rückbindung"
besetzte Metall-d-Orbitale
in leere Ligand-Orbitale



Knotenebene

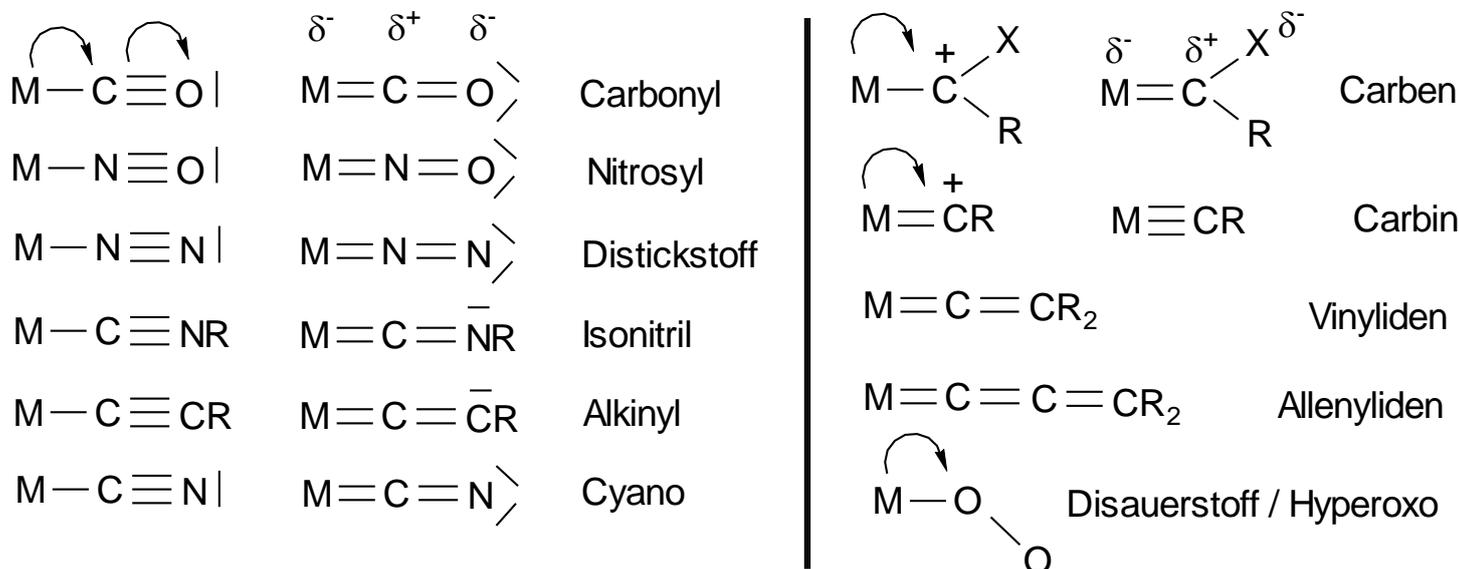
p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz} $\xleftarrow{\pi}$ p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz} -AO
 $\pi(e_g)$ -MO

π -dative "Hinbindung"
besetzte Ligand-Orbitale
in leere Metall-d-Orbitale

Alle Liganden besitzen prinzipiell σ -Donor-Komponente, darüber hinaus....

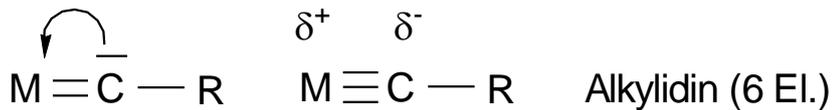
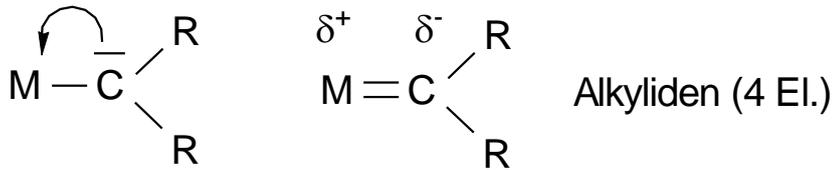
Die wichtigsten π -Akzeptor-Liganden (W)

σ, π -Bindung zu einem C-Atom (inkl. N- /O-Analoga)

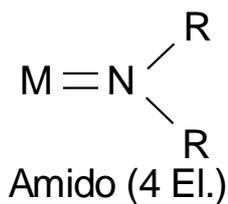


Die wichtigsten π -Donor-Liganden (W)

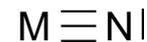
σ, π -Bindung zu einem C-Atom (inkl. N- /O-Analoga)



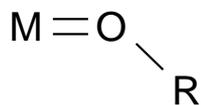
Carbido



Imido (6 El.)



Nitrido (6. El.)



Alkoxo (6 El.)



Oxo (6 El.)

Die wichtigsten En- und Enyl-Liganden (W)

σ, π -Bindung zu mehr als einem C-Atom

Alken: σ -Donor, π -Akzeptor

Alkin: σ -Donor, π -Donor, π, δ -Akzeptor

Dien: σ -Donor, π -Donor, π, δ -Akzeptor

Aren: σ -Donor, 2π -Donor, δ -Akzeptor

Allyl: σ -Donor, π -Donor, π -Akzeptor

Cyclopentadienyl: σ -Donor, 2π -Donor, δ -Akzeptor

4.4 Wichtige Stoffklassen als Arbeitspferde der d-Metall-organischen Chemie (W)

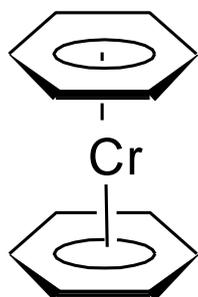
Typische Beispiele:

Homoleptische Organyle $[MR_n]$ und Basenaddukte L
 $[TiMe_4(bipy)]$, $NbMe_5$, WMe_6 , $[PtMe_2(bipy)]$

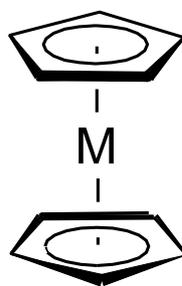
Anionische Coliganden:

Organometallhalogenide $Me-WCl_5$, Organometalloxide
 $Me-Re^{VII}(=O)_3$, Organometallimide $CpW^{VI}(=N^tBu)_2Et$
 (Cyclopentadienyl = Cp = $\eta^5-C_5H_5$)

Sandwich-Verbindungen

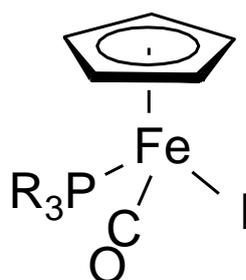
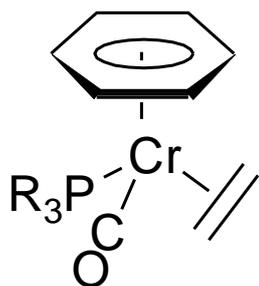


Dibenzolchrom

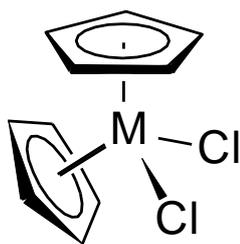


Metallocene
 $M = V \dots Ni$

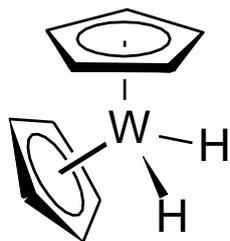
Halbsandwich-Verbindungen



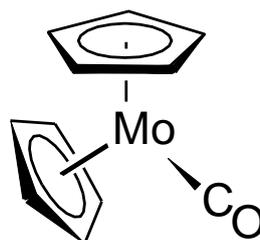
Abgewinkelte Sandwich-Verb. (engl.: bent metallocenes)



Metallocendichlorid
M = Ti, Zr, Nb, Mo

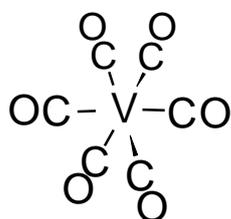
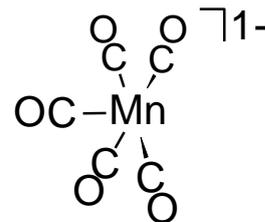
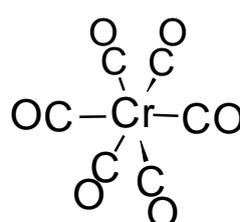
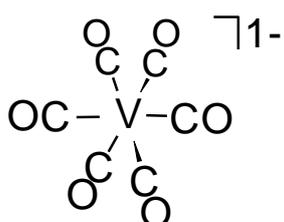
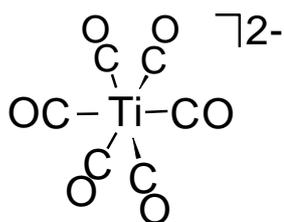


Wolframocen-
dihydrid

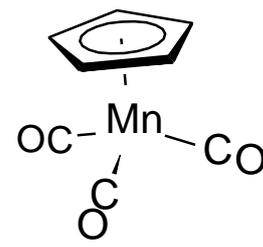
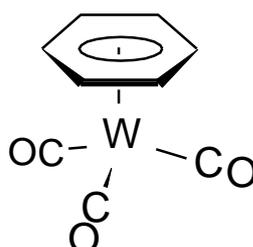
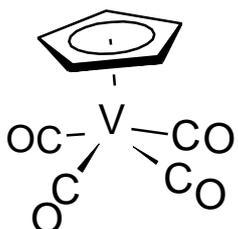
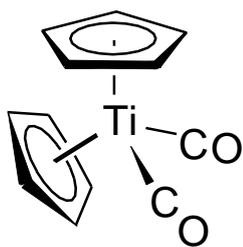
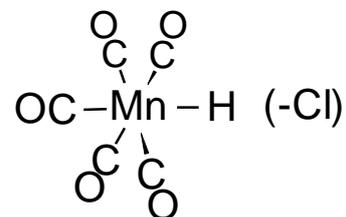
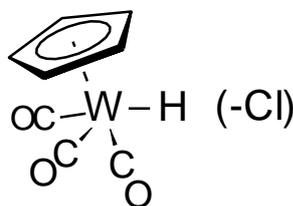
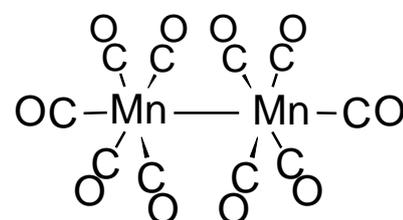
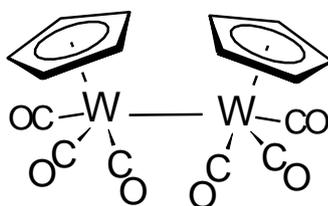


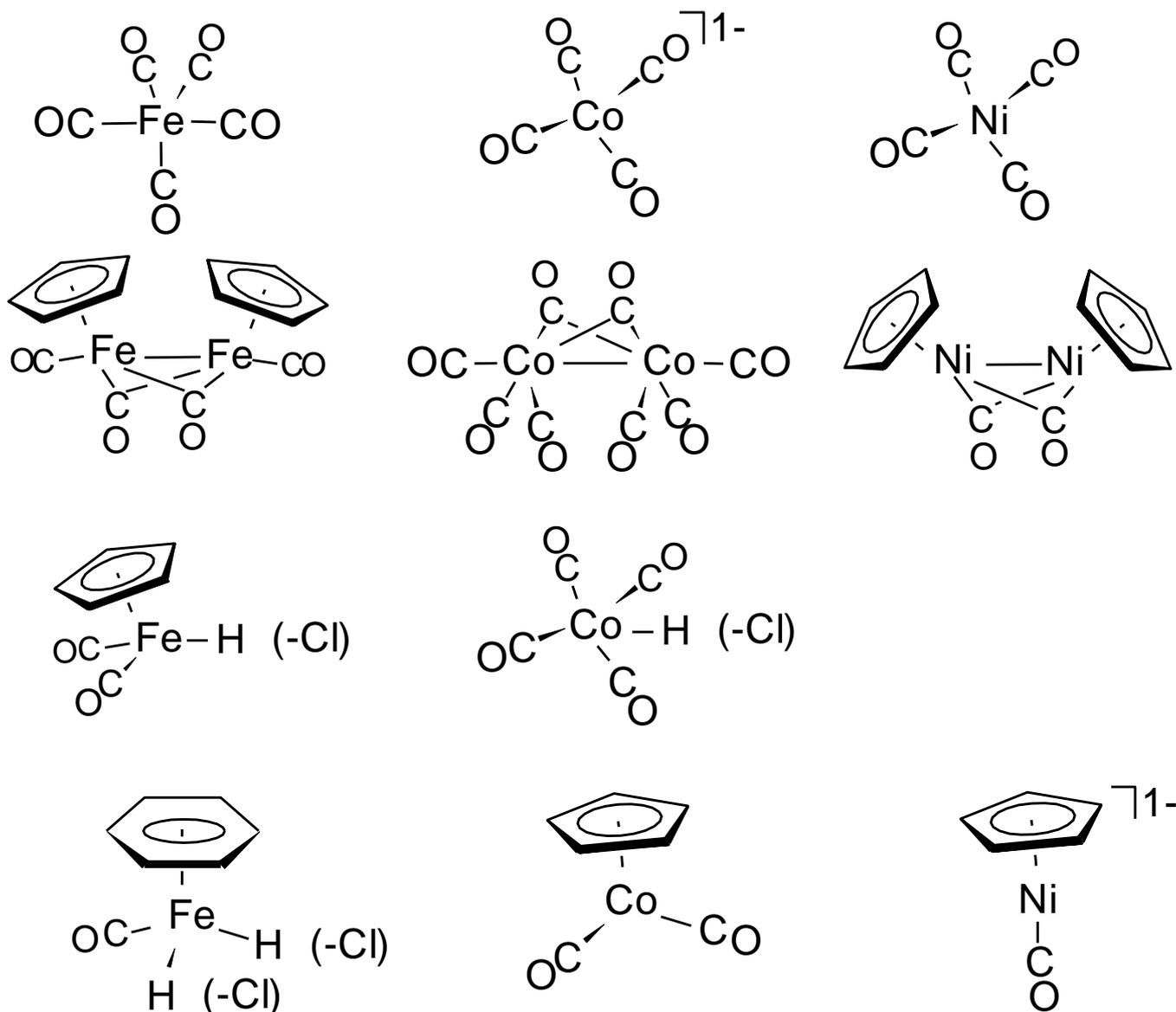
Molybdocen-
carbonyl

Carbonyle / Phosphinderivate, Carbonylchloride / -hydride, Cyclopentadienylkomplexe



17 VE

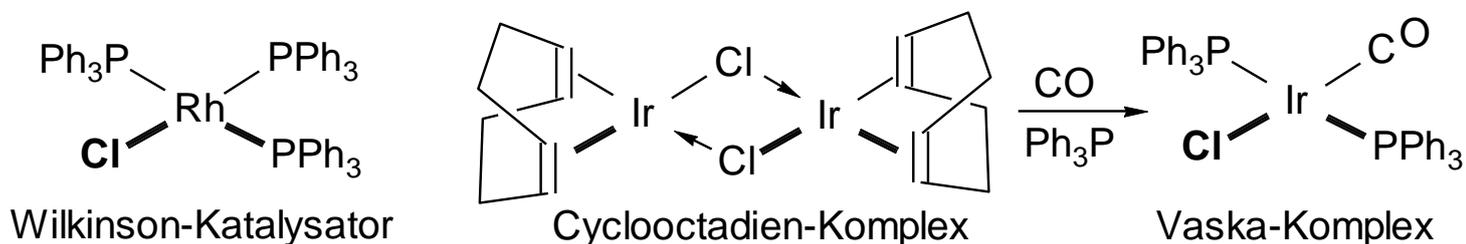




In all diesen Komplexen lässt sich 1 Cp durch (2 CO + 1 X) oder ein CO durch 2 X bzw. 2 H ersetzen, ohne dass sich die Valenzelektronenzahl ändert (ändern tut sich in letzterem Fall die formale Ox.stufe und die KZ).

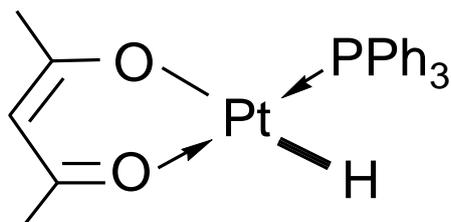
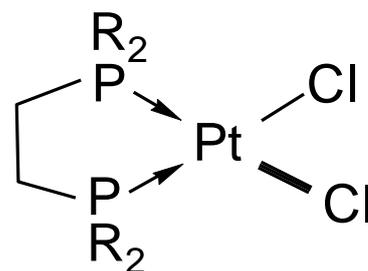
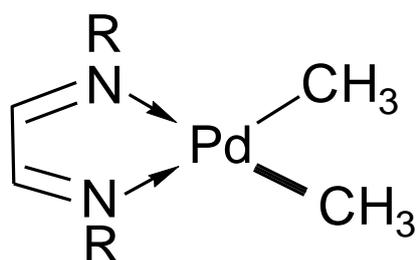
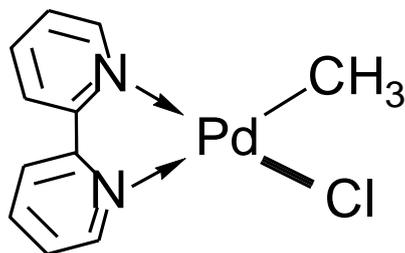
d^8 (16VE) Komplexe vom Typ L_3MX (wichtig)

(L = Neutrallig., X = Anion)



d^8 (16VE) Komplexe vom Typ L_2MX_2

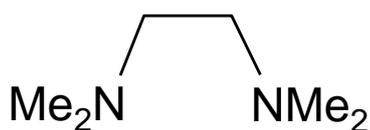
(L = Neutrallig., X = Anion)



Acetylacetonat "acac"

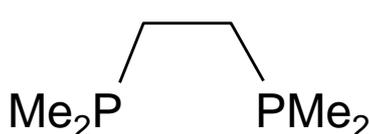
σ -Donor Liganden und σ -Donor/ π -Akzeptor Liganden (der kleine, aber entscheidende Unterschied)

reiner σ -Donor
Stabilisierung von L.-Sre.

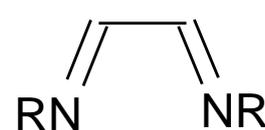


TMEDA

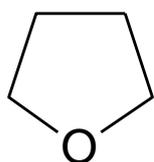
σ -Donor / π^* - bzw. σ^* -Akzeptor
Stabilisierung auch niedriger Ox.stufen



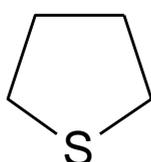
DMPE



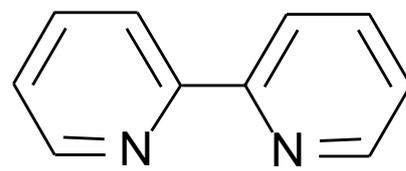
1,4-Diazadien



THF



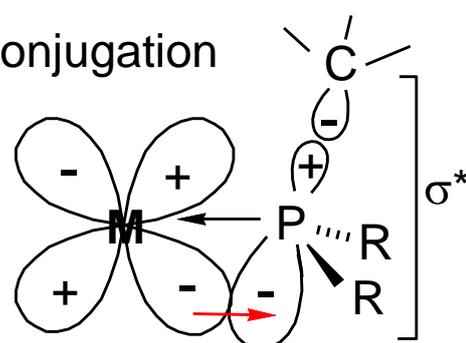
THT



BIPY

(negative) Hyperkonjugation

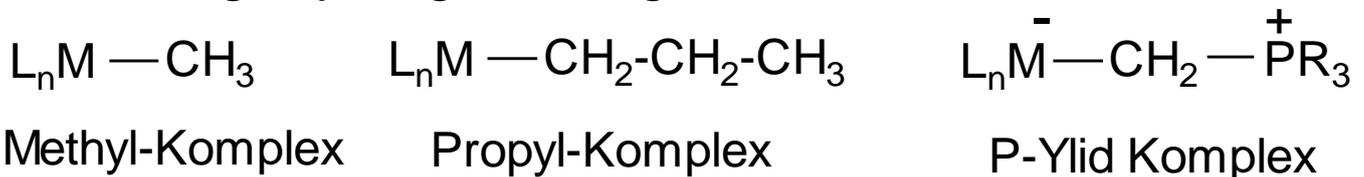
PR_3 als Akzeptor



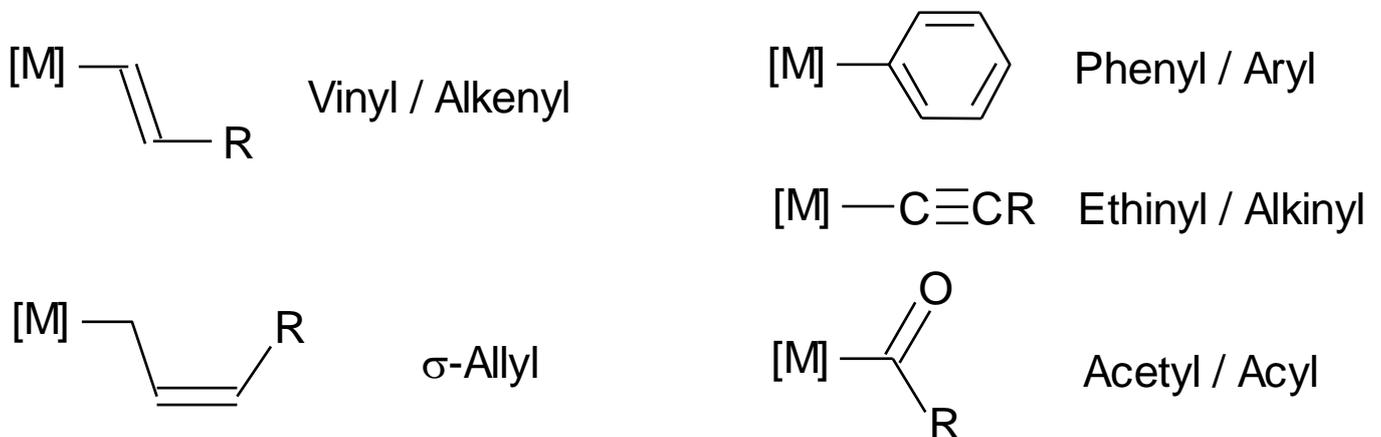
5. Liganden mit σ -Bindungen zu einem C-Atom

5.1 Alkylverbindungen, P-Ylide (W)

Als reine σ -Donor-Kohlenstoff-Liganden lassen sich lediglich Alkyl-Liganden auffassen. Andere Organylradikale, deren C-Haftatom Teil eines π -Systems ist, besitzen zumindest schwachen π -Akzeptor-Charakter, werden aber in der Regel zu den σ -Organyl-Liganden gerechnet:



5.2 C-Atom Teil eines π -Systems (Aryl, Alkenyl, Alkynyl, σ -Allyl, Acyl)



Darstellungsmethoden für $\ddot{U}M$ -Alkyle

Die wichtigsten Methoden wurden in der Einführung anhand von Beispielen behandelt:

1. Transmetallierungsreaktion: Organylrest wird vom unedleren auf das edlere Metall übertragen
2. Hydrometallierung (Olefin-Insertion in M-H)

3. Oxidative Addition von C-X und C-H Bindungen an 14/16 VE Species
 4. 18 VE Carbonylmetallat („Metall-Basen“) + Alkylhalogenid (C-Elektrophil)
- Bei **ÜM-Arylen** auf Methode 1 + 3 beschränkt.

Eigenschaften und Stabilisierung von ÜM- σ -Organyle

Reine „homoleptische“ ÜM –Alkyle oder Aryle sind eher selten anzutreffen. Dies liegt nicht an der thermodynamischen Instabilität, sondern an der kinetischen Labilität dieser Verbindungen: Wenn nicht andere σ, π -Donor-/ π -Akzeptor-Liganden die Zerfallswege niedriger Barriere blockieren, so zerfallen ÜM-Alkyle über Homolyse, α - und insbesondere β -H-Eliminierung i.d.R. zu stabileren Produkten.

Beispiele für homoleptische, elektronisch nicht abgesättigte Alkyle:

8 VE: $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, 10 VE: TaMe_5 , 12VE: WMe_6 .

Blockierung der Zerfallswege (W)

a) durch weitere σ -Donorliganden

$[\text{TiMe}_4]$ (Zers. -40°C , bimolekular über α -H-Abstraktion),

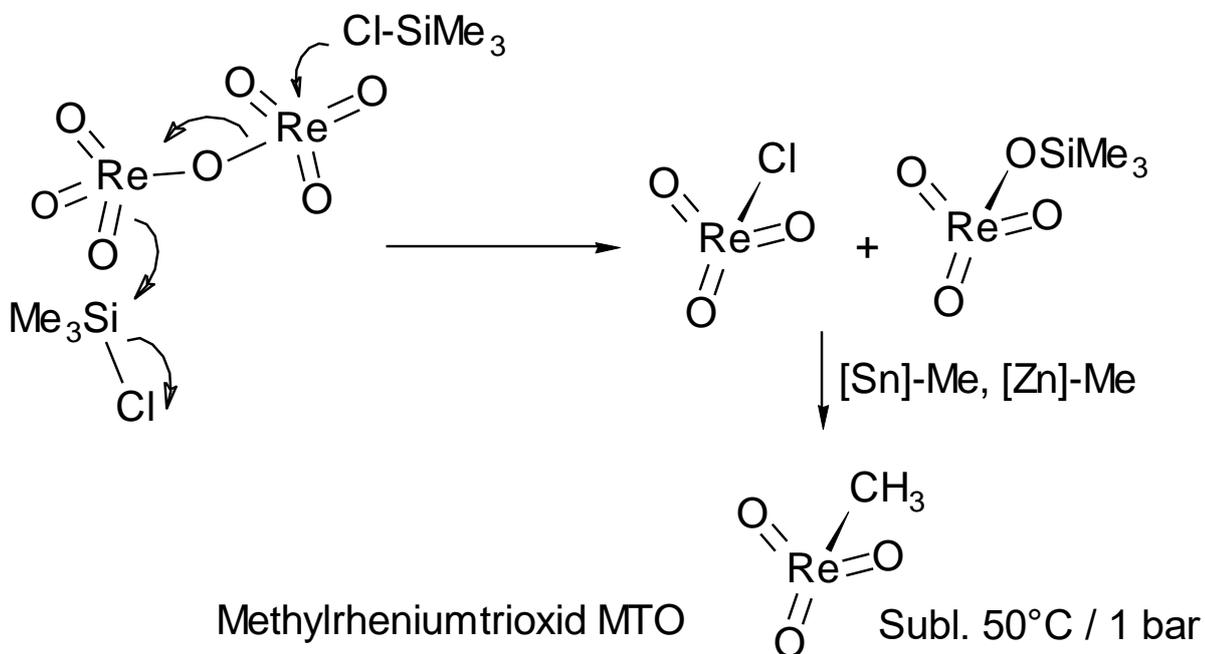
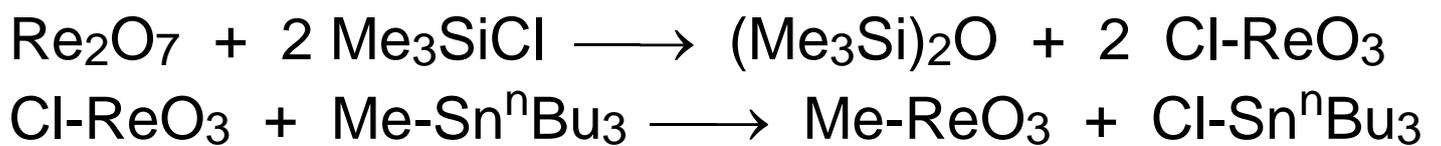
$[\text{TiMe}_4(\text{bipy})]$ stabil bei Raumtemp., ebenso Phosphan-Addukte

b) durch π -Donor-Liganden

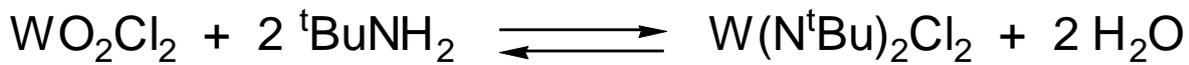
Auch π -Donor-Liganden können unbesetzte Metall-Akzeptororbitale in π -Bindungen mit diesen Co-liganden involvieren, so dass sie nicht mehr empfänglich für die agostische WW mit der β -CH-Bindung sind (siehe Einleitung).

R-TiX₃ thermische Stabilität nimmt drastisch zu von X = Me < Cl < OR < NR₂)

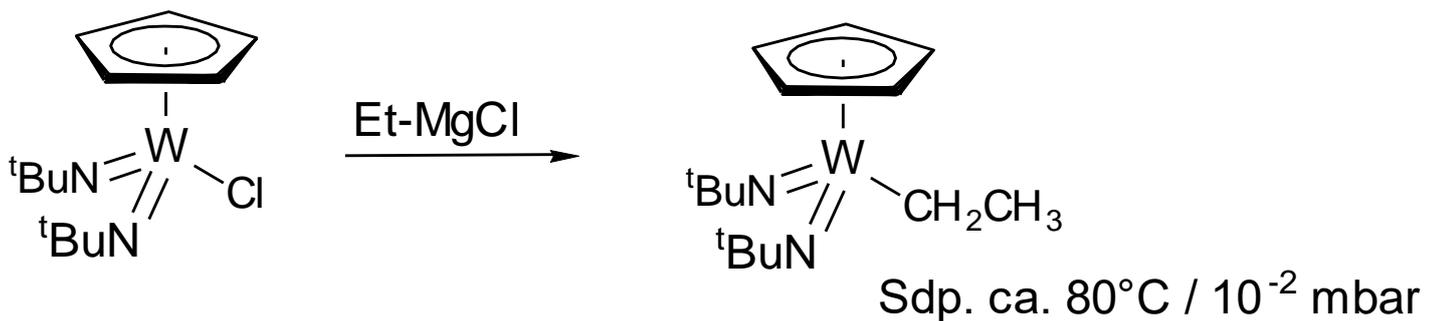
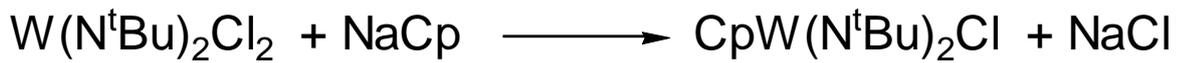
Synthesen kovalenter Organometall-Oxide /-Imide:



Anwendung als Oxidationskatalysator zur Aktivierung von H₂O₂.



H₂O wird mit NR₃ / TMSCl aus Gl.gew. entfernt



Anwendung in der CVD von Wofram-nitrid Keramik

c) durch π -Akzeptorliganden

und durch Erhöhung der Gruppenelektro negativität in Perfluoralkyl-Verbindungen

Kinetisch stabile Alkyle:



d) durch Abwesenheit von β -ständigen H-Atomen im Alkylrest:

M-CH ₂ -R	R=H	Methyl
	R=Ph	Benzyl
	R= ^t Bu	Neopentyl
	R=SiMe ₃	Sila-neopentyl

Beispiele:

[TiEt₄] Zers. > -80°C, intramol. β -H-Abstr.

[TiMe₄] Zers. -40°C, bimol. α -H-Abstr.

[Ti(CH₂-^tBu)₄] stabil, Smp 90°C

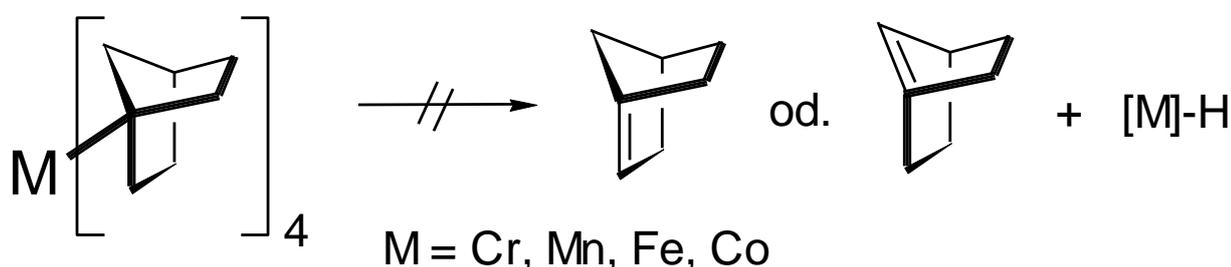
[ZrMe₄] Zers. - 15°C, bimol. α -H-Abstr.

[ZrPh₄] nicht existent

[Zr(CH₂-Ph)₄] stabil, Smp. 132°C

e) durch sterische Hinderung der β -H-Eliminierung,
insbesondere bei Organylen, deren
Eliminierungsprodukt (Olefin) ein sp²-Brückenkopfatom
besitzen würde (kontra Bredt'sche Regel).

Beispiel: Kinetisch inerte , homoleptische Norbornyl-Komplexe der seltenen Oxidationsstufe +4:



6. Liganden mit σ, π -Bindungen zu einem C-Atom

6.1 Carbonyl-, Thiocarbonyl- und Isonitril-Komplexe

Wichtigste Verfahren zur Darstellung von Metallcarbonylen: **(W)**

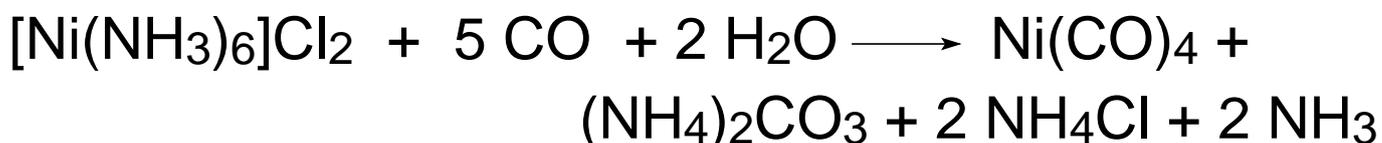
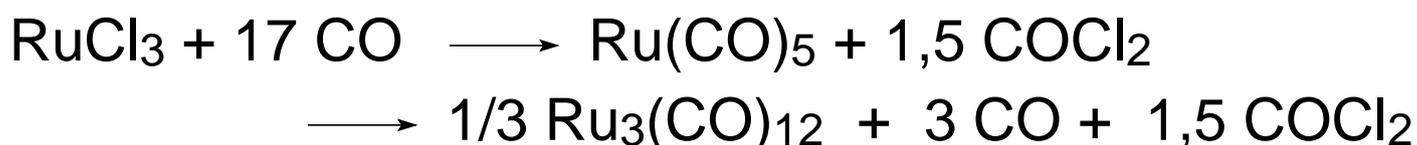
Metall (Metallstaub, Metaldampf) + CO:

Fe, Ni etc. Mond-Verfahren zur Nickelraffination:



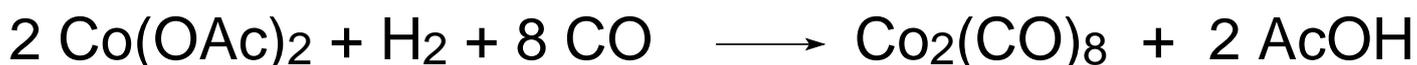
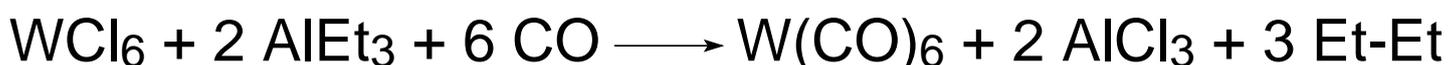
CO als Reduktionsmittel:

OsO₄, Re₂O₇, RuCl₃, MoS₂, Ni²⁺ etc.



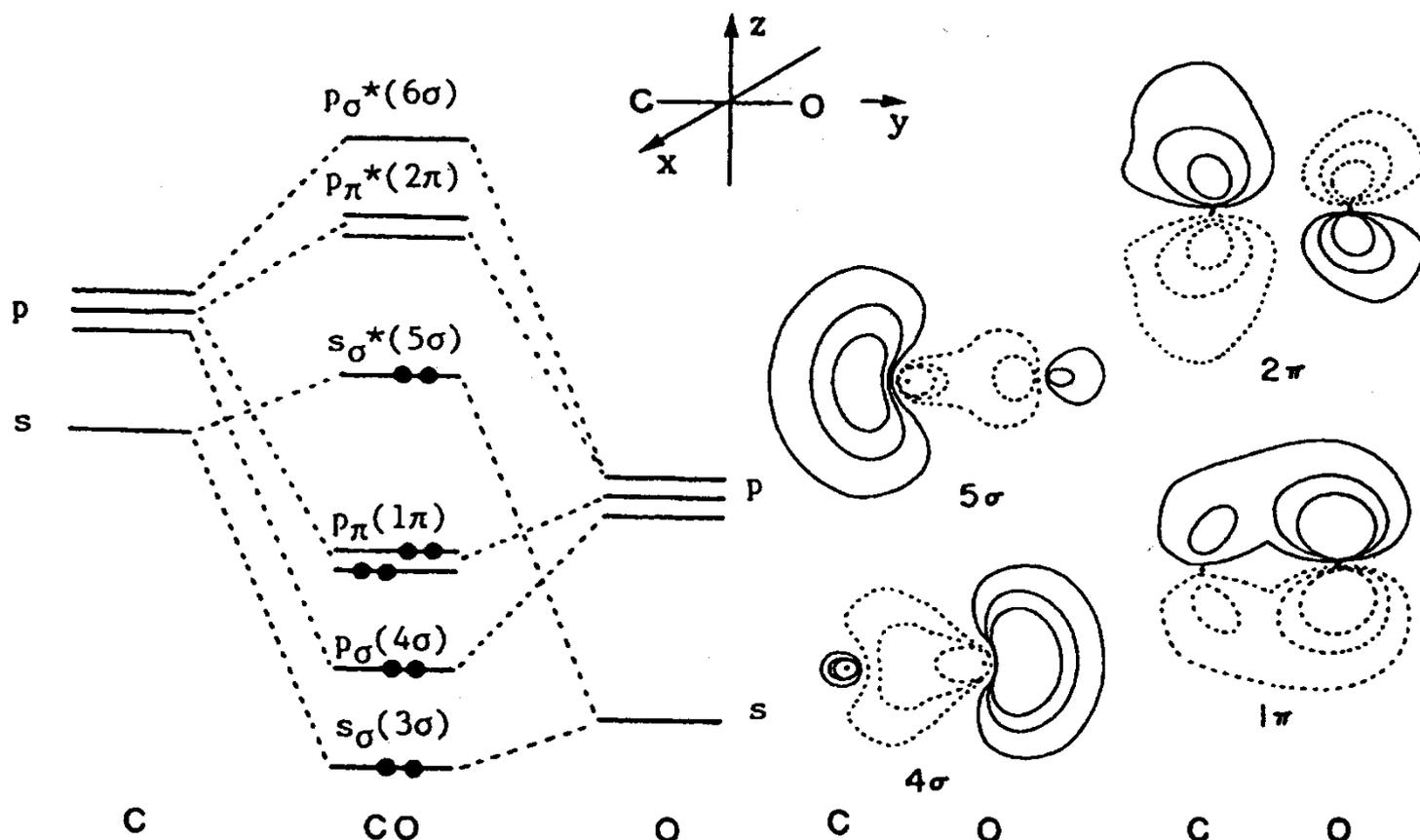
Aluminium, Aluminiumalkyle oder Wasserstoff als Reduktionsmittel:

Halogenide, Acetate, Acetylacetonate



Bindungsverhältnisse der M-CO Bindung (W)

MO des freien CO: (nur Valenzelektronen, 1σ (σ) und 2σ (σ^*) unberücksichtigt)



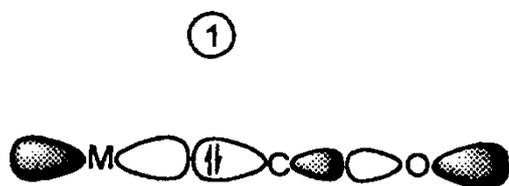
Betrachtung des MO 5σ (HOMO) als nichtbindend bzw. schwach antibindend: \rightarrow Depopulation in CO^+ oder durch Koordination an reine σ -Akzeptoren (Ag^+ oder H^+) führt zur $\text{C}\equiv\text{O}$ Bindungsverstärkung:

$\nu(\text{C-O})$ Streckschwingung (cm^{-1})

CO	2143	
$\text{H}_3\text{B-CO}$	2164	terminale CO: 1800-2200
CO^+	2184	verbrückende CO: 1700-1850
$[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$	2196	
$[\text{H-CO}]^+$	2248	

Metall-koordiniertes CO: (W)

Die π -Rückbindung $M \rightarrow CO$ (π^* , LUMO) (3) dominiert i.a. über σ - (1) u. π - (2) Donor-Komponenten.

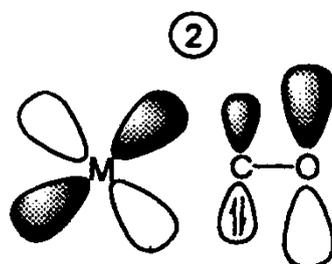


$M(s) \leftarrow CO(5\sigma)$
 σ -Donor-WW
 „Hinbindung“

Bind. ord. M-C: nimmt zu

Bind. ord. C-O: [nimmt zu]

ν_{CO} : nimmt zu

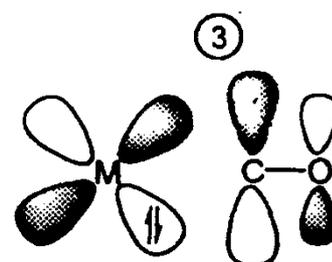


$M(\pi) \leftarrow CO(1\pi)$
 π -Donor-WW
 „Hinbindung“
 (oft vernachlässigt)

nimmt zu

nimmt ab

nimmt ab



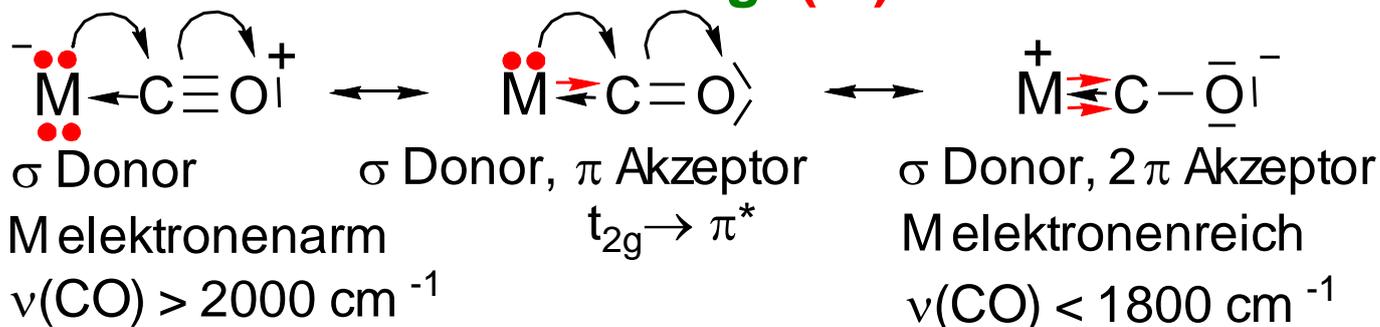
$M(\pi) \rightarrow CO(2\pi)$
 π -Akzeptor-WW
 „Rückbindung“

nimmt zu

nimmt ab

nimmt ab

Valenzstrich-Beschreibung: (W)



vgl. Serie isoelektron. 18 VE Komplexe / $\nu(C-O)$ (cm^{-1})

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ 2090

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 2000

$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 1860

$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ 1748

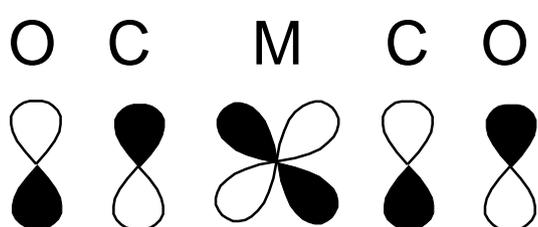
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 2060

$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 1890

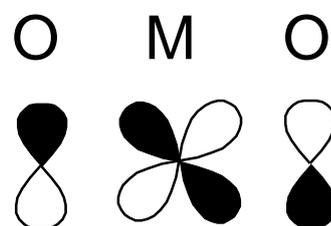
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 1790

Trends: Zu den späten ÜM hin werden die d-Elektronen zunehmend stärker an den Kern gebunden (abnehmende Abschirmung der Kernladung + Atomradien!). Infolge dessen sinkt zunehmend auch die Fähigkeit der späten ÜM zur π -Rückbdg. (insb. Cu und Zn Gruppe).

Gemieden werden trans-Bindungssituationen, in denen Ligandorbitale von π -Symmetrie in ihrer π -WW. mit demselben Metall-d-Orbital (t_{2g}) konkurrieren: **(W)**



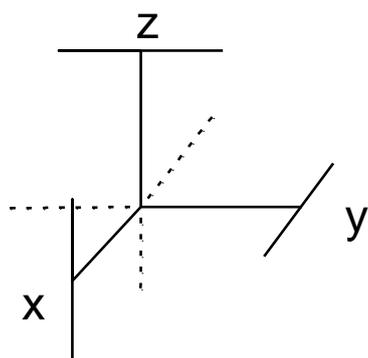
trans π -Acceptorliganden



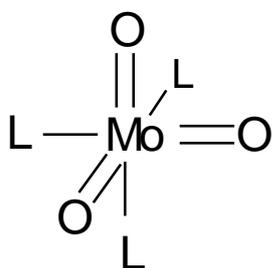
trans π -Donorliganden

Konsequenz:

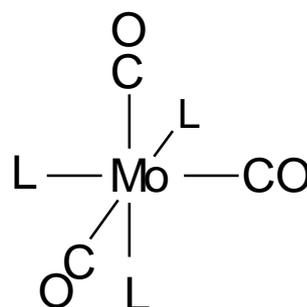
In $L_3Mo(CO)_3$ und $L_3Mo(O)_3$ nehmen die drei π -Akzeptor bzw. π -Donorliganden die faciale Anordnung ein:



Orientierung
Ligand π^* Orb.



fac- $Mo(O)_3L_3$
18VE d^0

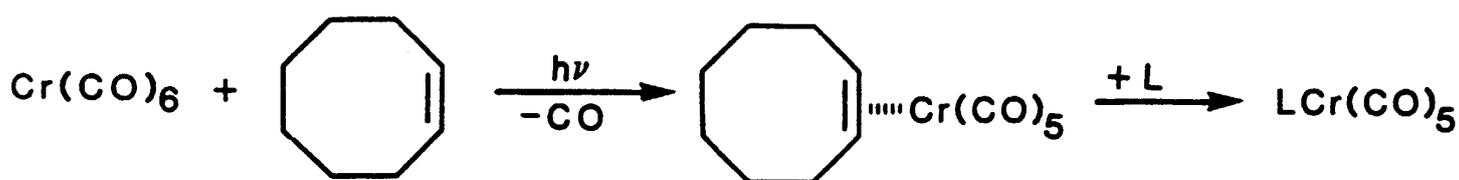
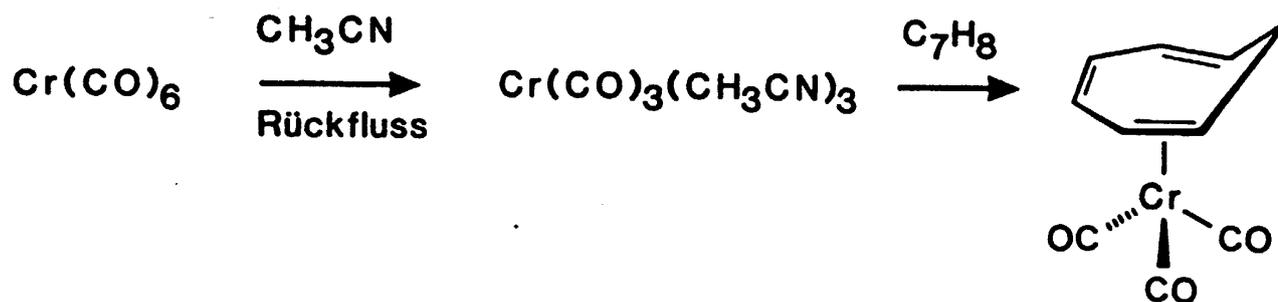


fac- $Mo(CO)_3L_3$
18VE d^6

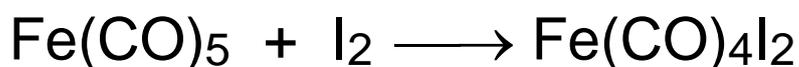
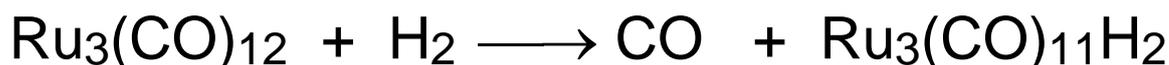
$L = NR_3$: Null π -Bindungsanteil \rightarrow trans-ständiger O / CO Ligand höherer π -Bindungsanteil \rightarrow kürzere M-O / M-C Bdg., längere C-O Bdg., niedrigere $\nu(CO)$.

Typische Reaktionen von Carbonylkomplexen:

1) **Substitution über labile Solventospezies** (thermisch oder photochemisch gebildet): z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (L = CH_2Cl_2 , THF, MeCN, Cycloocten etc.):



2) **Oxidative Decarbonylierung:** (2X ersetzen ein CO)



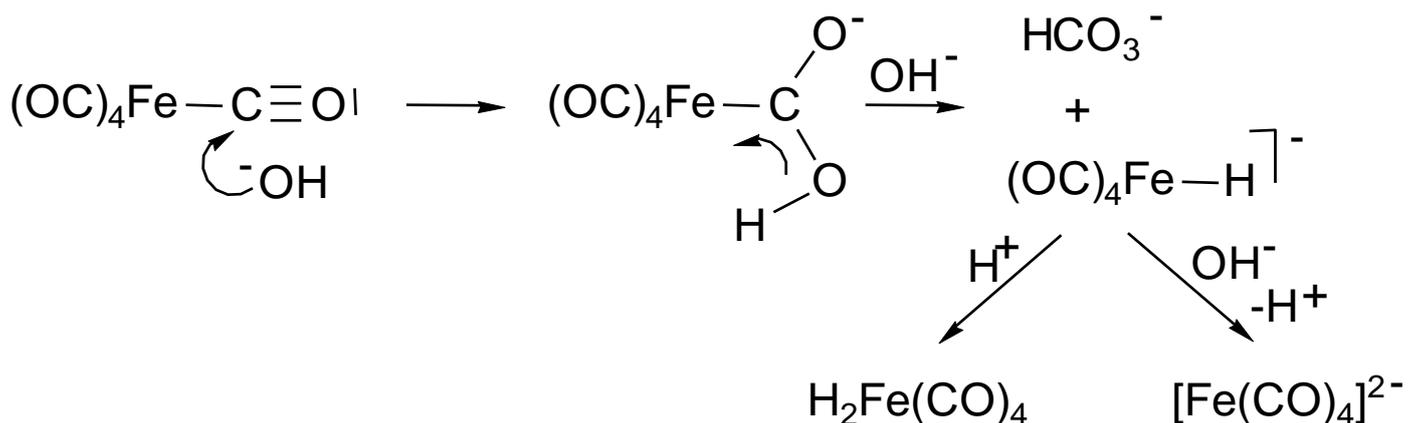
3) **Nucleophiler Angriff am Carbonyl-Kohlenstoffatom:**

Starke Basen OH^- , H^- , R^- , NR_2^- etc. greifen den Carbonylliganden am C-Atom an. Es bildet sich ein anionischer At-Komplex $[\text{M}]-\text{C}(\text{O})\text{Nu}$ (Hydroxycarbonyl-

, Formyl-, Acyl-, Carbamoyl-) der zerfallen kann (s.u. Hieber'sche Basenreaktion) oder mit Elektrophilen abgefangen werden kann (s.u. ambidenten M / O Nucleophil, Fischer-Carben-Komplex-Synthese).

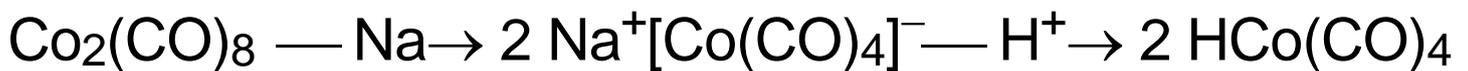
Hieber'sche Basenreaktion: (W)

Die Hieber'sche Basenreaktion mit OH^- ist der gängigste, klassische Einstieg in die Carbonylmetallat- und Carbonylmetallhydrid-Chemie. Nach dem Basenangriff folgt eine Disproportionierung unter β -H-Abstraktion:



Weitere wichtige Zugangswege zu Hydridokomplexen: (W)

- Reduktion von Carbonylen + Protonierung der Carbonylmetallate:



- Subst. v. X^- durch H^- : $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Cp}_2\text{ZrHCl}$

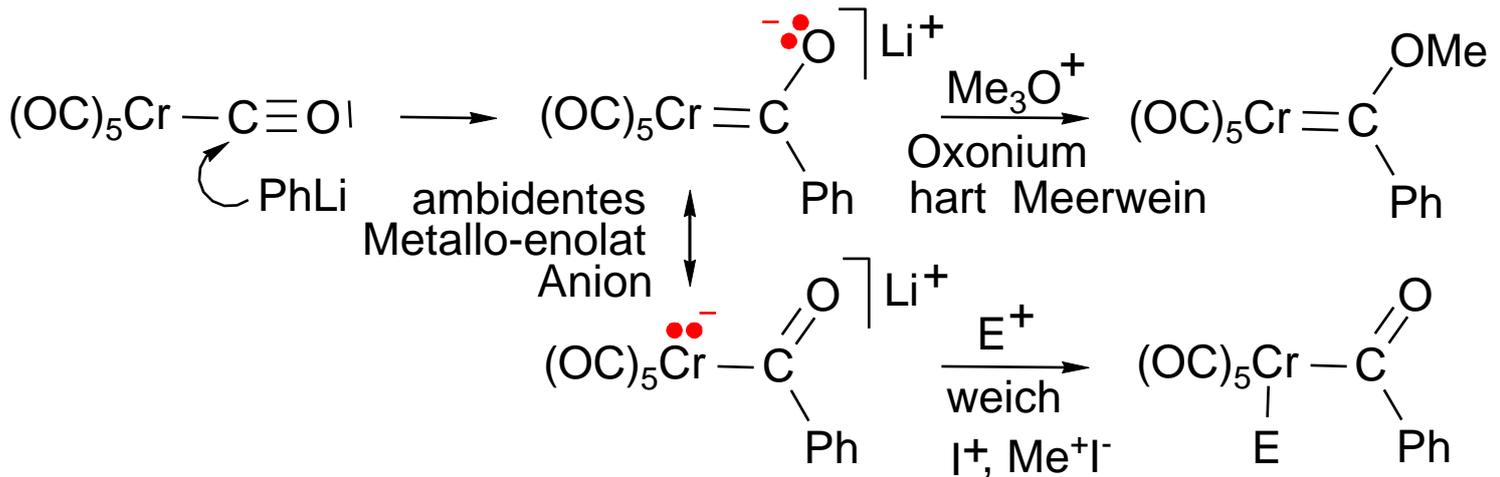
- β -H-Eliminierung an Alkylkomplexen \rightarrow Olefin + M-H

- Ox. Addition v. H_2 an 14 od. 16 VE Kompl.-Fragm.

- Spaltung von M-M durch H_2 :



Fischer-Carben-Komplex-Synthese: (W)



Chemische Verwandte von CO (W)

Thiocarbonyl-Komplexe (Seleno-, Tellurocarbonyle):

Vergleich CO vs. CS:

- freies CS instabil, Synthese: $[M(CO)_n]^{2-} + Cl_2CS$ u.a.
- CS ist der bessere π -Acceptor, vgl. Bindungslängen
- in CS-Komplexen überwiegen Grenzformen mit C=S und C-S Bindung
- in CS-Komplexen ist die π -Donor-Komponente stärker ausgeprägt als bei CO
- CS bevorzugt vor CO die μ -Brückenposition zwischen zwei Metallzentren

Isonitril-Komplexe:

Vergleich CO vs. CNR:

- freies CNR reaktiver als CO, vgl. Dipolmoment
 $PhNC^{\delta-}$ 3.44 vs. $OC^{\delta-}$ 0.1 Debye.

- CNR ist der bessere σ -Donor und schlechtere π -Akzeptor, wobei der Rest R entscheidenden Einfluss hat. Daher führt die Substitution von CO durch CNR i.a. zu einer Zunahme der Elektronendichte am Metallzentrum. Konsequenz: bessere Stabilisierung höherer Oxidationsstufen, schlechtere Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen
- **Kationische 16 / 18 VE Isonitrilkomplexe ohne stabile Carbonylanaloga:**

$[M(CNR)_4]^{2+}$	(M = Ni, Pd, Pt),
$[M(CNR)_4]^+$	(M = Cu, Ag, Au),
$[M(CNR)_7]^{2+}$	(M = Cr, Mo, W),
$[Fe(CNR)_6]^{2+}$, $[M_2(CNR)_{10}]^{2+}$	(M = Ru, Os)
- **Anionische (höhergeladene) 18 VE Carbonylkomplexe ohne Isonitrilanaloga:**

$[M(CO)_6]^{2-}$, $[M(CO)_5]^{4-}$	(M = Ti, Zr, Hf)
$([M(CO)_6]^-)$, $[M(CO)_5]^{3-}$	(M = V, Nb, Ta)
$[M(CO)_5]^{2-}$, $[M(CO)_4]^{4-}$	(M = Cr, Mo, W)
$([M(CO)_5]^-)$, $[M(CO)_4]^{3-}$	(M = Mn, Tc, Re)
$[M(CO)_4]^{2-}$	(M = Fe, Ru, Os)
$([M(CO)_4]^-)$, $[M(CO)_3]^{3-}$	(M = Co, Rh, Ir)
- CO geht bevorzugt vor CNR in die Brückenposition

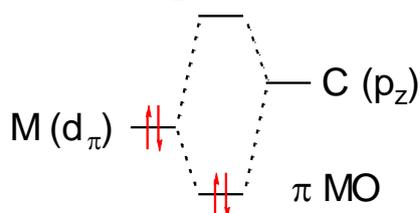
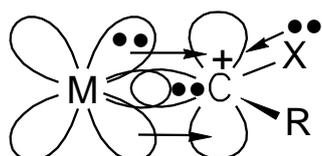
6.2 Carben- bzw. Alkyliden-Komplexe (W)

Formale Unterscheidung der beiden Extremfälle der π -Elektronendichte-Verteilung, Übergang fließend:

Fischer-Carben (M-substituiertes Carbeniumion)

Schrock-Alkyliden (M-substituiertes Carbanion)

Singulett-Carben CHX ($\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}, \text{NR}_2$) + Metall- π -Base



Fischer-Carben-Komplex:

besetzte Metall-d-Orbitale
+ besetzte X Orbitale

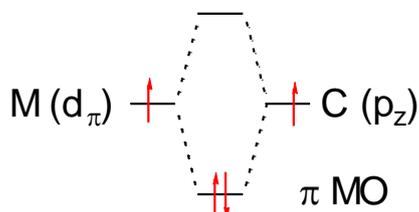
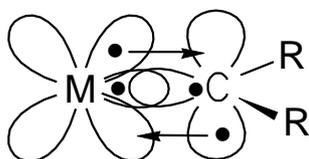
stabilisieren Carbeniumion

M niedrige formale Ox.stufe ($d^6 - d^{10}$)
d-elektronenreiche, späte ÜM
 π -Akzeptor-Coliganden am M

HOMO besitzt Metallcharakter M
Metall wird von E^+ angegriffen

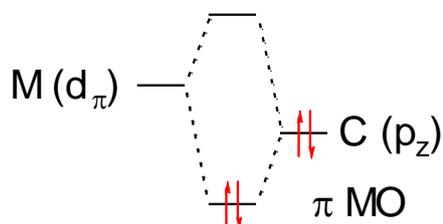
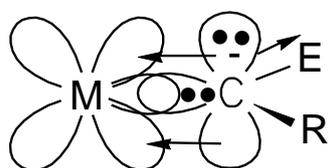
LUMO besitzt Ligandcharakter
C wird von Nu angegriffen

Triplett-Carben CR_2 + Triplett-M-Diradikal



M mittlere formale Ox.stufe
M=C unpolar

Carbodianion $[\text{C}(\text{E})\text{R}]^{2-}$ + Metall- π -Säure M^{2+}



M hohe formale Ox.stufe ($d^0 - d^2$)
d-elektronarme, frühe ÜM
 π -Donator-Coliganden am M

HOMO besitzt Ligandcharakter C
Ligand wird von E^+ angegriffen

LUMO besitzt Metallcharakter
Metall wird von Nu angegriffen

Schrock-Alkyliden-Komplex:

leere Metall-d-Orbitale
+ leere E Orbitale

$\text{E} = -\text{CR}_3, -\text{SiR}_3, -\text{PR}_3^+$

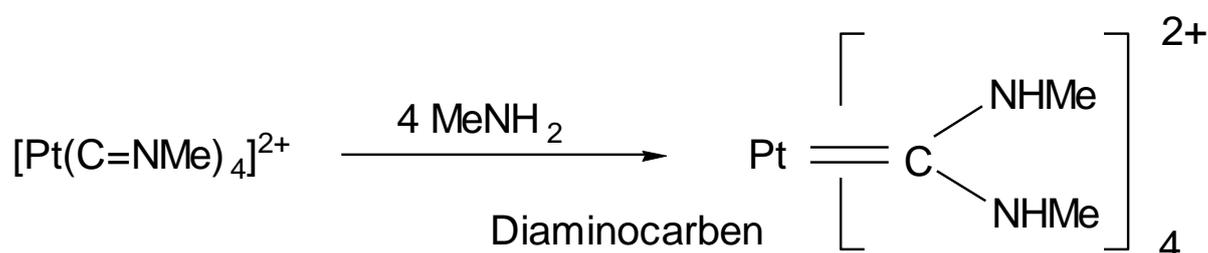
stabilisieren Carbanion

Synthese von Fischer-Carben-Komplexen:

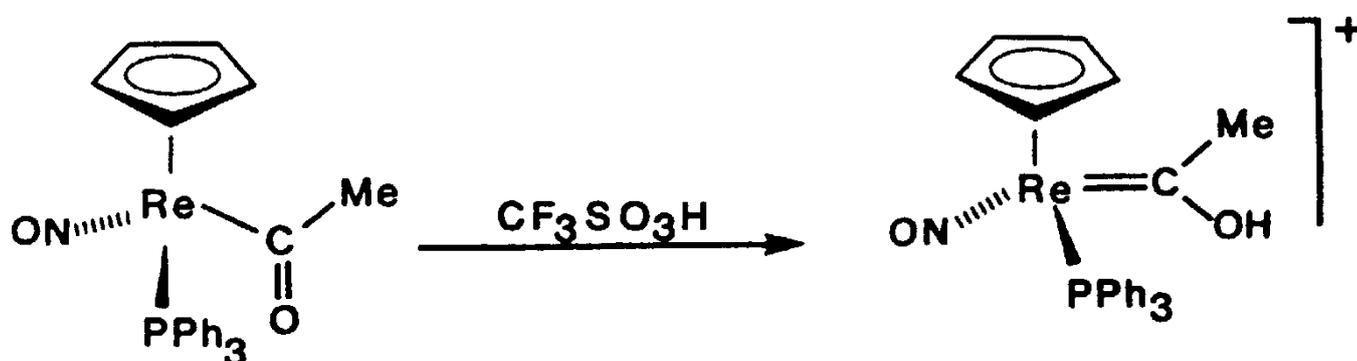
- Nucleophiler Angriff am Carbonyl C -

Addition von RLi + Elektrophil an CO bzw. CNR Ligand (siehe oben, klassische Synthese)

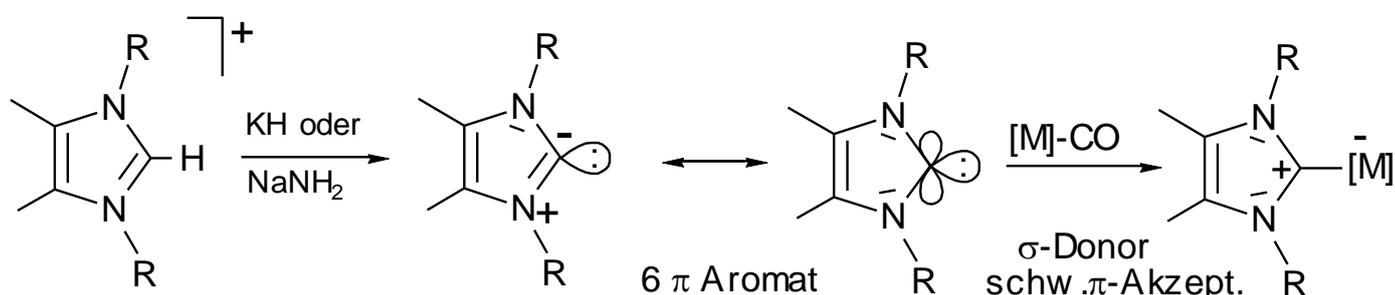
Addition von H-OR oder H-NR₂ an CO bzw. CNR Ligand (bevorzugt in kation. Spezies):



Protonierung / Alkylierung von neutralen Acyl-Komplexen:



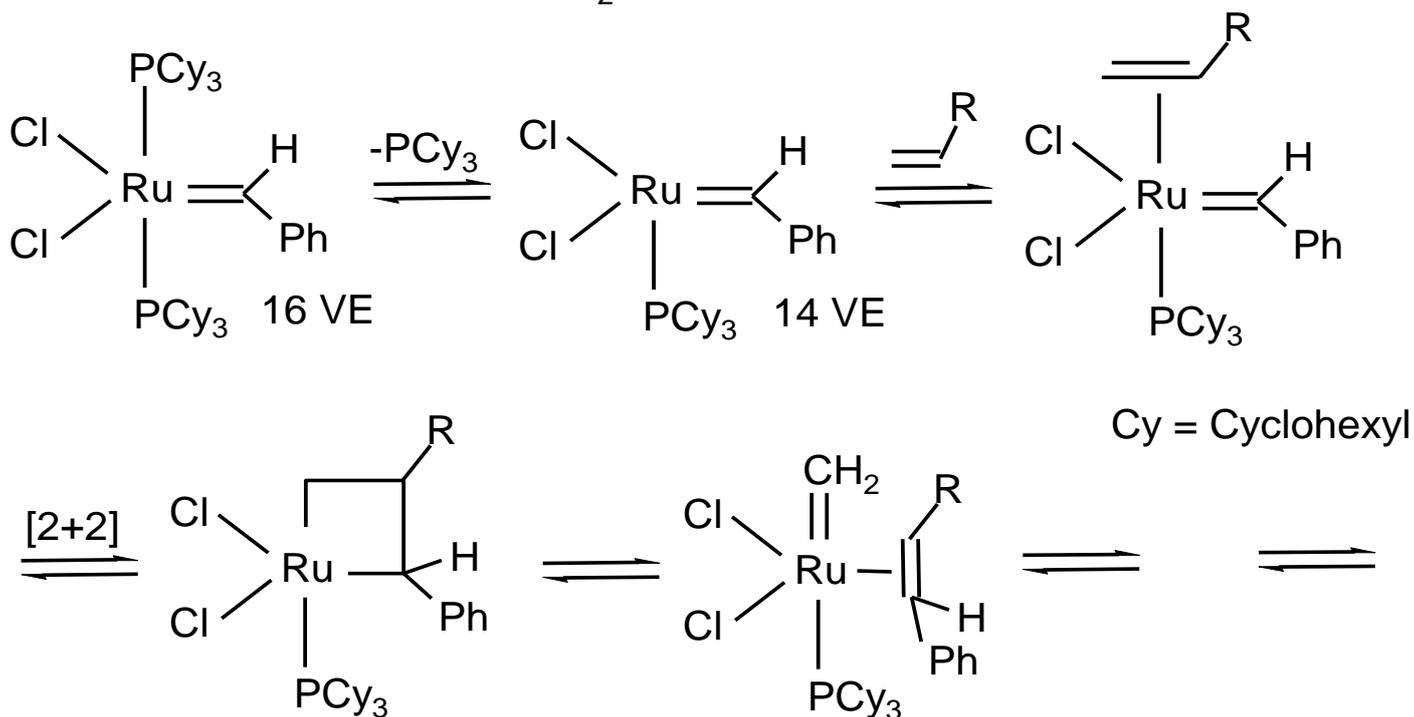
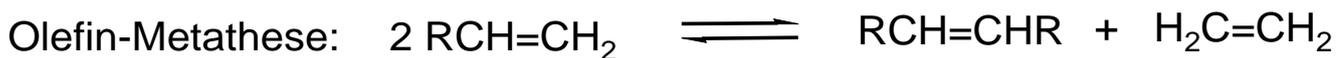
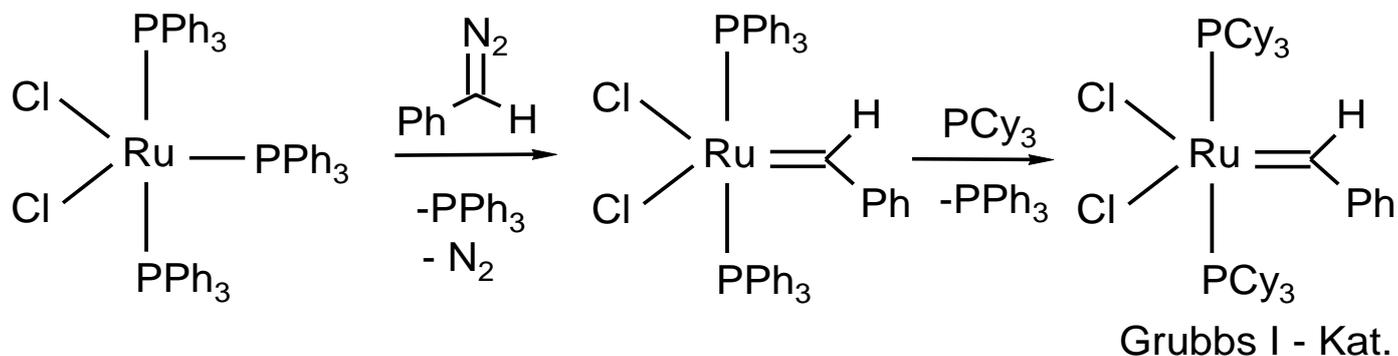
Über isolierte, nucleophile Arduengo-Carbene, , gebildet durch Deprotonierung von Imidazolium-Salzen:



Grubbs-Katalysator für die Olefin-Metathese (W)

Vorteil: toleriert funktionelle Gruppen, nur mäßig wasser- und sauerstoffempfindlich

Carben-Übertragung aus Diazoalkan



Schrock-Katalysator für die Olefin-Metathese (W)

Alkyliden über α -H-Eliminierung an einem

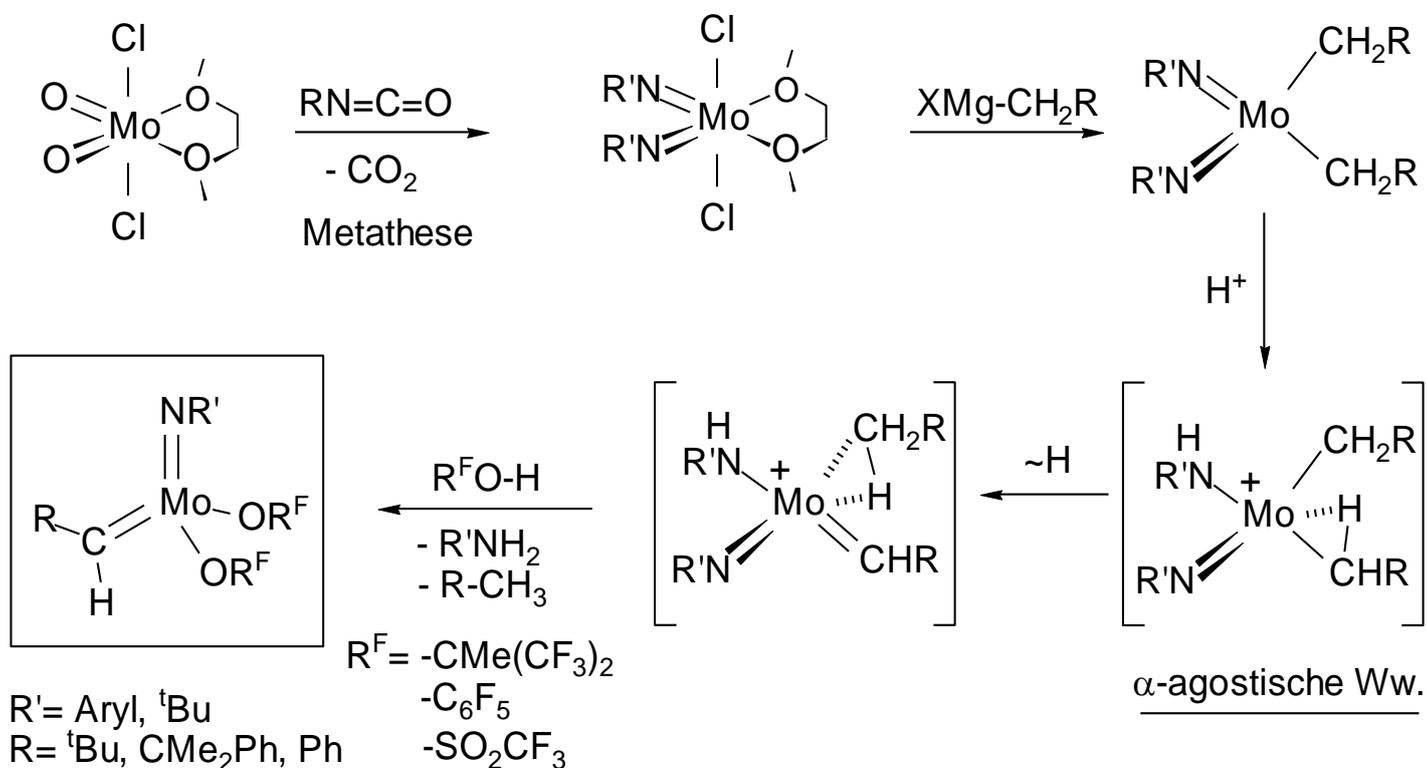
höherwertigen Dialkylkomplex ohne β -H Atome

R = Neopentyl $-\text{CH}_2\text{CMe}_3$, Neophyll $-\text{CH}_2\text{CPhMe}_2$,

Benzyl $-\text{CH}_2\text{Ph}$

Vorteil: billiges Metall, weitgehend tolerant gegenüber funktionellen Gruppen des Olefins;

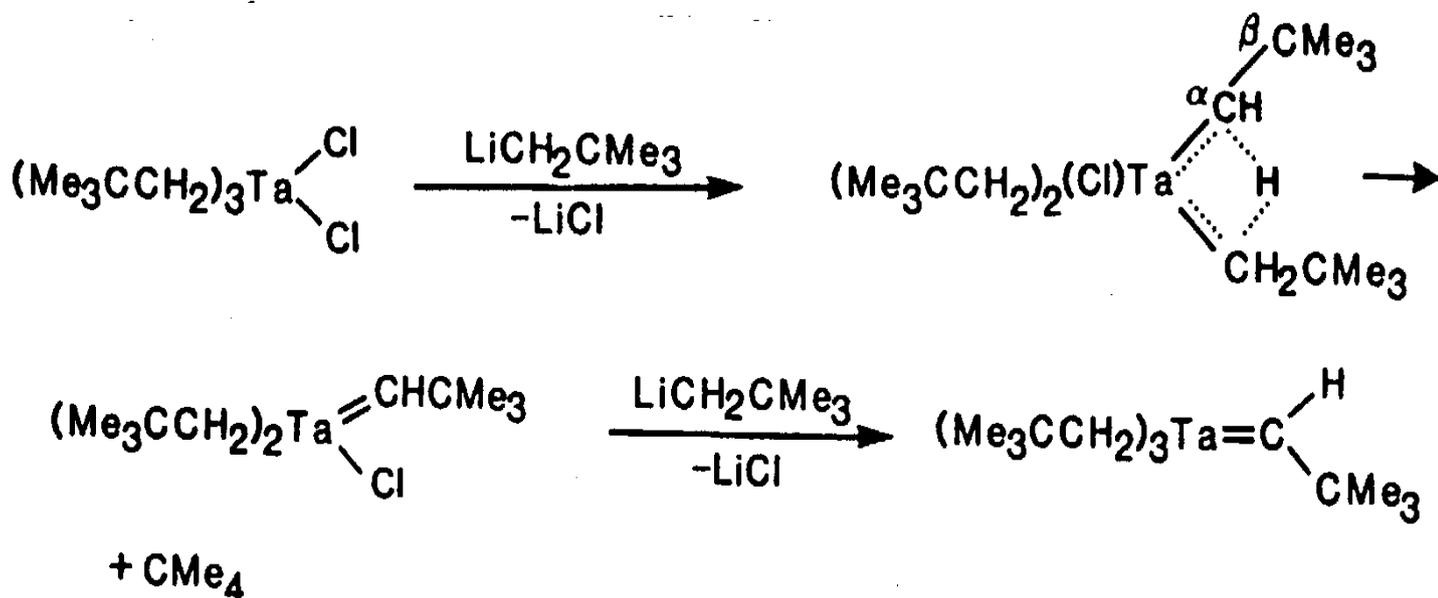
Nachteil: hydrolyseempfindlich



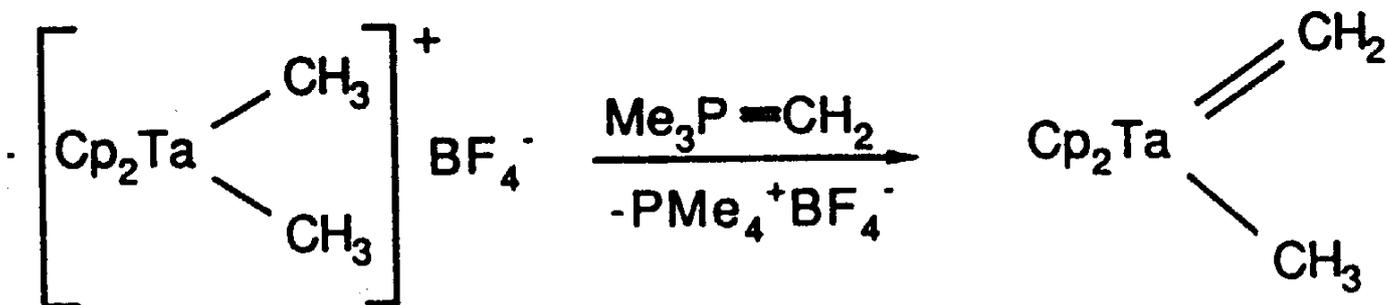
Weitere Synthesen für Alkyliden-Komplexe: (W)

Über α -H Abstraktion durch benachbartes Alkyl:

Entdeckung bei schrittweiser Alkylierung von TaCl_5 durch Neopentyllithium (Schrock)

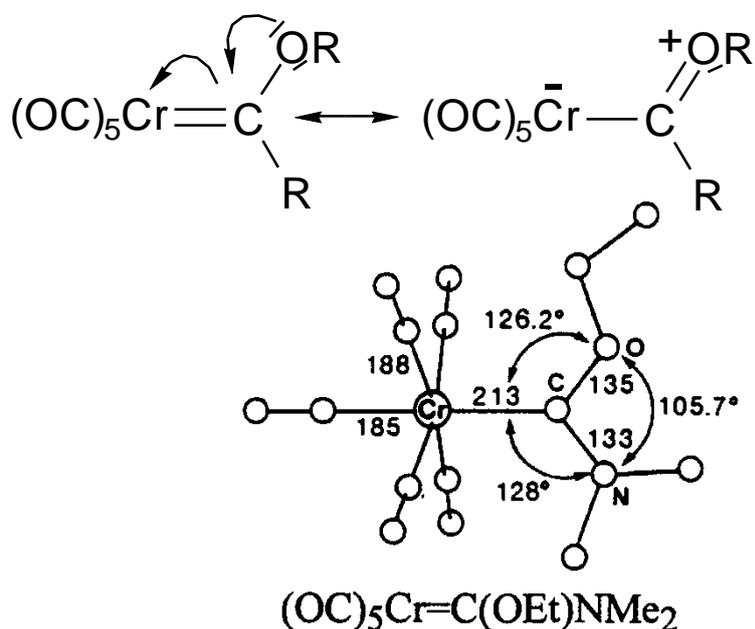
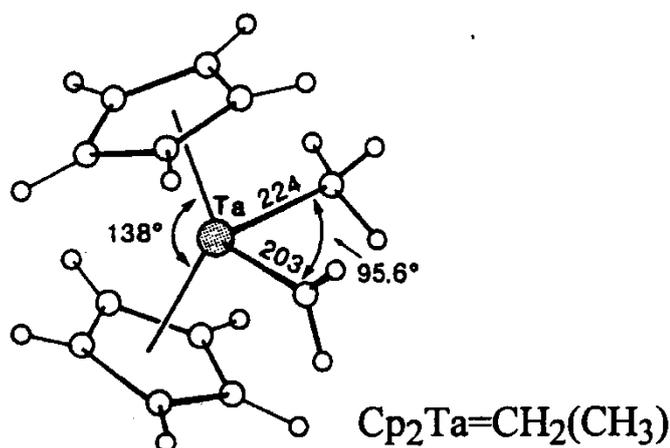


Über α -H Abstraktion durch externe Base:

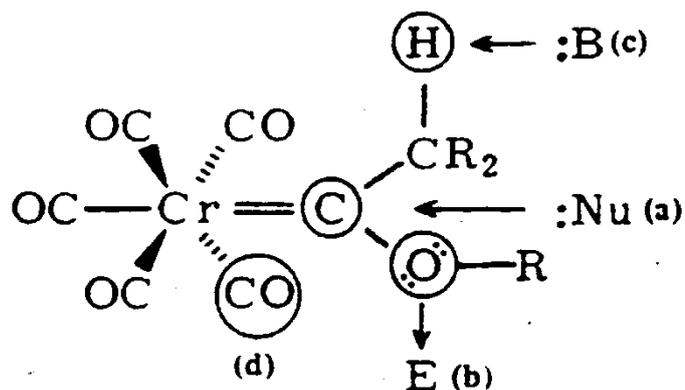


isoelektron. zu Cp_2ZrMe_2

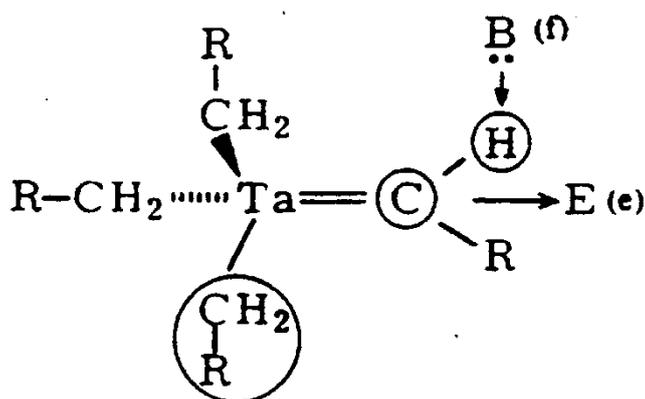
Strukturelle Aspekte



Reaktivität von Fischer Carben versus Schrock Alkyiden Spezies (W)

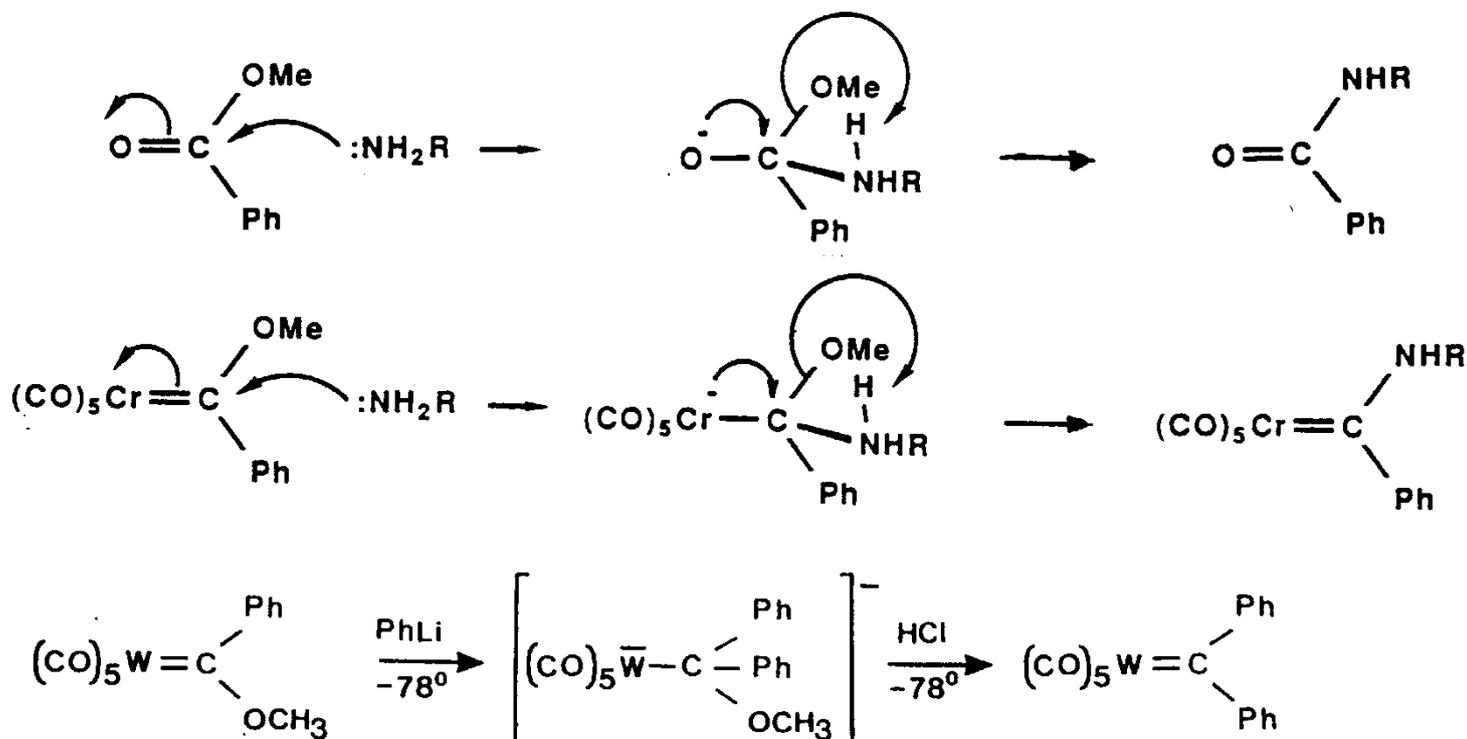


Fischer-Carben-Komplex



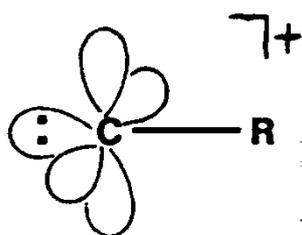
Schrock-Alkyiden-Komplex

Beispielhafter Vergleich einer Transformation für ein tetraedrisches Zwischenprodukt:

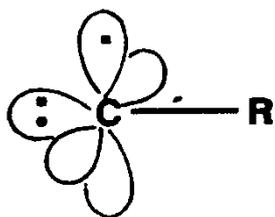


6.3 Carbin- bzw. Alkylidin-Komplexe (W)

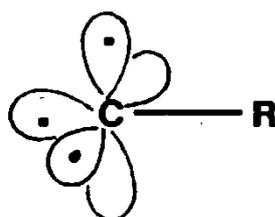
Bindungsverhältnisse, Trends in der Stabilisierung ähnlich wie bei Carben- / Alkyliden-Kompl.:



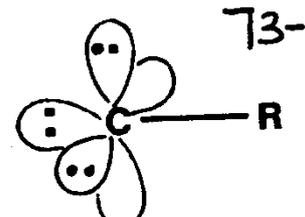
M el.reich
Carbin als π-
Acceptor [RC]⁺



M≡C weitgehend
unpolar, Carbin als
Radikal / Triradikal



M el.arm
Alkylidin als π-
Donator [RC]³⁻

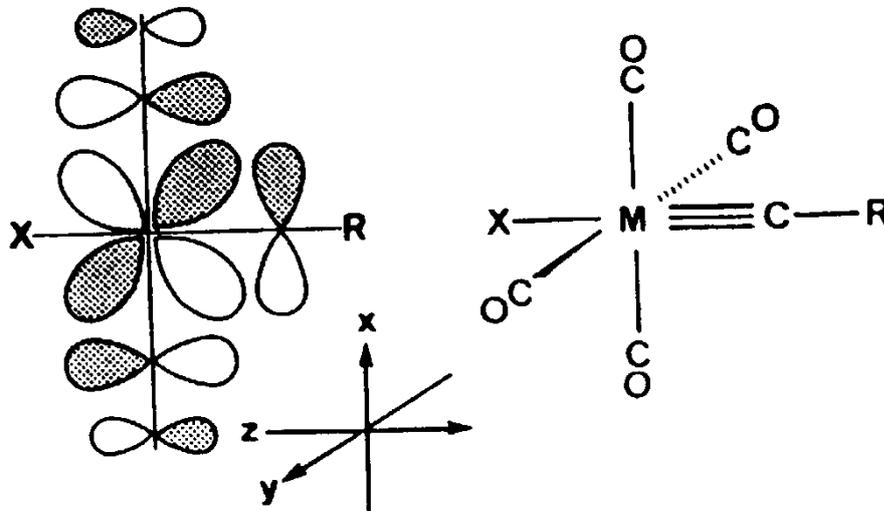
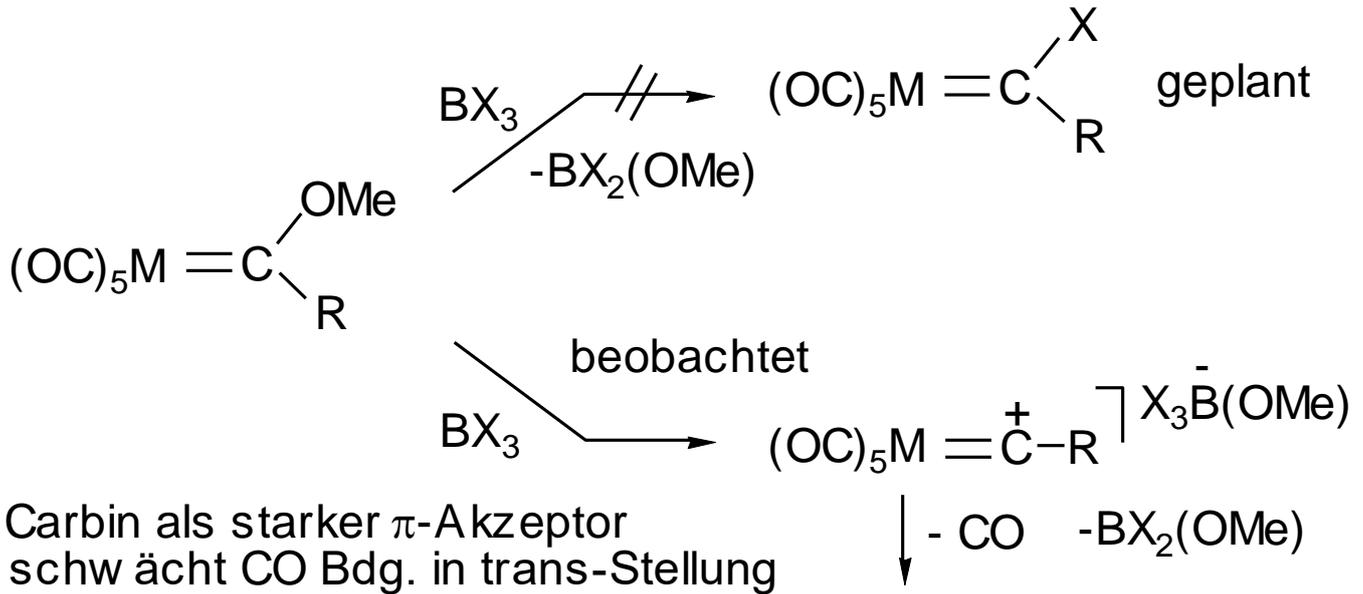


Klassische Fischer-Carbin-Synthese: (W)

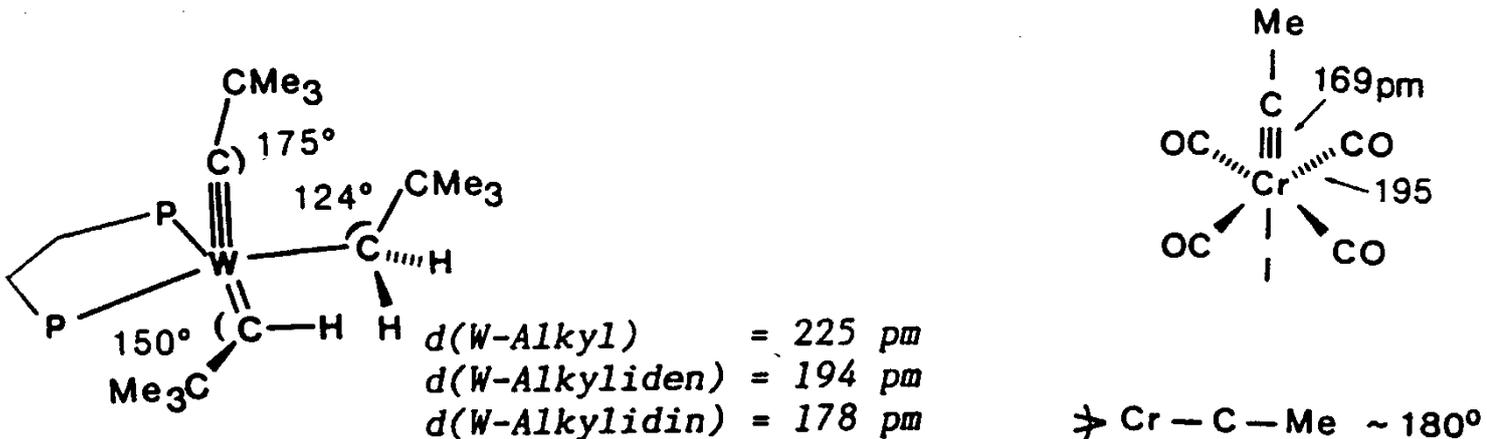
M = Cr, Mo, W

X = Cl, Br, I

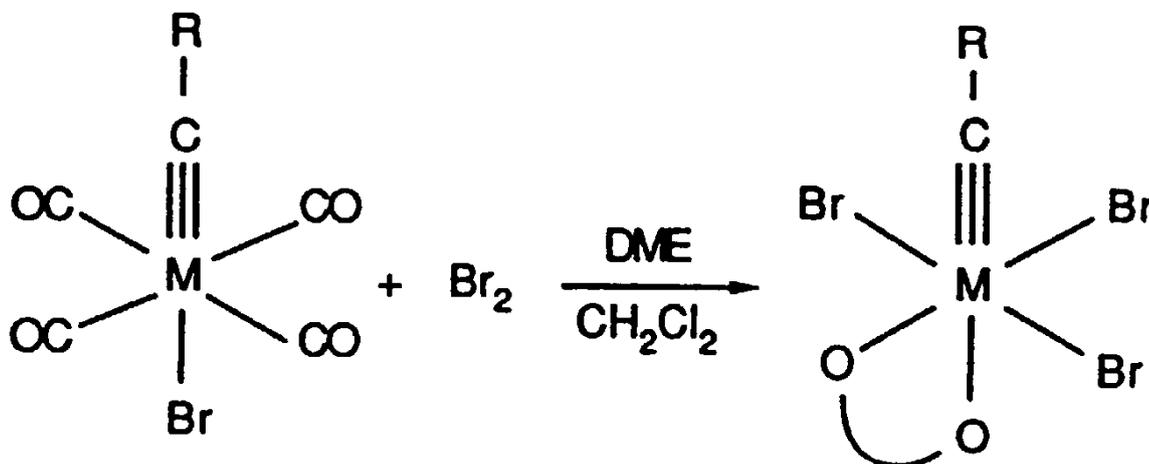
R = Alkyl, Aryl



Struktur- und Bindungsverhältnisse:



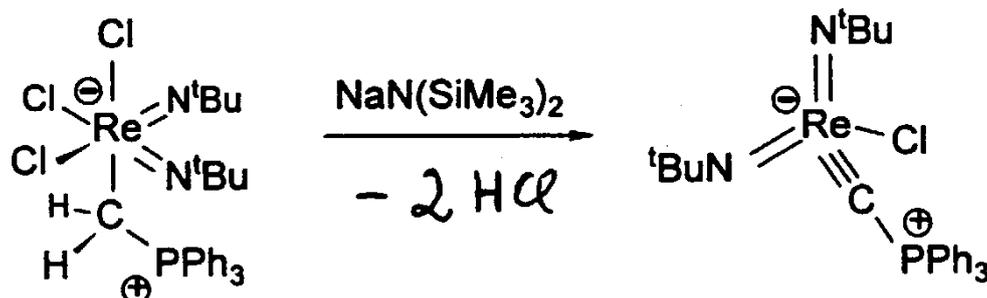
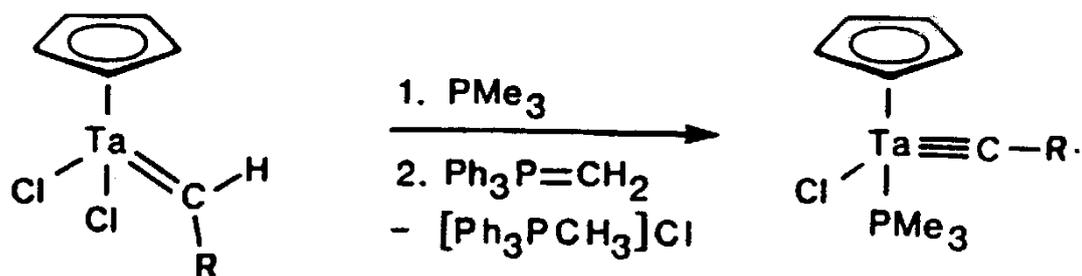
Auch der Übergang von Carbin zu Alkylidin ist fließend:
 CR^+ und Br^- an W^0 CR^{3-} und $3 Br^-$ an W^{+6}
 (CR^+ und Br als Oxidans !)



$M = Mo, W$;  = dimethoxyethane

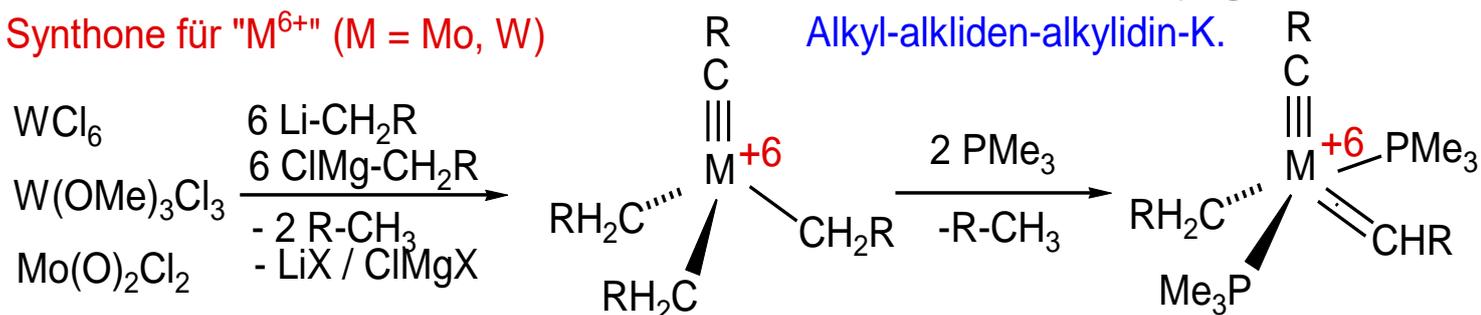
Alkylidin-Komplexsynthese über α -H-Abstraktion an Alkylidenkomplexen (bzw. zweifache α -H-Abstraktion an Alkyl- / alkylartigen Komplexen)

a) durch externe Base:



b) intramolekular durch benachbarte Neopentylgruppe

Synthese für "M⁶⁺" (M = Mo, W)



3 x alpha-H-Eliminierung! ~~M(CH₂R)₆~~ R = ^tBu, SiMe₃ kein beta-H

(W)

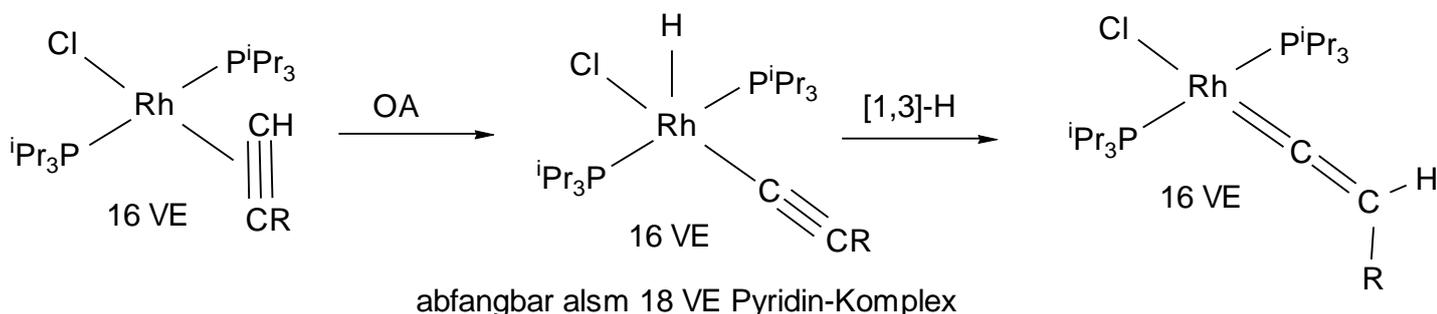
Alkylidin-Komplexsynthese über Alkin-Metathese:



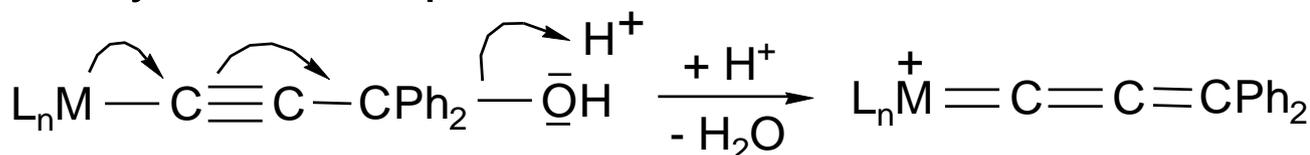
6.4 Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe

(ungesättigte Carben-Komplexe, Metallacumulene)

Vinylidenkomplexe durch metallassistierte Isomerisierung terminaler Alkine



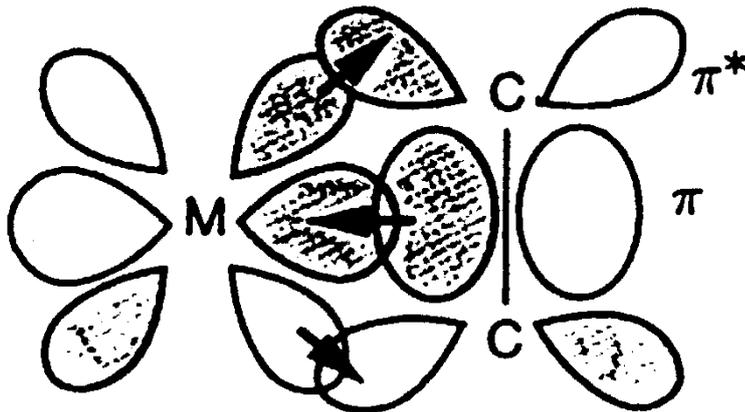
Allenyliden-Komplex:



7. Liganden mit σ, π -Bindungen zu einem organischen π -System

7.1 Olefin-Liganden (W)

Bindungsbeschreibung nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (1953):



σ -Donor-Bindung (rotationssymmetrisch): Das Olefin π -Orbital (HOMO) geht die σ -Bindung mit einem Metallorbital von σ -Symmetrie (s , p , d_{z^2}) ein.

Die Rückbindung (1 Knotenebene) erfolgt aus einem Metall-d-Orbital von π -Symmetrie (t_{2g} , $d_{x^2-y^2}$) in das π^* -Orbital des Olefins (LUMO).

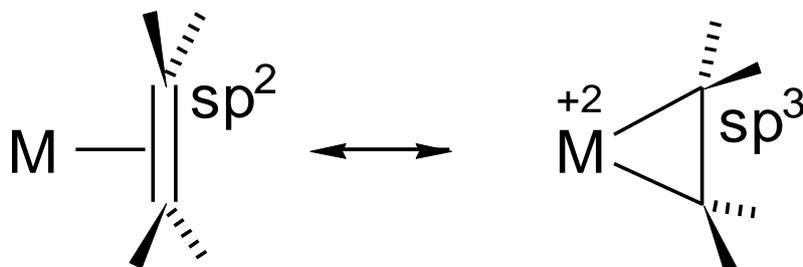
Je stärker die Rückbindung (insbesondere bei elektronenreichen Metallzentren), desto

- länger der C-C-Abstand,
- stärker geschwächt die olefinische C-C-Bindung,
- höher der sp^3 -Charakter der Olefin-C-Atome (Pyramidalisierung)
- mehr nimmt der Komplex den Charakter eines Metallacyclopropans mit formal reduziertem Olefin

$[\text{C}_2\text{H}_4]^{2-}$ und oxidiertem Metall an.

- höher die Rotationsbarriere um die M-{C-C-Zentroid} Bindungsachse

Zwei Grenzfälle der Olefin-Bindung: **(W)**

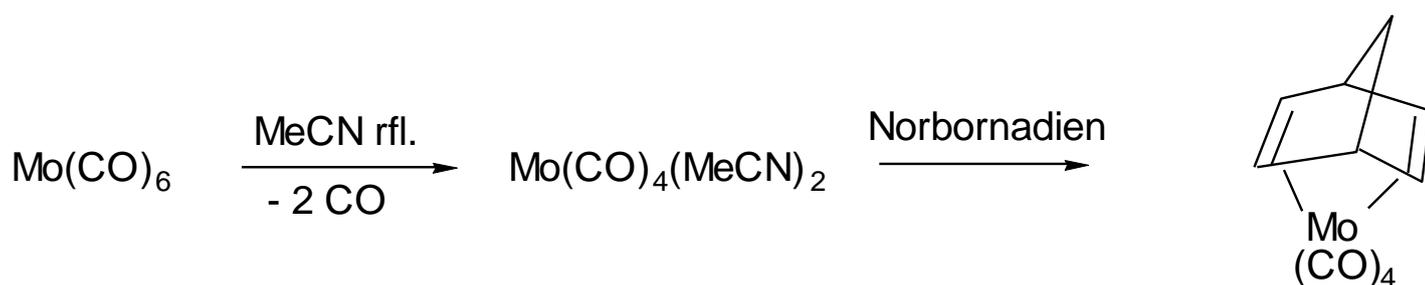


2-El-Donor an M
 σ -Bindung

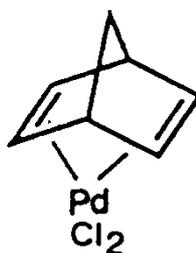
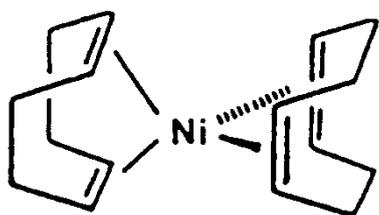
4-El-Donor $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ an M^{2+}
2 σ - od. 1 σ , 1 π -dative Bindungen

Synthese von Olefin-Komplexen:

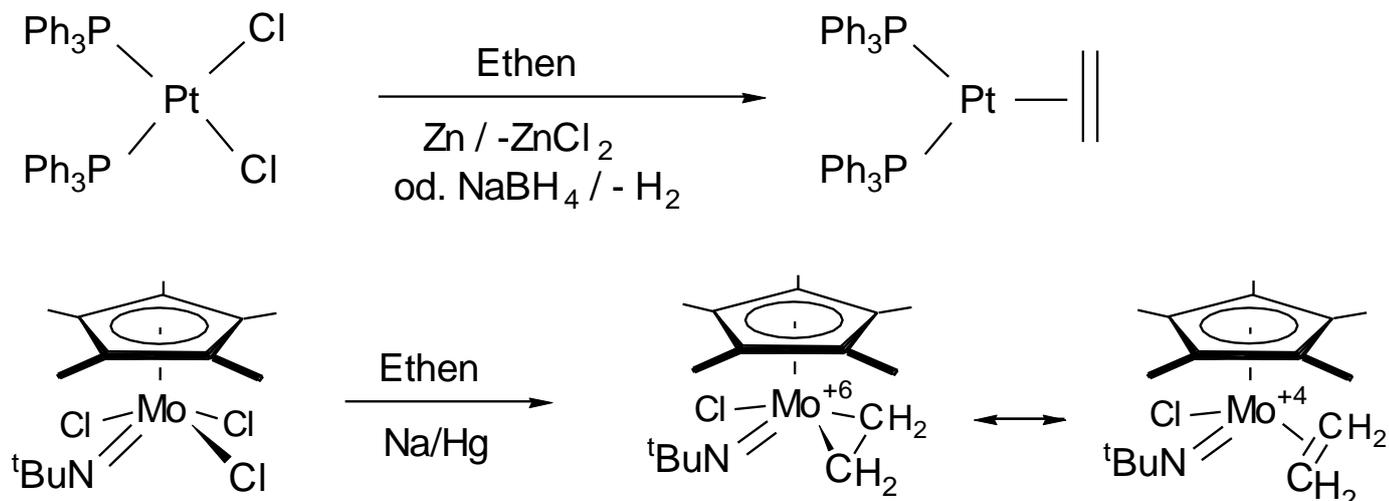
Olefin ersetzt einen anderen 2-El.-Donor / assoziative bzw. dissoziative Verdrängung



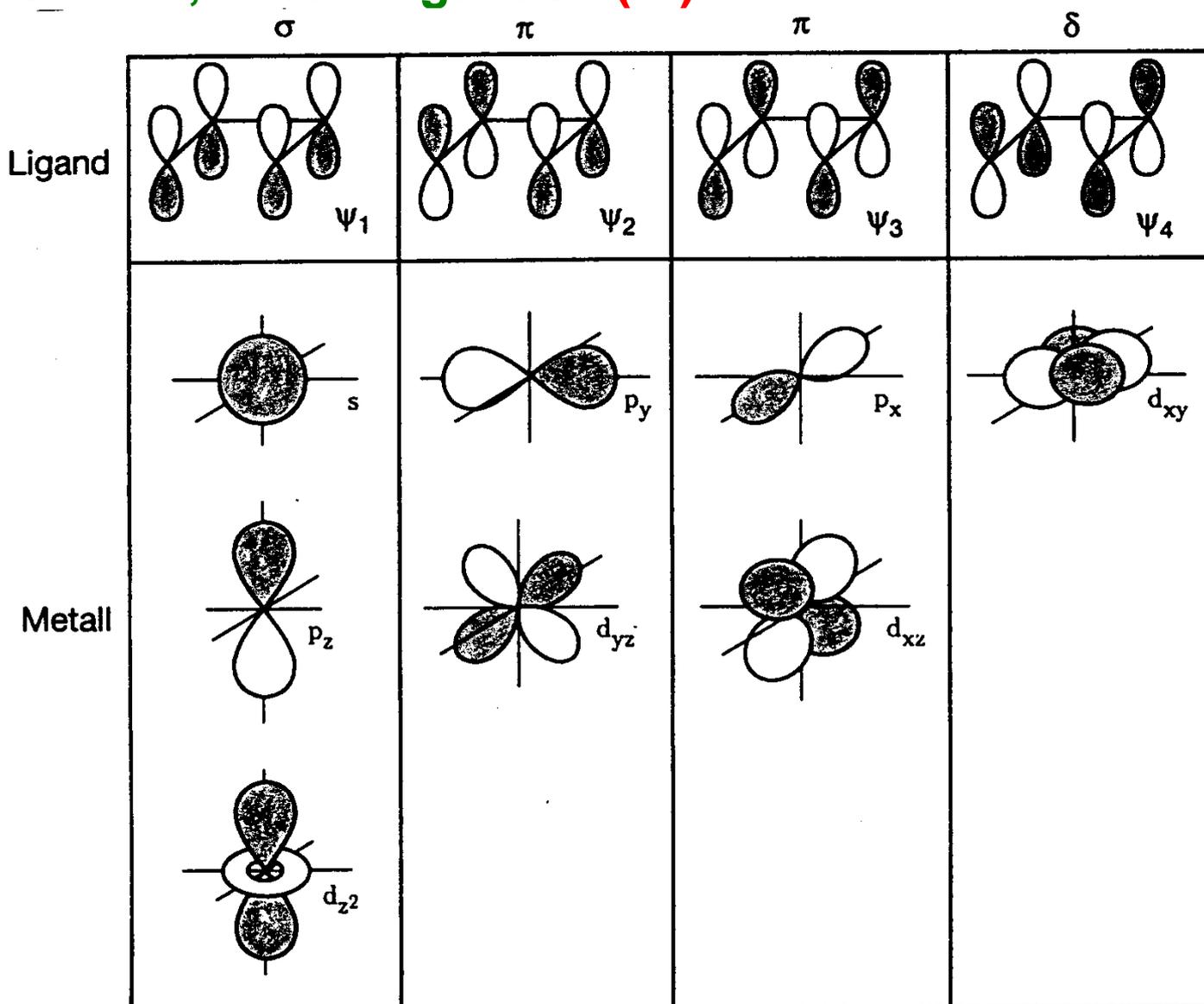
Chelat-Olefin-Liganden: NBD Norbornadien, COD Cyclooctadien



Olefin ersetzt zwei Chlorradikale / reduktive Einführung



7.2 1,3-Dien-Liganden (W)

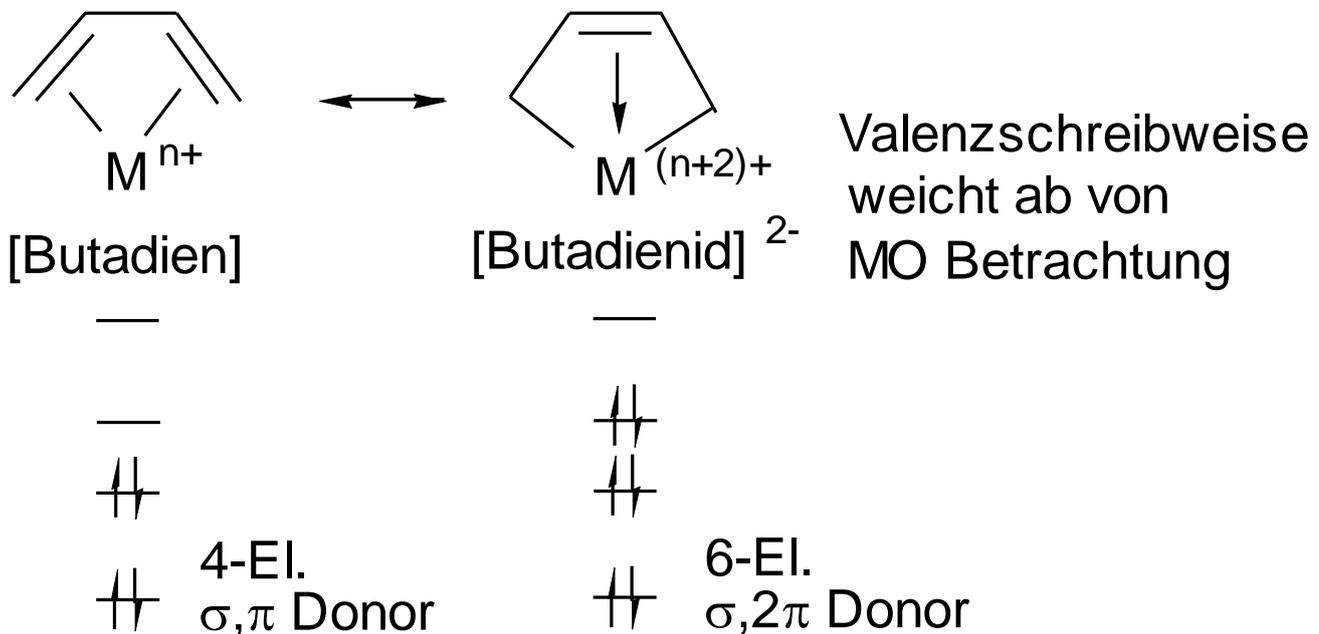


Bindungsbeschreibung: (W)

Im 1,3-Dien sind ψ_1 und ψ_2 (HOMO) besetzt, ψ_3 (π^* , LUMO) und ψ_4 unbesetzt.

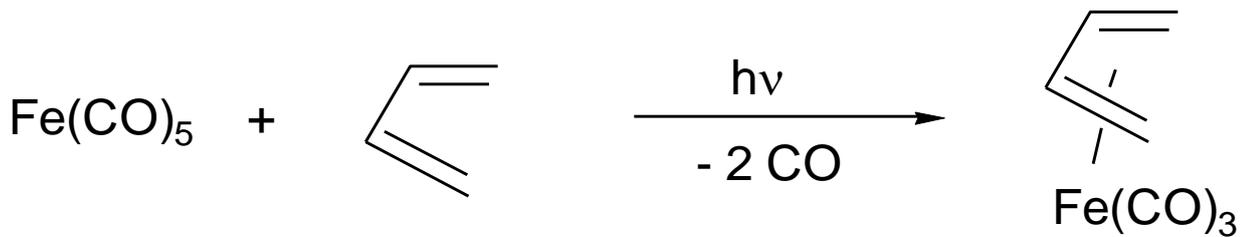
Aus Gruppenorbital-Symmetriebetrachtungen folgt, dass 1,3-Diene als Neutralliganden eine σ -Donor-, eine π -Donor-, eine π -Akzeptor- und eine schwache δ -Akzeptor-Bindung eingehen (4 Elektronen-Donor).

Der Dien-Neutralligand wird als 4-El. σ, π -Donor (+ π -Akzeptor) betrachtet. Der reduzierte Ligand (Dien)²⁻ (bei starken Rückbindungsanteilen) wird als 6-Elektronen- $\sigma, 2\pi$ -Donor gewertet.

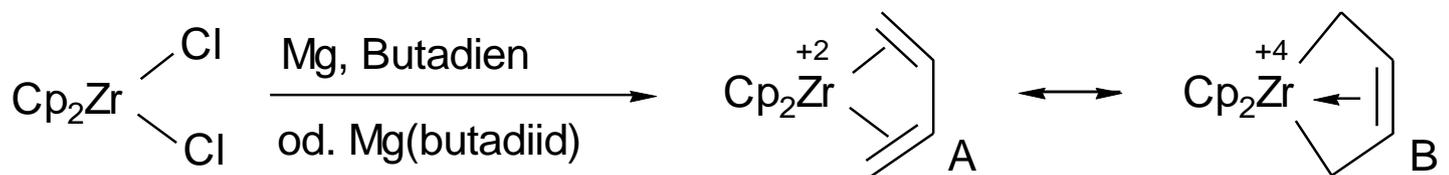


Synthese von Butadien-Komplexen:

1,3-Dien ersetzt zwei andere 2-El.-Donoren
(dissoziative Verdrängung)



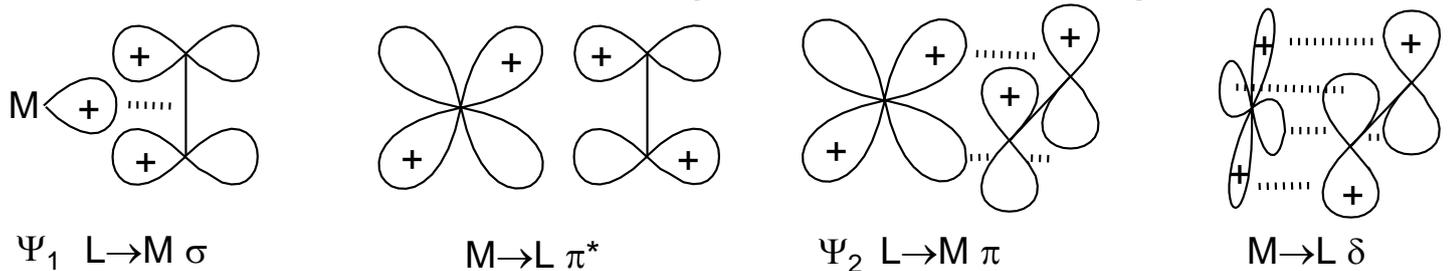
1,3-Butadien lässt sich mit Magnesium zum $\text{Mg}^{2+}(\text{butadiid})^{2-}$ reduzieren, das zwei Chloroliganden in einem Zirkonocendichlorid verdrängt.



7.3 Alkin-Liganden (W)

Bindungsbeschreibung:

Alkine sind äußerst vielseitig in ihren Bindungsmodi.



Das Alkin besitzt zwei besetzte π -Orbitale ψ_1 und ψ_2 , das eine geht eine σ -Donor-Bindung ein (Alkin als 2-El.-Neutralligand), das andere Alkin- π -Orbital ψ_2 senkrecht dazu kann ggf. eine π -Donor-Bindung eingehen, sofern leere d-Metall-Orbitale von π -

Symmetrie zur Verfügung stehen (σ, π -Alkin als 4-El.-Neutralligand).

In jedem Fall ist ein Alkin ein stark π -acider Ligand, denn das leere Alkin- π^* -Orbital empfängt Elektronendichte über eine $M \rightarrow L$ Rückbindung.

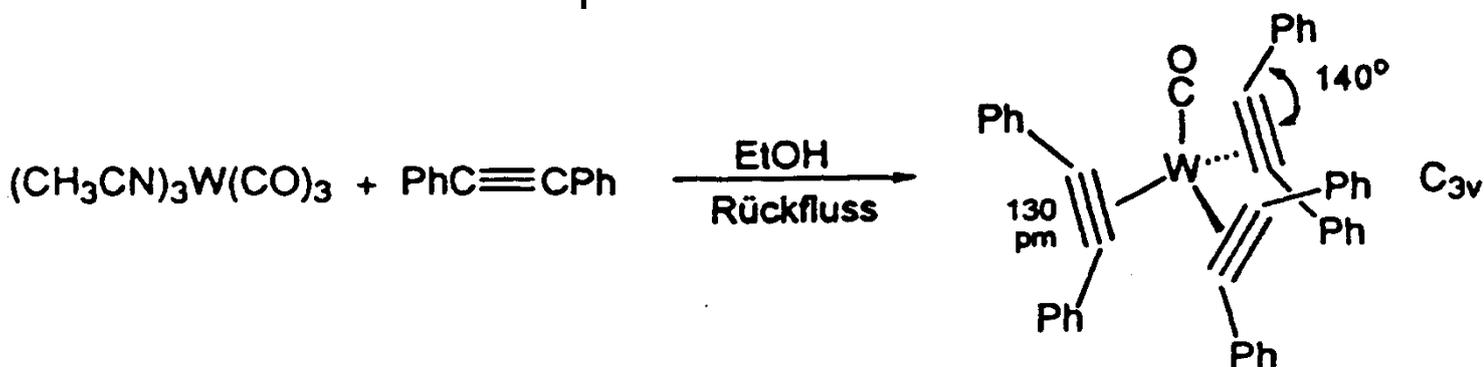
Ist diese Rückbindung extrem stark ausgeprägt, so wird das Metall formal oxidiert, das Alkin formal reduziert zu $(RCCR)^{2-}$. Letzteres Dianion kann als $\sigma, 2\pi$ -6-El.-Donor gewertet werden.

Eine schwache Rückbindung stellt die δ -Bindung dar (2-Knotenebenen).

Synthese von Alkin-Komplexen:

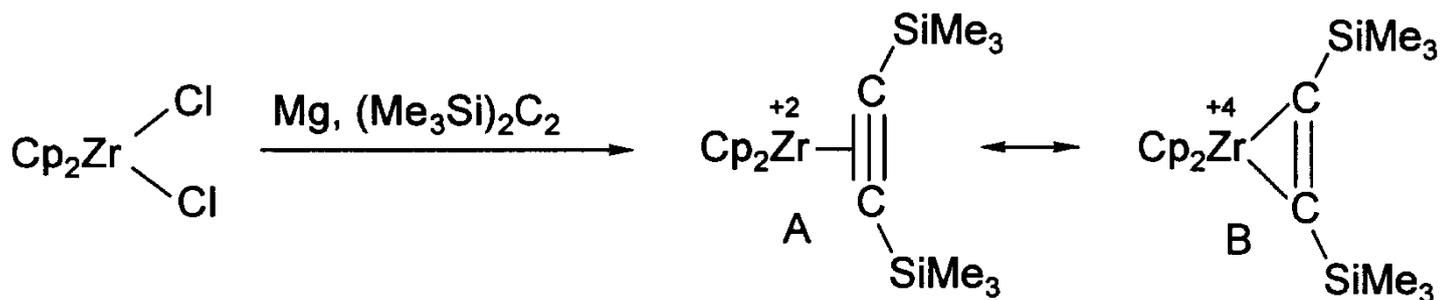
Alkin ersetzt einen 2-El.-Donor als 2-El.-Ligand oder aber zwei 2-El.-Donoren als 4-El.-Ligand.

Im folgenden 18-VE-Komplex dienen formal zwei der Alkine als 4-, eines als 2-El.-Donor, dennoch sind alle drei im Durchschnitt äquivalent:



Reduktive Einführung:

Die Metalla-Cyclopropen-Schreibweise B trägt der voll-reduzierten Form Rechnung.



7.4 Aren-Liganden (W)

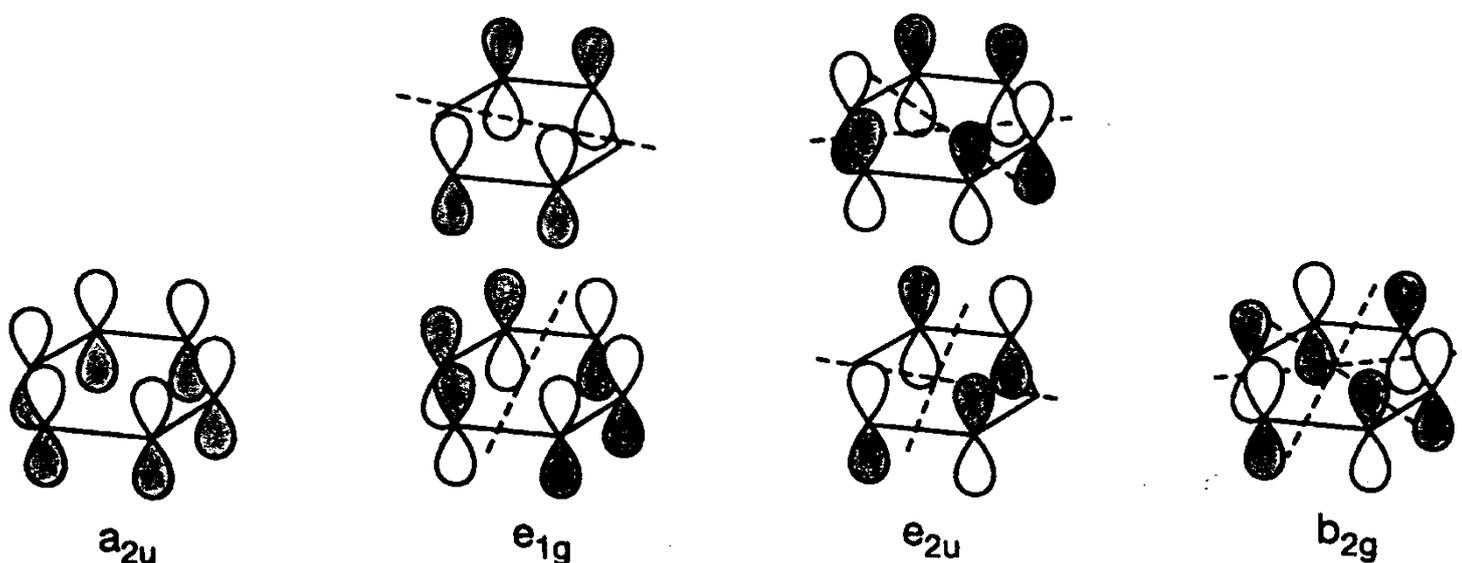
Bindungsverhältnisse:

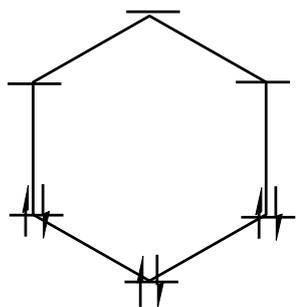
Das π -System des Benzols besitzt 6-Gruppenorbitale gebildet aus dem p-Atomorbital-Satz:

Drei von diesen Gruppenorbitalen sind besetzt:

a_{2u} - symmetrieeignet für eine σ -Donor-Bindung sowie das zweifach entartete e_{1g} (HOMO) - symmetrieeignet für zwei π -Donor-Bindungen.

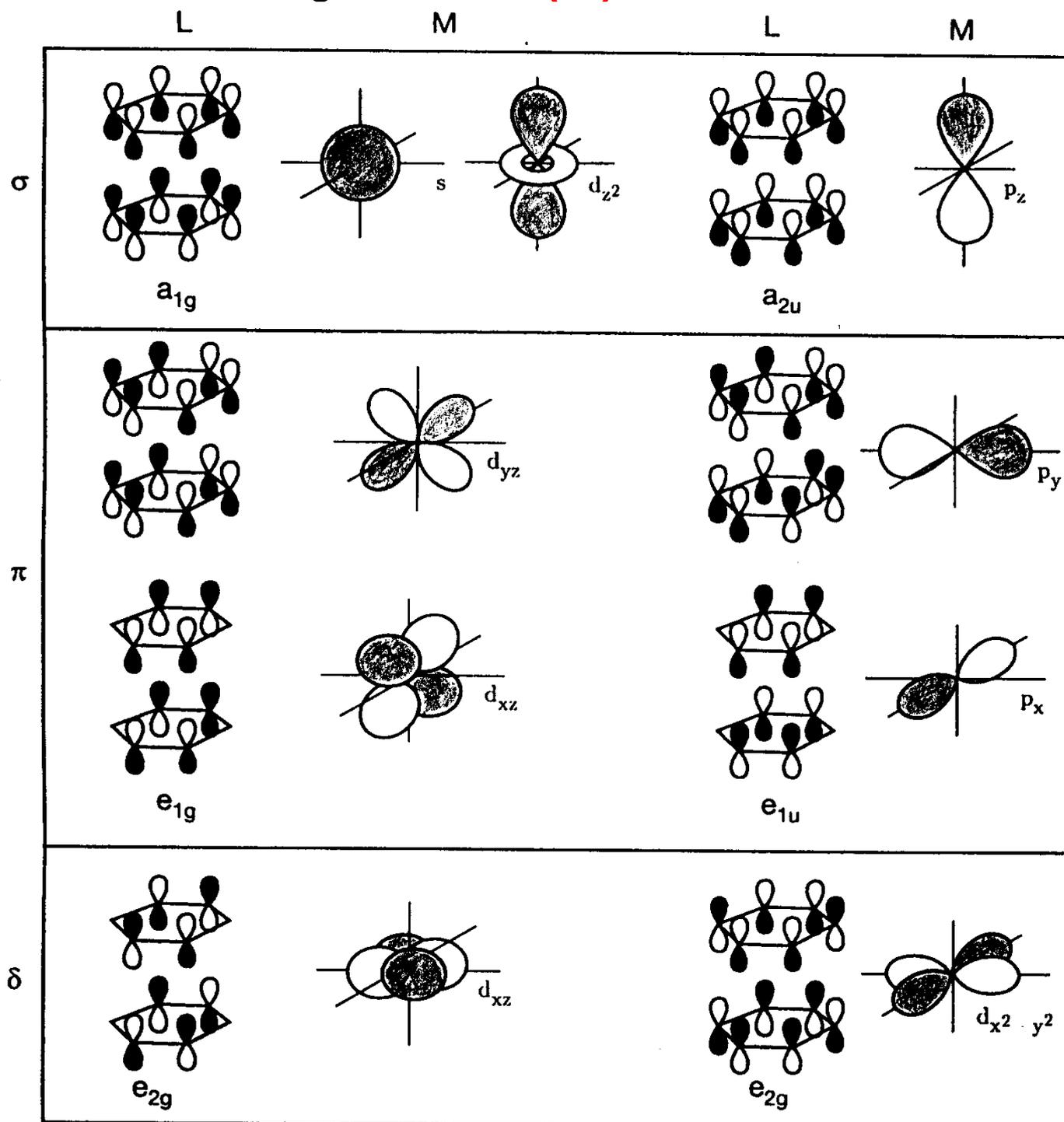
Die beiden Gruppenorbitale der Symmetrie e_{2u} sind geeignet für δ -Rückbindungen ins π^* (LUMO) des Benzols.





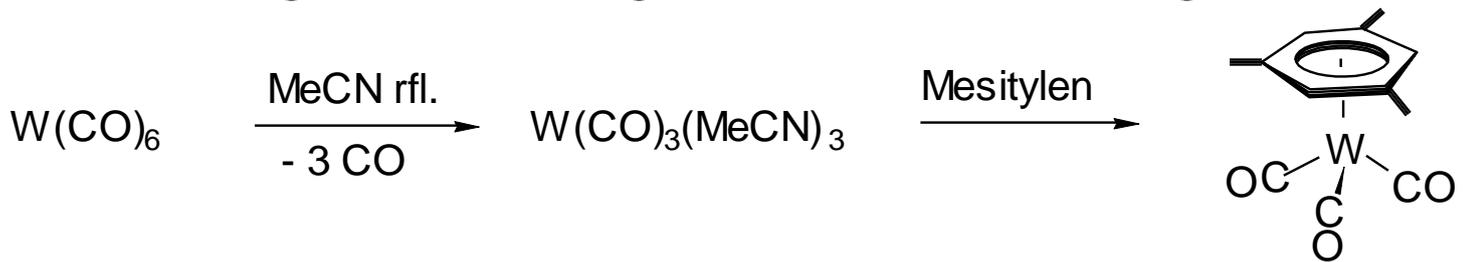
Energetische Lage der MO's von Benzol

Die Kombination von zwei Arenliganden mit Chrom zum Dibenzolchrom ergibt folgendes Orbital-Wechselwirkungsschema: **(W)**

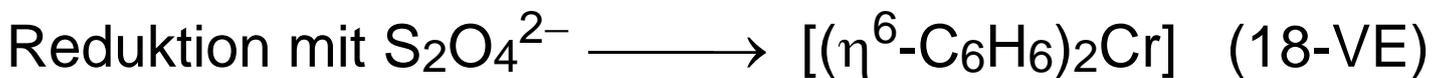
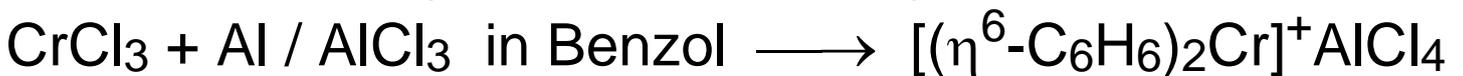


Synthese von Aren-Komplexen: (W)

Ein Aren-Ligand verdrängt drei 2-El.-Donor-Liganden



Reduktive Einführung – Klassische Synthese von Dibenzolchrom (E.O. Fischer 1955)



7.5 π-Allyl-Liganden (W)

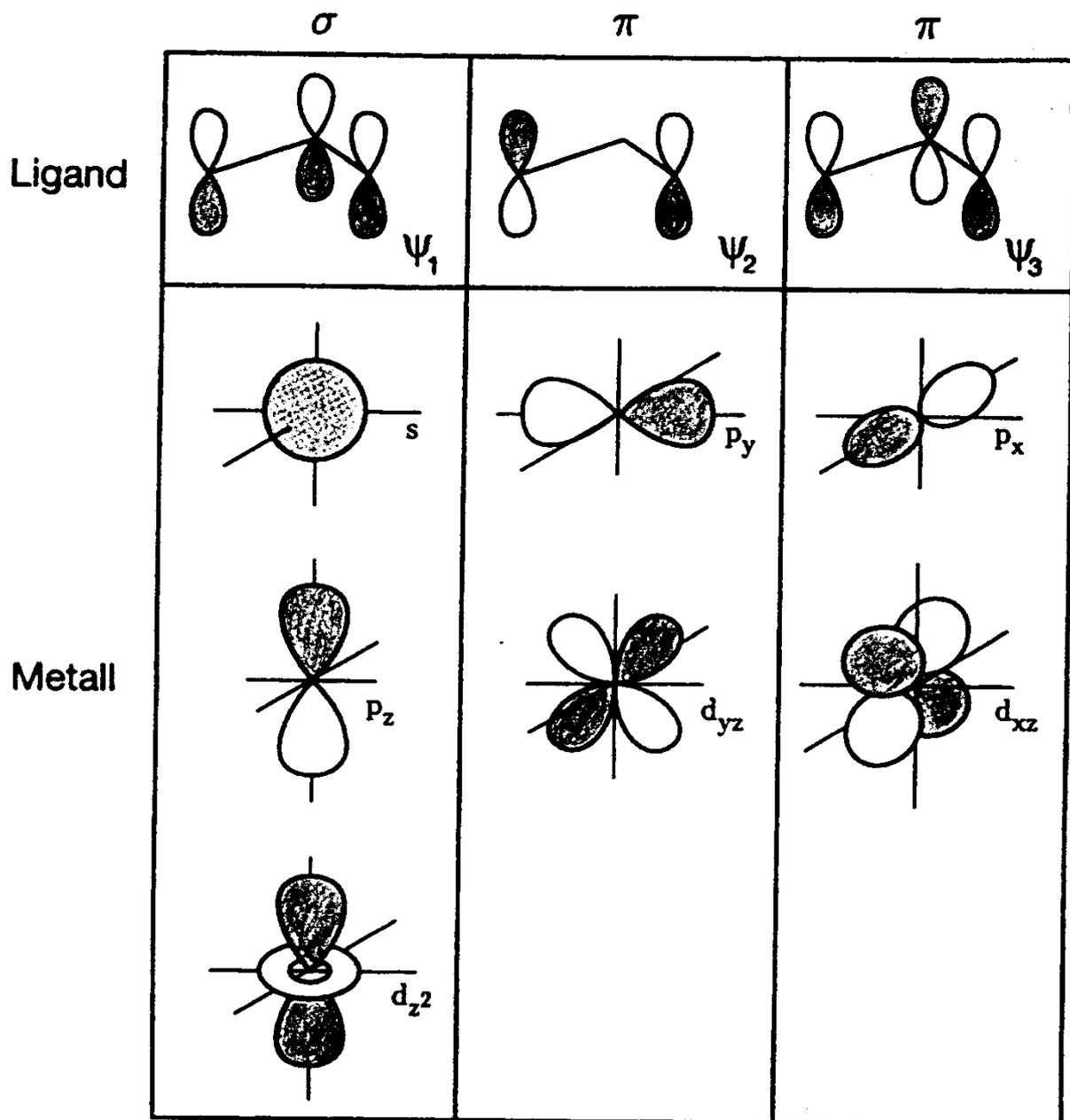
Bindungsverhältnisse:

Es handelt sich um das einfachste Enyl-System = Radikal in Konjugation zu einem π-System (hier: eine Doppelbindung). 3 Gruppenorbitale werden aus dem π-Atomorbital-Satz gebildet:

Im Allyl-Anion sind zwei davon, ψ_1 und ψ_2 (HOMO), besetzt, ψ_3 (π^* , LUMO) dagegen unbesetzt.

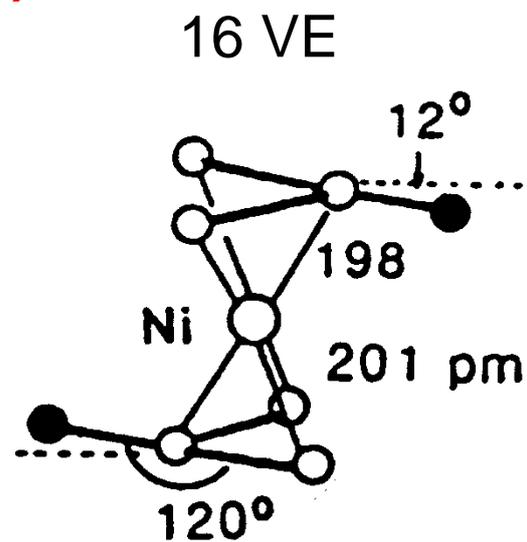
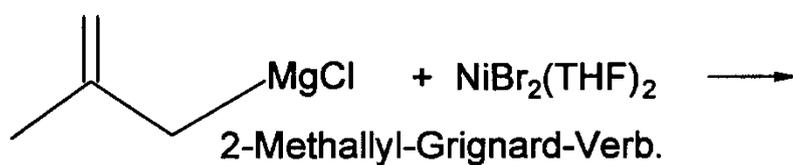
Das Radikal wird $\eta^1 \sigma$ -bindend als 1-El.-Donor gewertet, $\eta^3 \sigma, \pi$ -bindend als 3-El.-Donor.

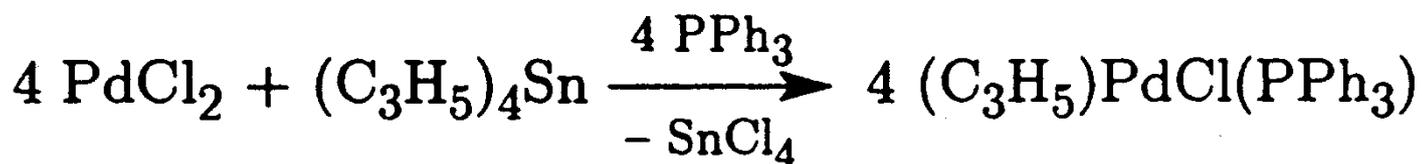
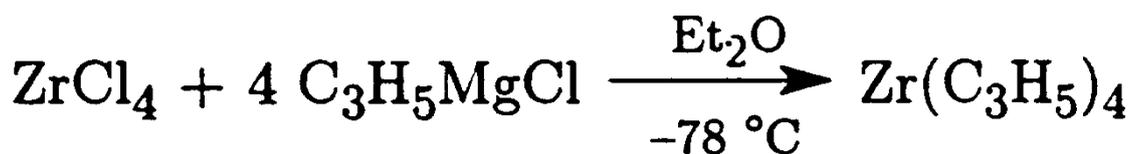
Das Anion wird σ -bindend als 2-El.-Donor gewertet, σ, π -bindend als 4-El.-Donor.



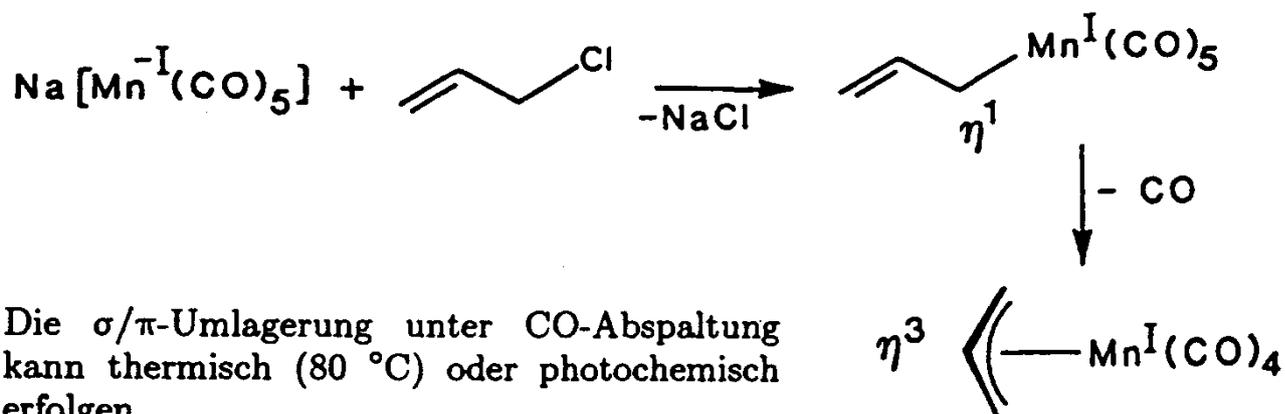
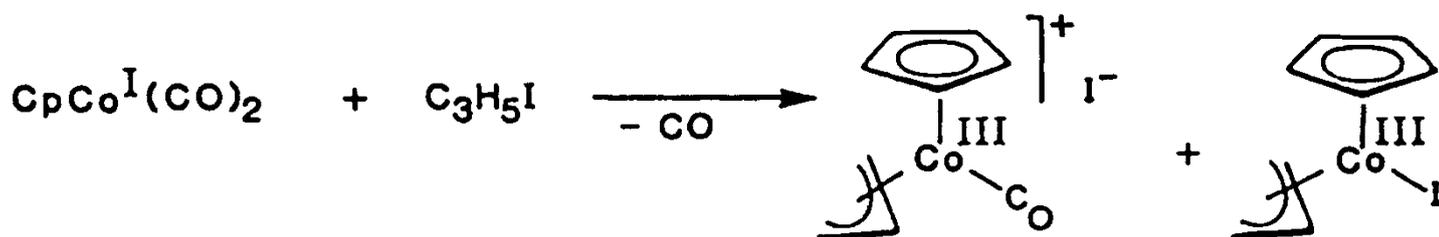
Synthese von Allyl-Komplexen: (W)

Über Nucleophile Substitution





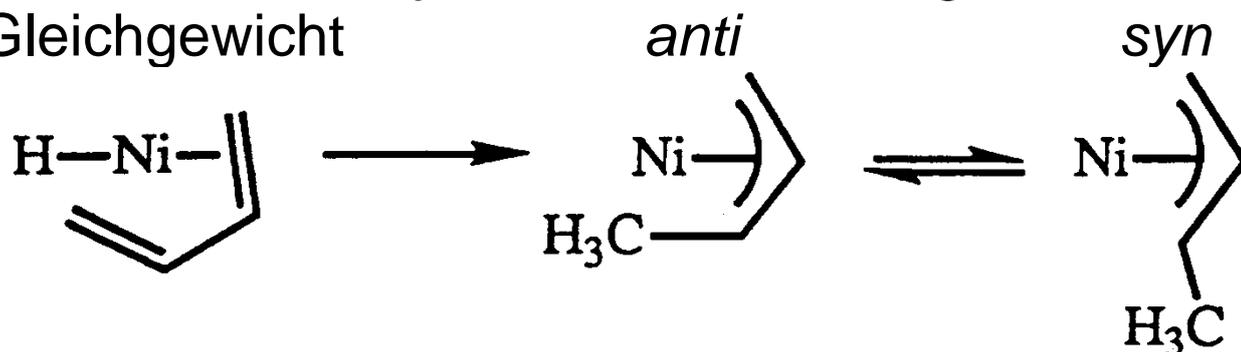
Oxidative Addition von Allylhalogenid



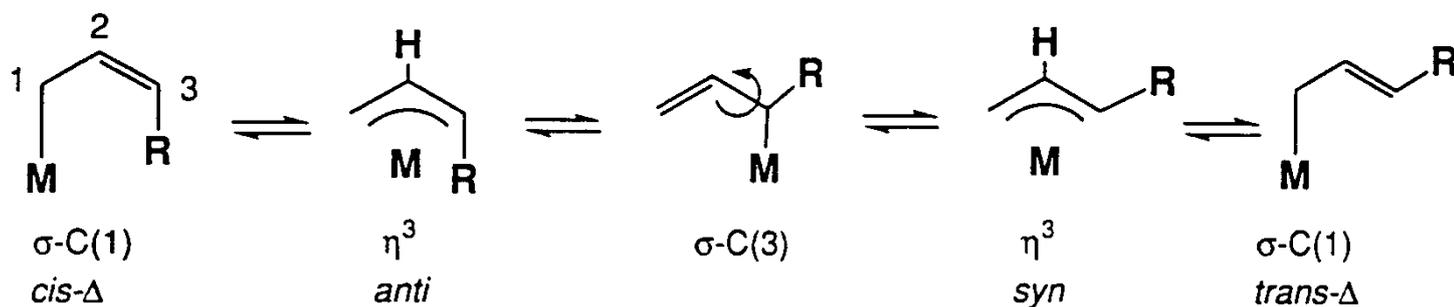
Die σ/π -Umlagerung unter CO-Abspaltung kann thermisch (80 °C) oder photochemisch erfolgen.

Insertion eines 1,3-Diens in M-H oder M-C Bindung

Es entsteht ein *syn* / *anti* – Isomerengemisch im Gleichgewicht



anti (H vs R) wandelt sich in *syn* (H vs R) Isomer über σ -Zwischenstufe / Rotation um C-C-Bindung um: **(W)**



Allyl-Intermediate haben Bedeutung in der \ddot{U} M-katalysierten stereospezifischen Polymerisation von Isopren zu Synthetischem Kautschuk.

7.6 π -Cyclopentadienyl-Liganden **(W)**



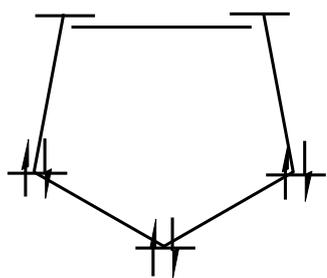
Bindungsverhältnisse:

Es handelt sich um das am häufigsten anzutreffende Enyl-System= Radikal in Konjugation zu einem π -System (hier: zwei Doppelbindungen im Zyklus).

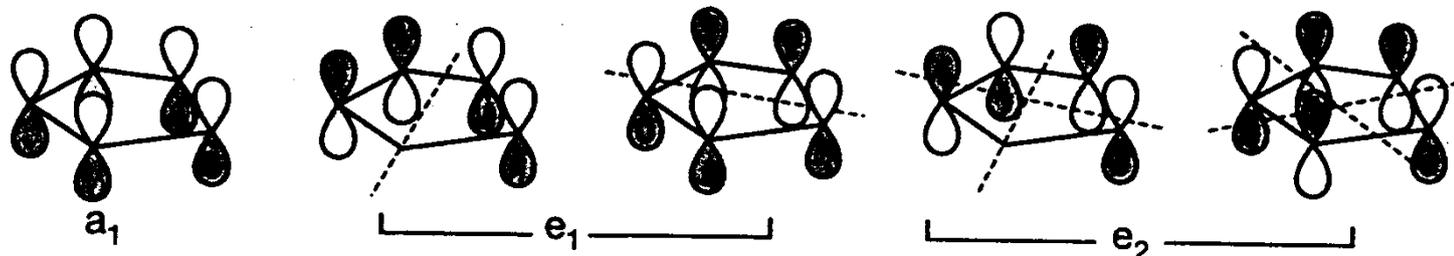
5 Gruppenorbitale werden aus dem p-Atomorbital-Satz gebildet:

Im Cp-Anion sind drei Gruppenorbitale besetzt: ψ_1 ($a_1\sigma$ -bindend), ψ_2 und ψ_3 (e_1 , zweifach entartet, 2 π -Donor-Bindungen $L \rightarrow M$). ψ_4 und ψ_5 unbesetzt (e_2 , π^* , LUMO) für schwache δ -Rückbindung ($M \rightarrow L$).

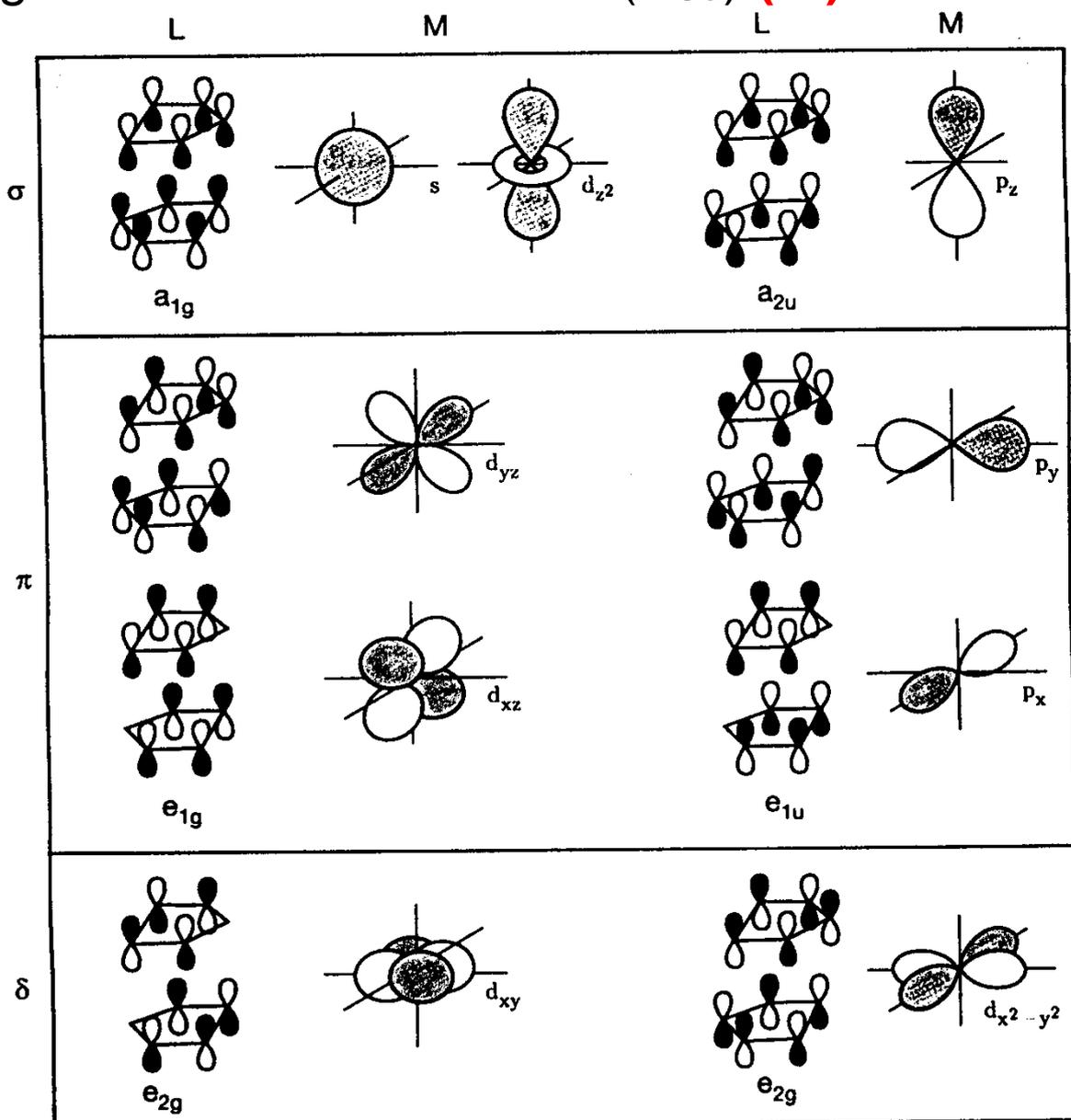
Das Radikal wird $\sigma, 2\pi$ -bindend als 5-El.-Donor, das Anion $\sigma, 2\pi$ -bindend als 6-El.-Donor gewertet.



Energetische Lage der MO's von $C_5H_5^-$

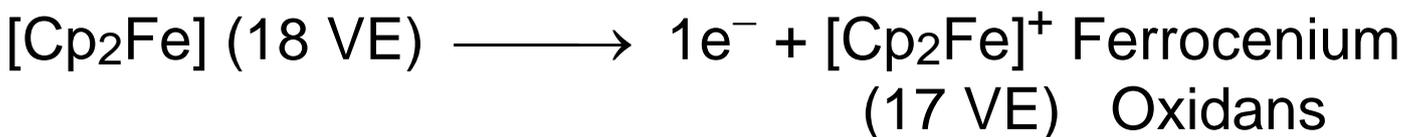


Orbital-Wechselwirkungen in einem Metallocen in gestaffelter Konformation (D_{5d}) **(W)**

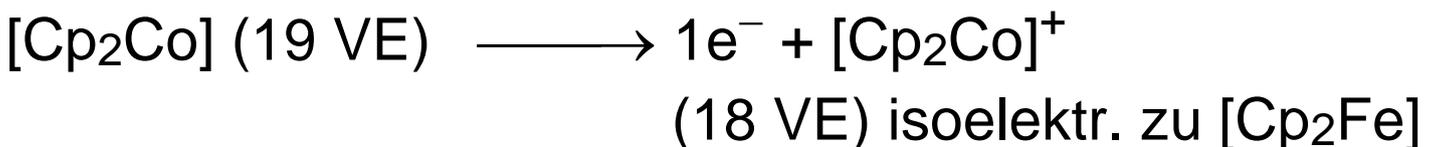


Metallocene [Cp₂M] gibt es in einer lückenlosen Reihe der 3d-Metalle von Ti bis Ni.

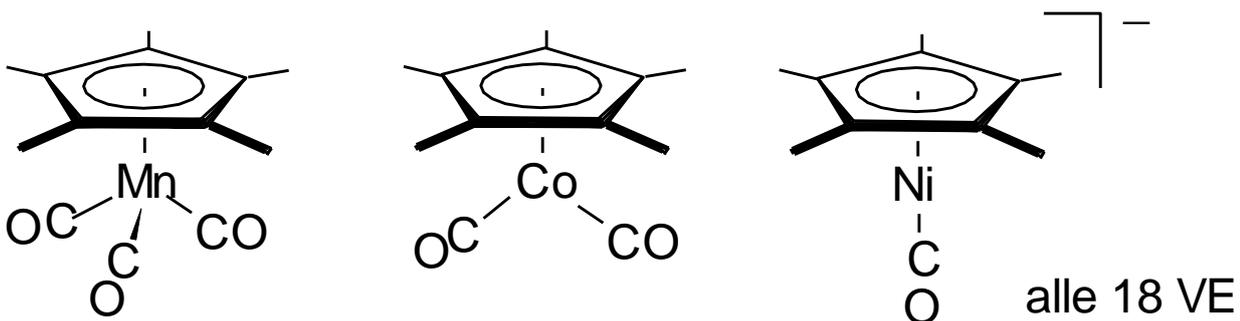
Lediglich das Ferrocen [Cp₂Fe] (18VE) ist ein diamagnetisches, kinetisch sehr stabiles, neutrales Metallocen. Es lässt sich oxidieren:



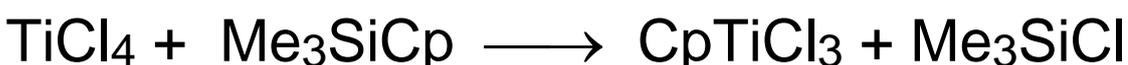
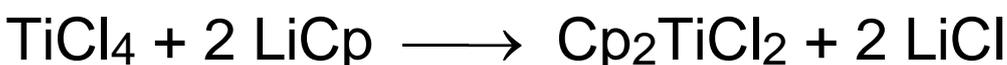
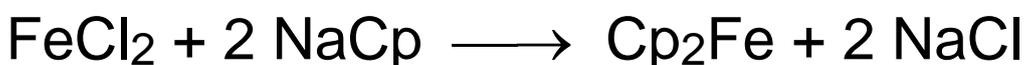
Cobaltocen [Cp₂Co] (19 VE) besitzt ein ungepaartes Überschuss-Elektron, ist daher ein potentes Einelektronen-Reduktans.



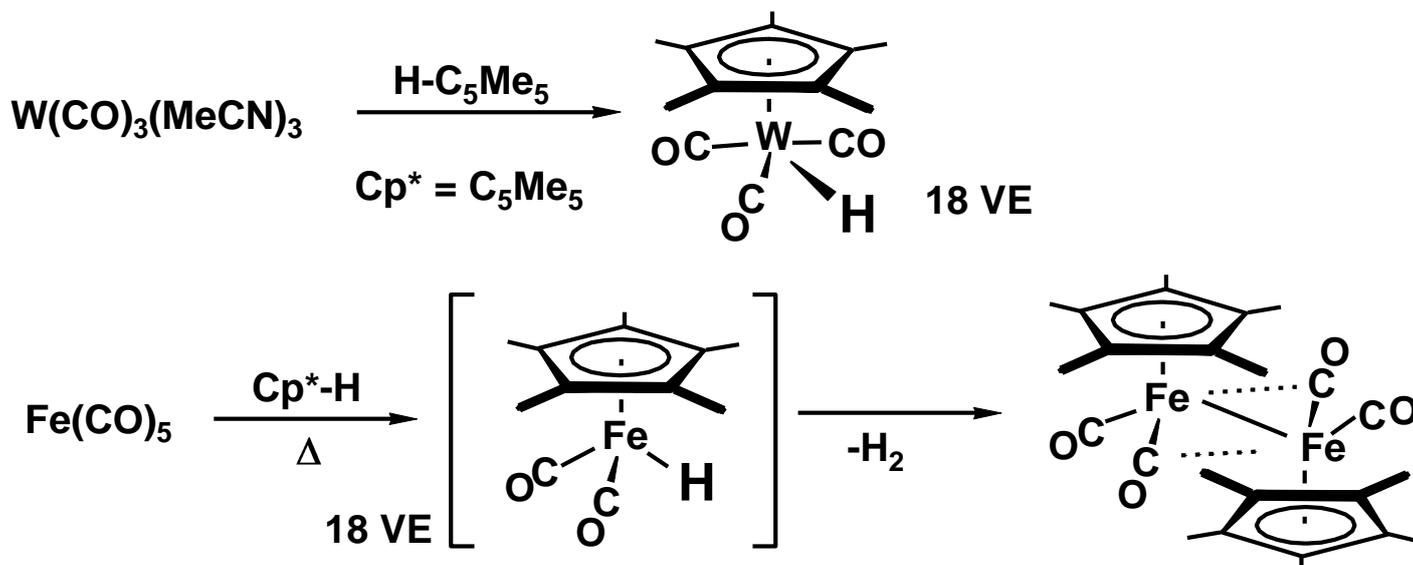
Beispiele für 18 VE-**Halbsandwich-Komplexe** („half-sandwich complexes“)



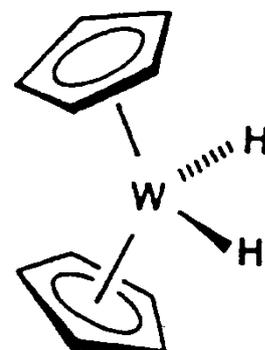
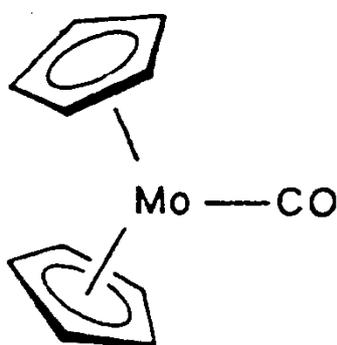
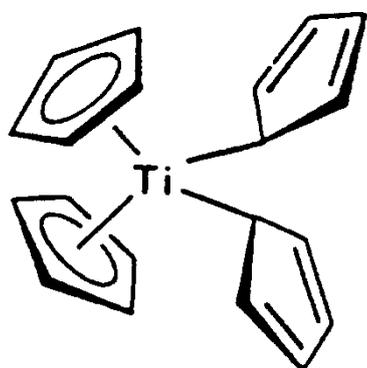
Synthese durch **Nucleophile Substitution mit Cp⁻**



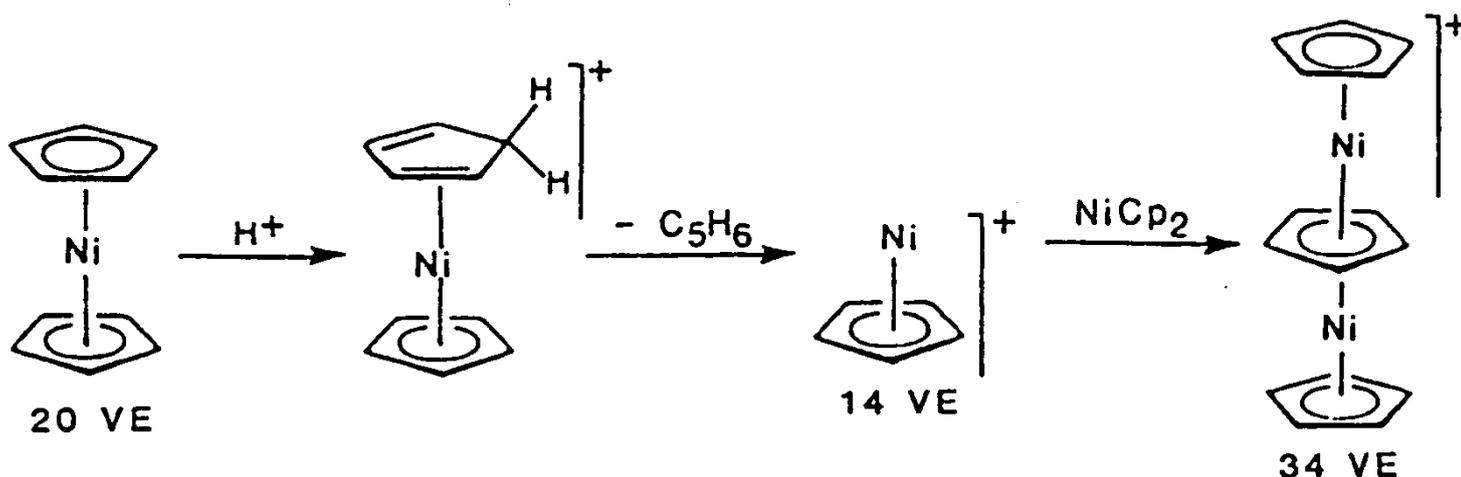
Synthese durch **oxidative Addition einer C-H-Bindung** von Cp*-H



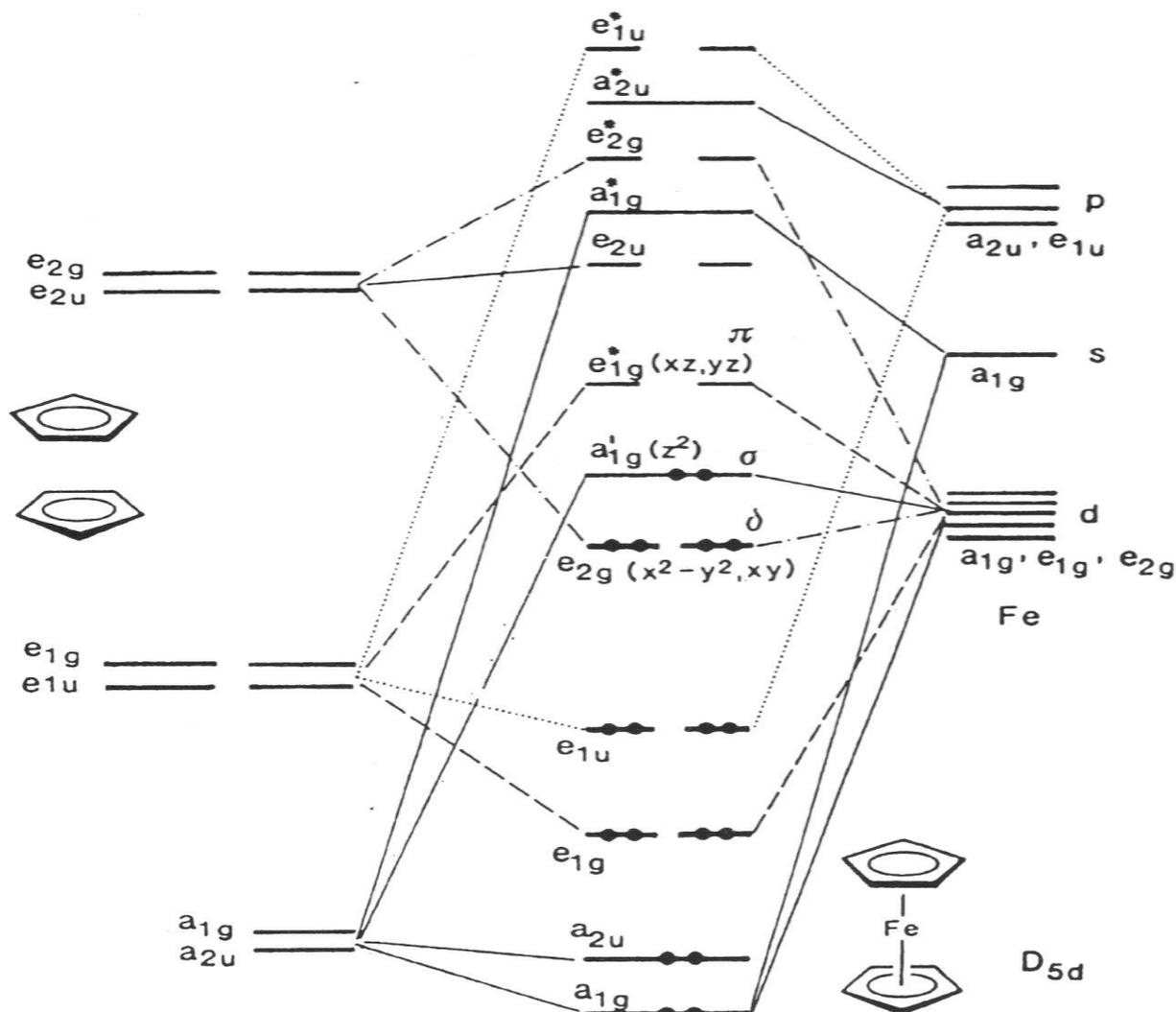
Abgewinkelte Sandwich-Strukturen („bent metallocenes“)



Klassisches Beispiel für eine **Tripledecker-Sandwich-Verbindung**



MO-Schema für Ferrocen (Metalloocene) in gestaffelter Konformation D_{5d} (ekliptisch wäre D_{5h} Symmetrie) (W)

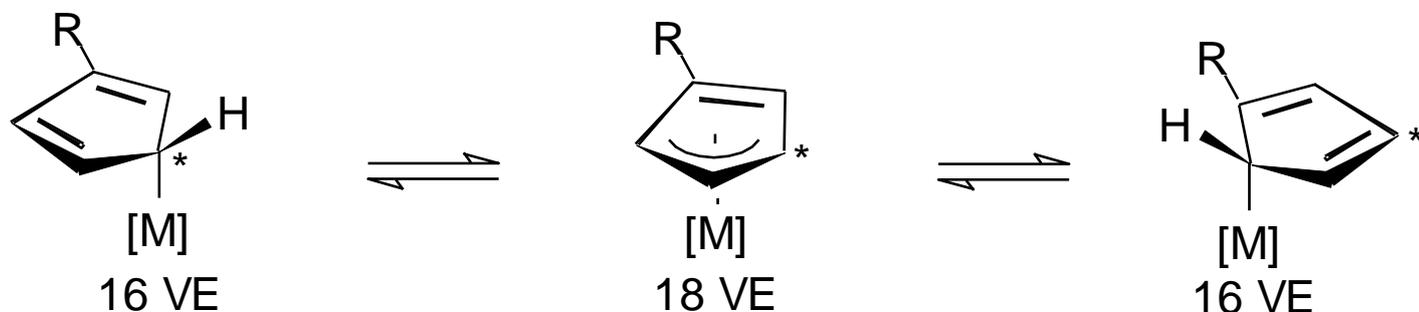


Magnetismus der Metalloocene

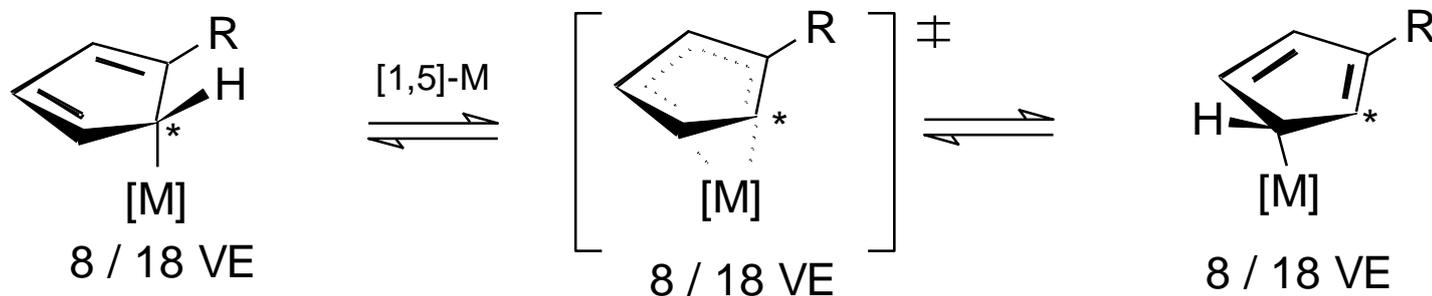
	Elektronen- konfiguration $\left\{ \begin{array}{l} (a_{1g})^2 (a_{2u})^2 \\ (e_{1g})^4 (e_{1u})^4 \end{array} \right\} +$	Zahl ungepaarter Elektronen n
Cp_2Ti^+	$(e_{2g})^1$	1
Cp_2V^{2+}	$(e_{2g})^1$	1
Cp_2V^+	$(e_{2g})^2$	2
Cp_2V	$(e_{2g})^2 (a'_{1g})^1$	3
Cp_2Cr^+	$(e_{2g})^2 (a'_{1g})^1$	3
Cp_2Cr	$(e_{2g})^3 (a'_{1g})^1$	2
Cp_2Fe^+	$(e_{2g})^3 (a'_{1g})^2$	1
Cp_2Fe	$(e_{2g})^4 (a'_{1g})^2$	0
Cp_2Mn	$(e_{2g})^2 (a'_{1g})^1 (e^*_{1g})^2$	5
Cp_2Co^+	$(e_{2g})^4 (a'_{1g})^2$	0
Cp_2Co	$(e_{2g})^4 (a'_{1g})^2 (e^*_{1g})^1$	1
Cp_2Ni^+	$(e_{2g})^4 (a'_{1g})^2 (e^*_{1g})^1$	1
Cp_2Ni	$(e_{2g})^4 (a'_{1g})^2 (e^*_{1g})^2$	2

Umlagerungen an η^1 -Cyclopentadienyl-Verbindungen: (W)

1,3-M-Shift über π -Allyl-Zwischenstufe (denkbar, falls [M] ein 16 VE Komplexfragment ist)

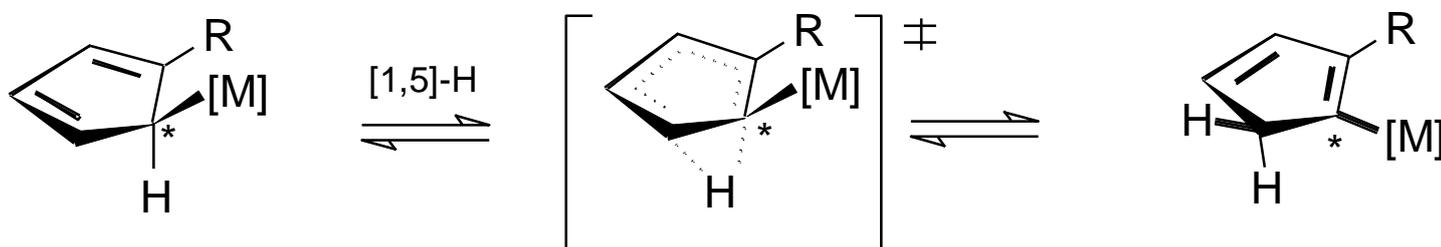


Sigmatroper 1,5-M-Shift: konzertiert über einen aromatischen Übergangszustand, in dem 3 El.-paare verschoben werden (entspricht einer 1,2-Verschiebung im 5-Ring).



8 VE M: $-\text{SiMe}_3$ 18 VE M: $-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$

Sigmatroper 1,5-H-Shift: konzertiert über einen aromatischen Übergangszustand (führt zu einer Isomerisierung $\text{M}-\text{C}(\text{sp}^3) \longrightarrow \text{M}-\text{C}(\text{sp}^2)$).

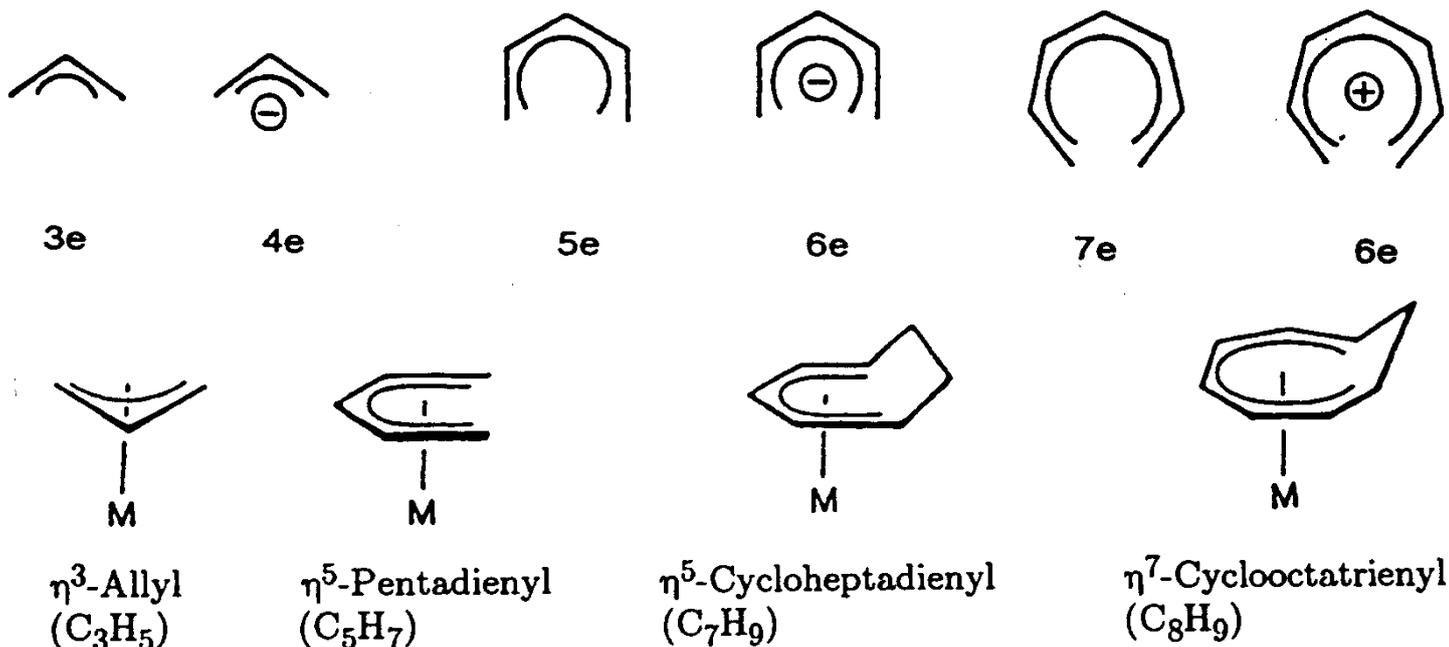


7.7 Andere Enyl-Liganden (W)

Komplexe der cyclischen π -Systeme



Homologe des Allyl-Systems:



Homologe der Bis-Aren-Sandwich-Verbindungen:

Beispiele von 2π -Hückel-Aromaten: $[C_3H_3]^+$

Beispiele von 6π -Aromaten: $[C_5H_5]^-$, $[C_7H_7]^+$

Beispiele von 10π -Aromaten: $[C_8H_8]^{2-}$

