

SKRIPTUM zur Vorlesung

Metallorganische Chemie Light (2 SWS)

empfohlene Literatur:

Elschenbroich, Organometallchemie, 4. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart 2003 (750 Seiten)

Ausführlichere Skripten (J. Sundermeyer):

Metallorganische Chemie der Hauptgruppen (2 SWS)

Metall-Element-Mehrfachbindungen (2 SWS)

Homogene Katalyse durch Metallkomplexe (2 SWS)

Gliederung der 2 SWS Vorlesung

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

8. Ausgewählte Anwendungen in der homogenen Katalyse (Katalyseskript)

- 8.1 Olefin-Hydrierung
- 8.2 Olefin-Isomerisierung
- 8.3 Olefin-Polymerisation
- 8.4 Olefin-Metathese
- 8.5 Hydrierende Olefin-Carbonylierung
(Hydroformylierung, Oxosynthese)
- 8.6 Carbonylierung von Methanol

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

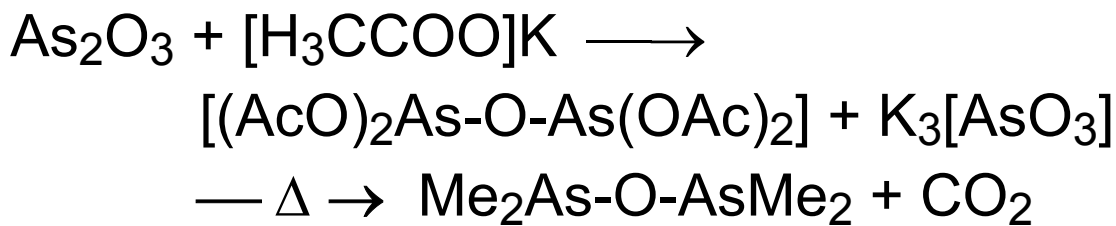
Abgrenzung:

Als nicht metallorganisch im engeren Sinn gelten Pseudohalogenide, d.h. Cyanokomplexe 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).

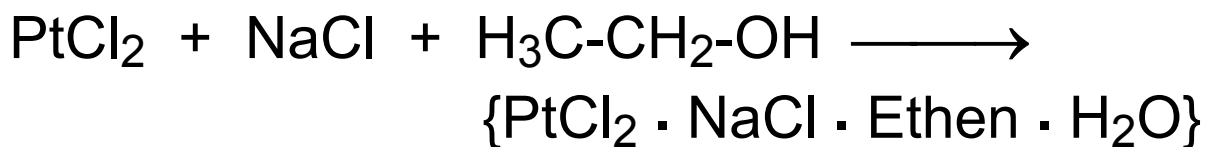
Historische Entwicklung

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

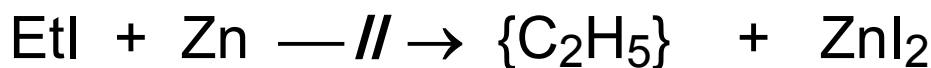


1827 Zeise'sches Salz: erster Olefinkomplex

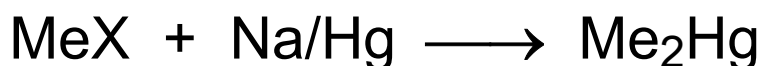
$\text{Na}(\text{OH}_2) [\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ nach heutiger Kenntnis



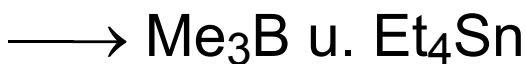
1849 Frankland: Zinkorganyle auf der Suche nach "isolierbaren Ethylradikalen"



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 \rightarrow 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), isoelektronisch zu $[(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$

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) + $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 \rightarrow$ aktiver Homogenkatalysator

1982 Brintzinger: stereorigide, C_2 -symmetr. *ansa*-Metallocene \rightarrow 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*/oso-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)(PⁱPr₃)₂Cl₂].

1965 Wilkinson (Nobelpreis):

Homogenkatalytische Hydrierung von Olefinen durch [Rh(PPh₃)₃Cl]

ab 1972 Knowles (Nobelpreis): Enantioselektive Hydrierungen prochiraler Olefine mit chiralen Bis(phosphan)-Chelatkomplexen vom Typ $[L^*_2Rh(solv)_2]^+$ 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" $[U(\eta^8-C_8H_8)_2]$.

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 vinyllischer H-Atome mittels Aryl-, Benzyl- od. Styrylhalogeniden (Auslöser der Entwicklung vieler weiterer Pd-katalys. C-C-Kupplungen Negishi, 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 E=E- u. E=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:** $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}\equiv\text{P}$ und $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$,
erste C-P-Dreifachbindung,
Auslöser für die Synthese kinetisch stabilisierter
E \equiv E- und E \equiv 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: $[\text{iBu}_{12}\text{Al}_{12}]^{2-}$ *closo*-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 Diek: Katalytisch aktive, relativ unempfindliche Fe, Co, Ni, Pd-Diimin-Komplexe in der α -Olefin-Polymerisation, Mechanismen des Chain-Walkings und Chain-Transfers.

Grenzen fließend:

- Auch Cu zeigt aufgrund des hohen Ionenpotentials Cu-C-Cu Mehrzentrenbindungen
- Calciumorganyle und Yttriumorganyle sehr ähnlich: Schrägbeziehung, gleiches Ionenpotential, hohe ionische Anteile.

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

M-CR₃-M Mehrzentrenbindungen

bei kleinen hochgeladenen, stark polarisierenden "Kationen Mⁿ⁺" 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 (sp², sp); nicht flüchtig, Ionengitter; z.B. Na[C≡CH], KCp, K⁺[CPh₃]⁻.

Gruppe 3: kovalente Hauptgruppenorganyle, flüchtig, überwiegend σ-Bindungen, Stabilisierung des Elektronenmangels (< 8VE) über Hyperkonjugation BR₃ hauptsächlich M-C σ-Bindungen (GaEt₃, PbEt₄, Ph₃Sn-C≡CR, BiMe₅)

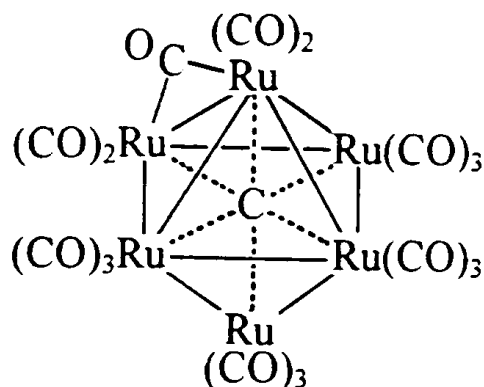
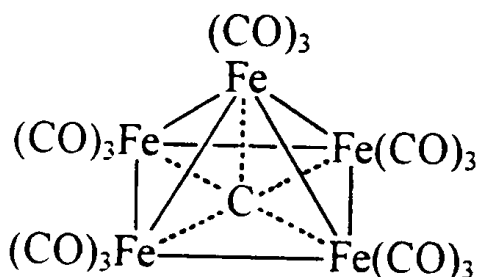
in seltenen Fällen: M-C π -Bindungen (z.B. Si=C, P=C, bzw. η^n -gebundene π -Donor-Liganden, z.B. Cp_2Sn)

Gruppe 4: kovalente Übergangsmetallorganyle, häufig flüchtig, σ - und π -Bindungen, Stabilisierung des Elektronenmangels (< 18 VE) über agostische Ww mit σ -bindenden El.paaren z.B. in $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{R})_4$, durch Adduktbildung mit L oder mit nichtbindenden El.paaren von Cl, z.B. in $\text{R}_2\text{Al-Cl}$ oder Assoziate mit π -Elektronenpaaren, z.B. $\text{Cu-C}\equiv\text{CR}$

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 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
 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. $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2+}$, $[\text{Fe}_5(\text{C})(\text{CO})_{15}]$, $[\text{Ru}_6(\text{C})(\text{CO})_{17}]$ etc.



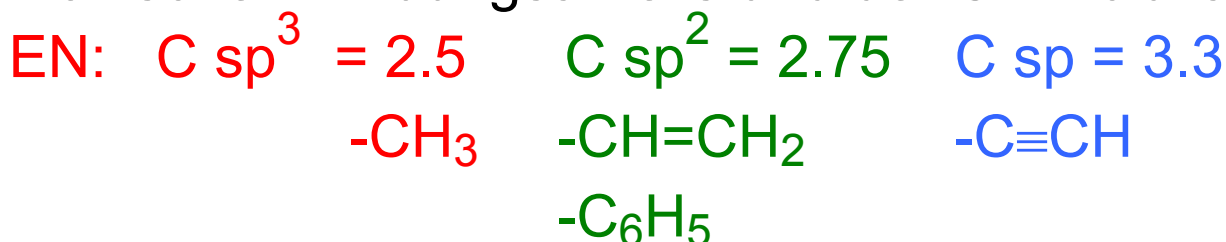
Elektronegativität und Reaktivität

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:

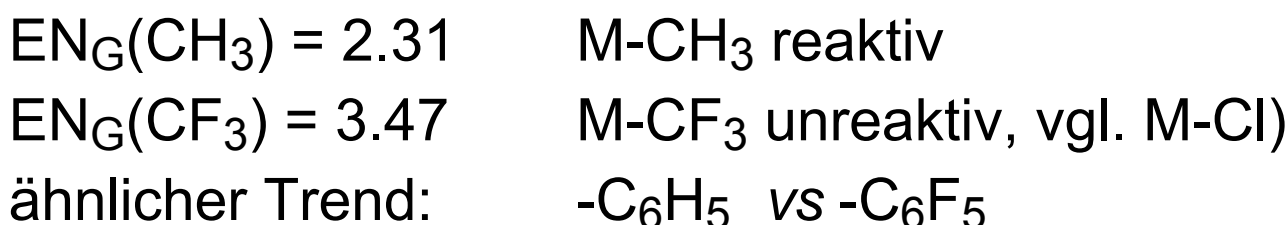
Da s-Elektronen einer stärkeren Kernanziehung unterliegen als p-Elektronen, wächst $EN(C)$ mit steigendem s-Anteil (gleichzeitig Zunahme des ionischen Bindungsanteils und der CH-Acidität)



— 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-} (Oxo) und

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

erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum, reduzieren folglich dessen Fähigkeit, in einer weiteren Bindung mit Kohlenstoff C-Bindungselektronen an das Metall zu binden

→ 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)

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

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)

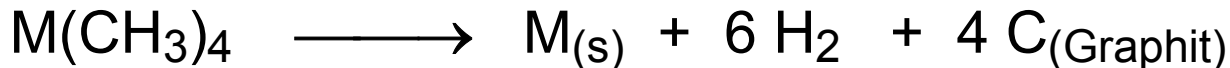
3. Energiegewinn d. irreversible Folgereaktionen

→ 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)

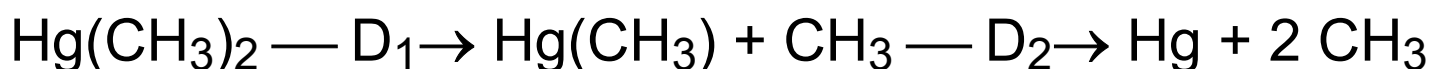


ΔH°_f positiv (endotherme Verb. / exothermer Zerfall)

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 $D(\text{N-N})$, $D(\text{S-S})$, $D(\text{C-N})$ etc.

Faustregel I:

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

Faustregel II:

Die mittlere Bindungsenergie $\overline{D}(\text{M-C})$ von Hauptgruppenmetall-Organyle (+ Gruppe 12) nimmt innerhalb der Gruppe zu den schwereren Metallen hin ab, bei den Übergangsmetall-Organyle dagegen zu.

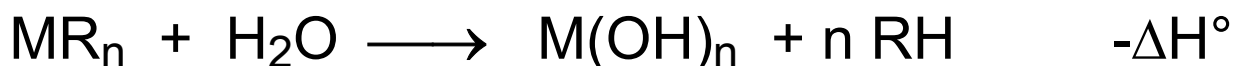
Faustregel III:

Alle metallorganischen Verbindungen sind thermodynamisch instabil

- in Bezug auf Reaktion mit Sauerstoff

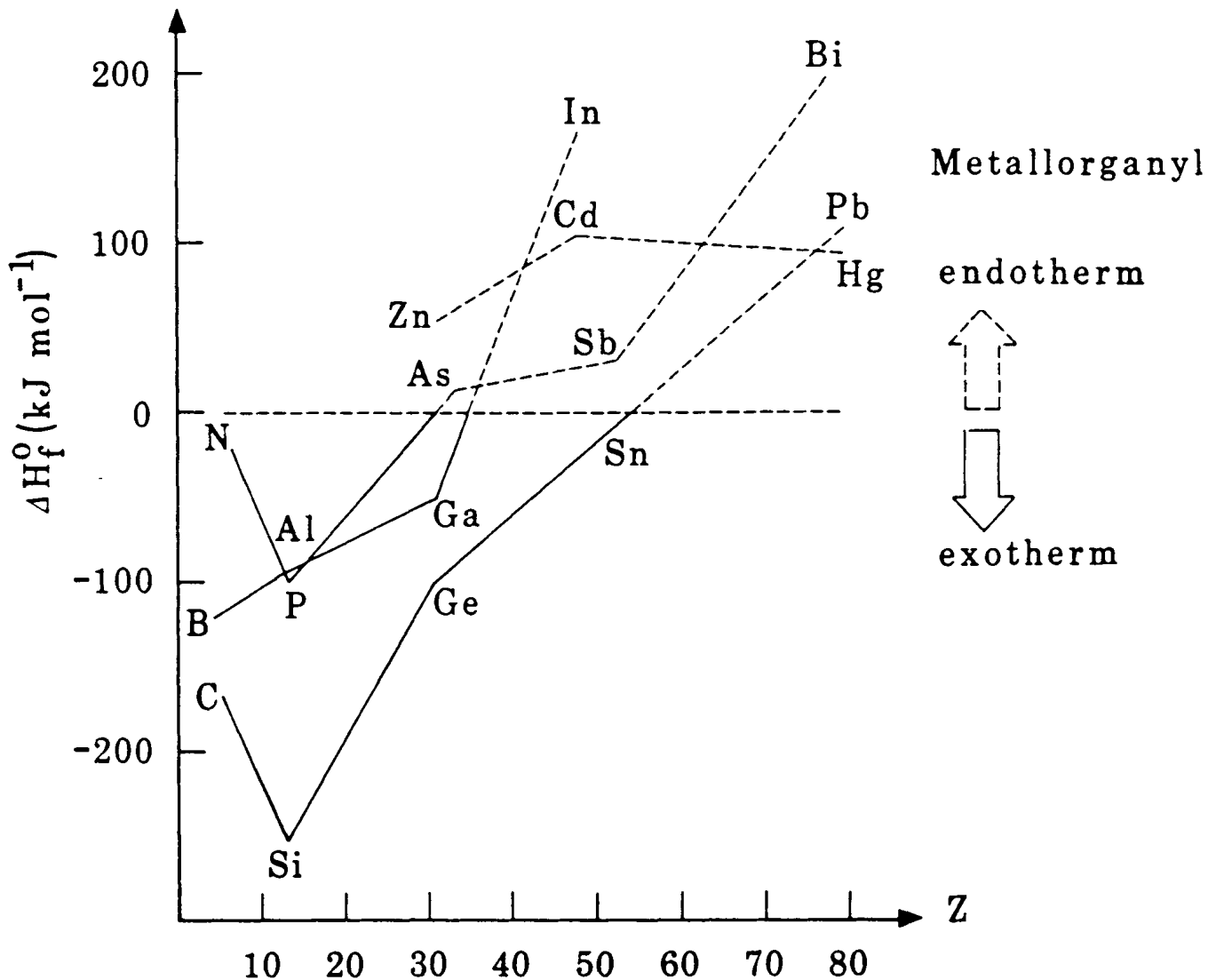


- in Bezug auf Hydrolyse



allerdings sind diese Reaktionen häufig kinetisch gehemmt (E_a).

Trends der molaren Standardbildungsenthalpien ΔH_f° homoleptischer Methylverbindungen:



2. Kinetische Labilität bzw. Inertheit

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

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

8 VE bei Hauptgruppenmetallen: SnMe_4

18 VE bei Übergangsmetallen: $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{Me}$,
 $\text{CpMo}(\text{O})_2\text{Me}$

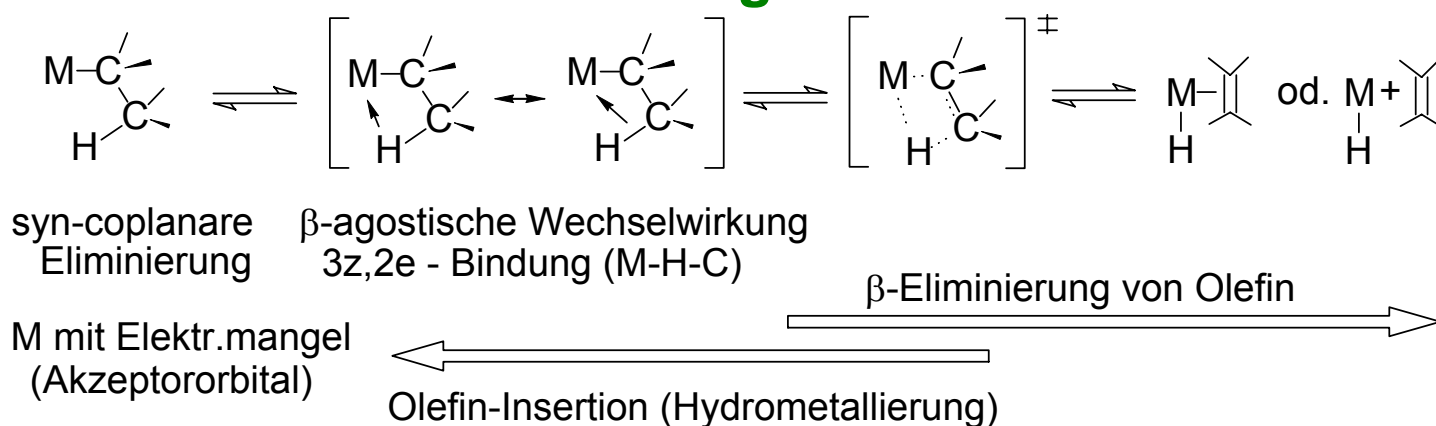
- mit **koordinativ abgeschlossener Ligandsphäre** ("koordinative Absättigung")
 hohe Koordinationszahlen: $(\text{bipy})\text{BeEt}_2$, $[\text{WMe}_8]^{2-}$,
 $\text{TaMe}_5(\text{dmpe})$ 1,2-Dimethylphosphino-ethan
- mit **sterisch anspruchsvoller Ligandhülle**, sofern die
 dadurch erzielte kinetische Stabilisierung nicht durch
 den gegenläufigen Effekt (niedrige Koordinationszahl
 + elektronisch ungesättigtes Metallzentrum)
 überkompensiert wird:
 $\text{Mes}_2\text{Sn}=\text{SnMes}_2$ (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 **abgeschlossener Valenzschale und einem nichtbindenden Elektronenpaar** (HOMO der
 Verbindung, Angriff durch Elektrophile H^+ und
 Radikale $^3\text{O}_2$): z.B. SbMe_3

- mit **β -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 " **β -H-Eliminierung**" zum Olefin wird eröffnet (weniger typisch für die Gruppen 14 - 16).

Einer der wichtigsten Reaktionspfade der Metallorganik !



Der konzertierte Charakter der in der Regel reversiblen **β -H-Verschiebung** bewirkt eine Senkung der Aktivierungsenergie E_a .

Alkyle mit β -H sind generell **weniger stabil**

als solche ohne β -H ! Beispiel 8 VE Alkyle:

[TiMe₄] (Zers. ab -40°C, bimolekular über α -H-Abstr.)

[TiEt₄] (Zers. ab -80°C, intramolekular über β -H-Abstr.)

[Ti(CH₂-^tBu)₄] (kein β -H + Sterik, stabil, Smp +90°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>
ZnEt_2	-1920 kJ/mol, instabil	labil

→ pyrophor, mit O_2 rad. Autoxidation, sehr hydrolyseempfindlich, 14 VE

SnMe_4	-3590 kJ/mol, instabil	inert
-----------------	------------------------	-------

→ luftstabil, kinetisch inhibiert, 8 VE

Reaktivität gegenüber:

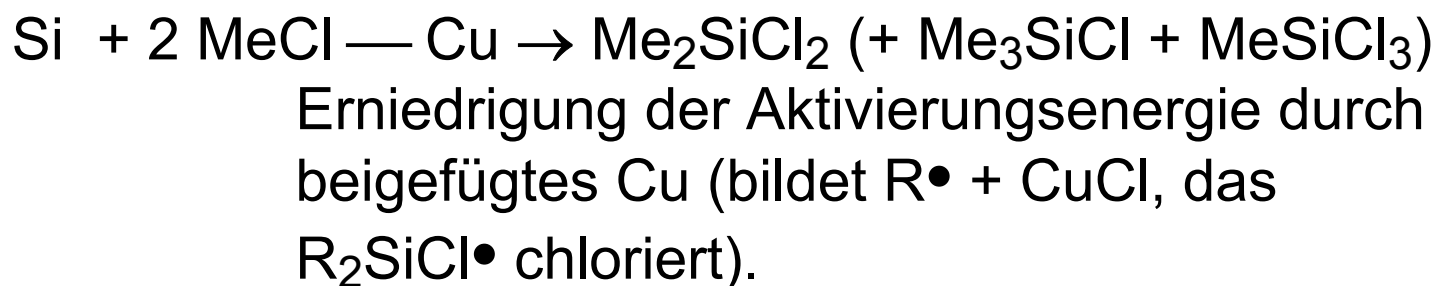
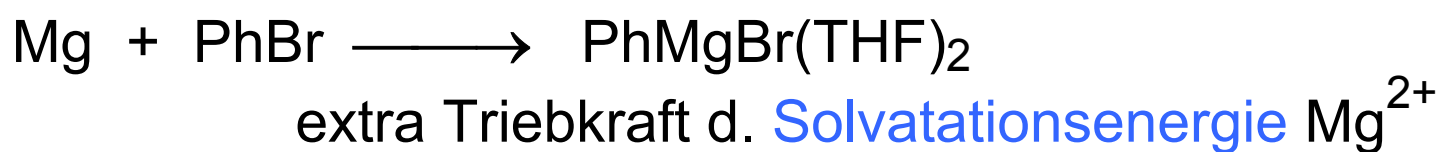
	<u>O_2</u>	<u>H_2O</u>	Gründe
Me_3B	+	-	Elektronenlücke hyperkonjugativ zu, geringe Bindungspolarität
Me_6Al_2	+	+	Nucleophiler Angriff via 3d, hohe Bindungspolarität
Me_3In	+	+	Elektronensextett, hohe Bindungspolarität
Me_4Si	-	-	Si (3d) sterisch perfekt abgeschirmt, geringe Bindungspolarität
Me_3Sb	+	-	freies Elektronenpaar, hohe Elektronendichte nicht abgeschirmt.

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

1. Direktsynthese (Metall + RX) (W)



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

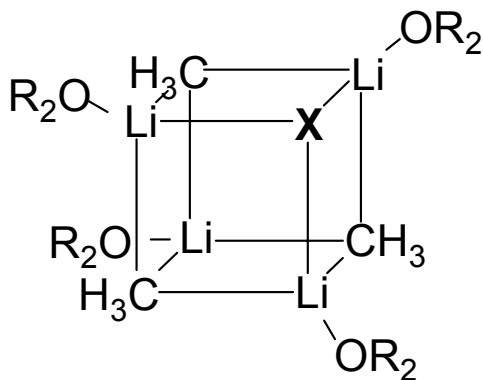
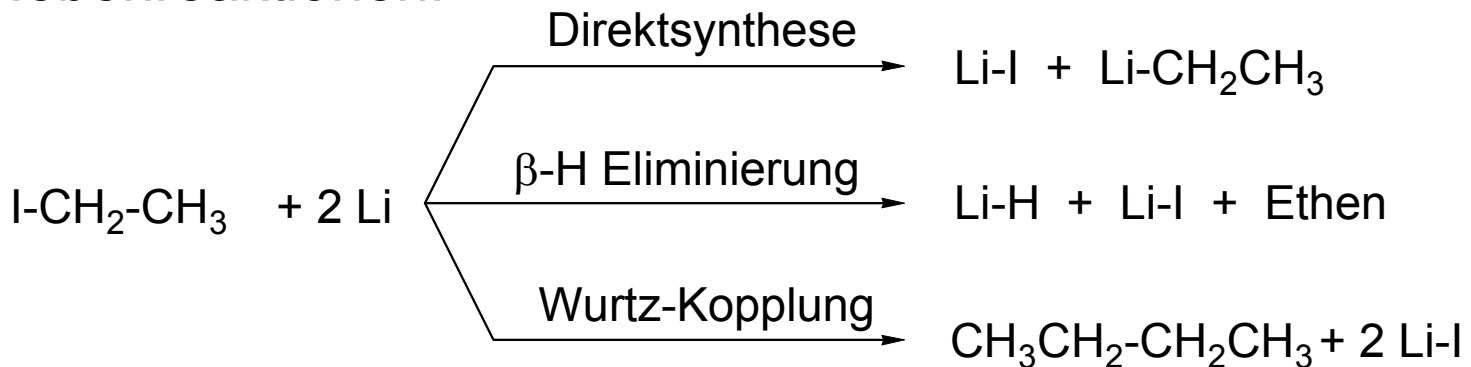


Diese Reaktionen sind **radikalischer Natur**: Ein Elektron wird aus der **Metalloberfläche** auf das elektronenarme organische Halogenid übertragen. Es bildet sich ein **Radikalanion** $[RX]^\bullet$, das in ein organisches Radikal und das Halogenid zerfällt. Das organische Radikal wird auf der Metalloberfläche 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:

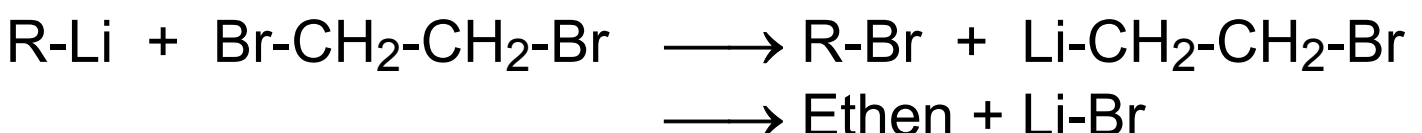


X = Br und insbesondere X = I werden in die Heterocuban-Struktur eingebaut
 → nicht salzfreie Reagenzien, z.B. $[(\text{MeLi})_3(\text{Li-I})]$

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**.

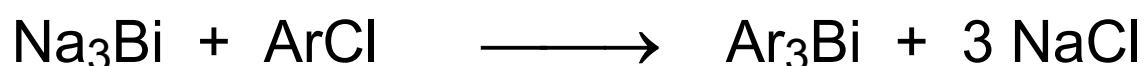
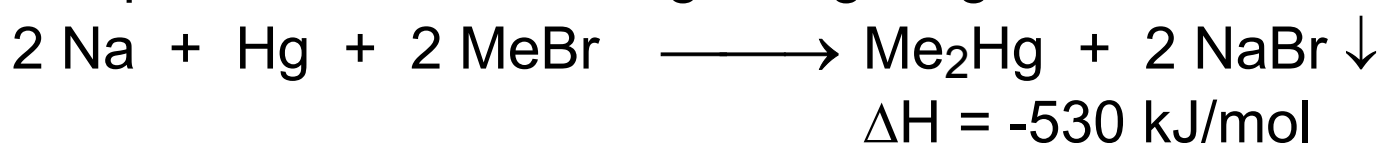
1 ml {RLi + RO-Li} wird in trockenen Ether gegeben, der 0.5 ml 1,2-Dibromethan enthält. Nach 3 Min. wird mit 3 ml Wasser hydrolysiert und gegen Phenolphthalein titriert → ergibt **Anteil des Alkoxids**, das mit 1,2-Dibromethan nicht reagiert.



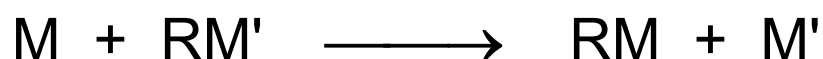
Aus der **Differenz** der zugegebenen mL Maßlösung (0.1 M HCl) lässt sich der allein auf RLi beruhende Anteil der Hydrolyse errechnen.

Legierungsverfahren:

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



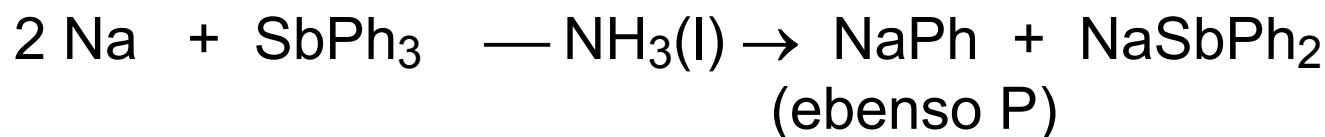
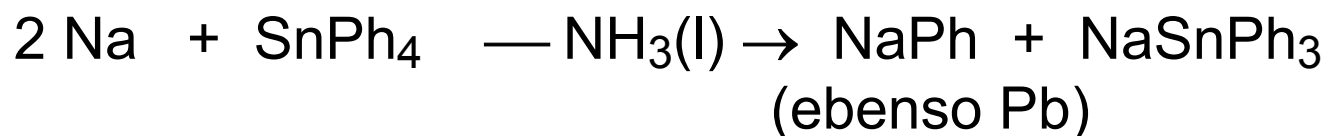
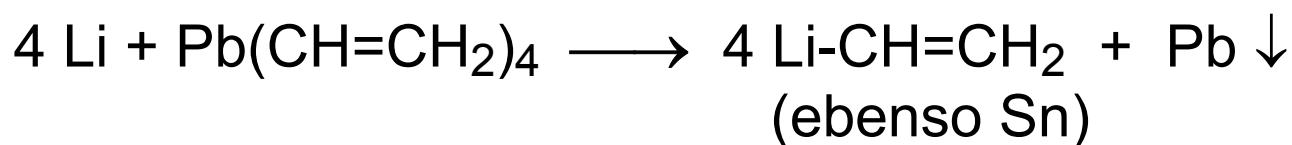
2. Transmetallierung (Metall + Metallorganyl) (W)



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

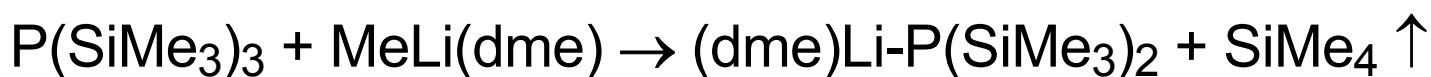
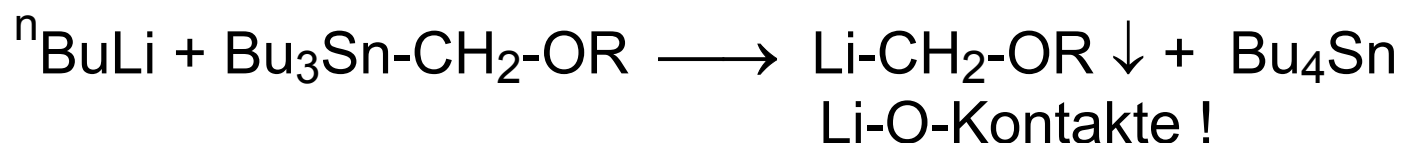
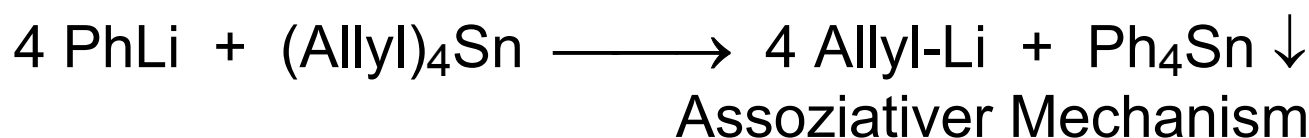




3. Metallaustausch (Metallorganyl + Metallorganyl) (W)



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

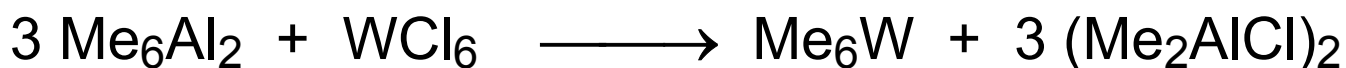
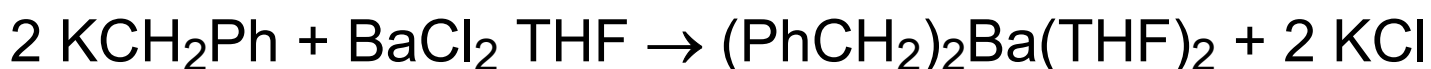
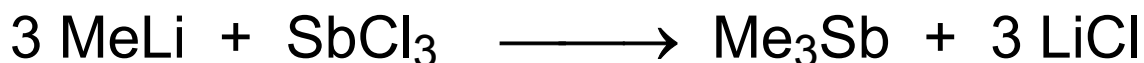


abdestillierbar

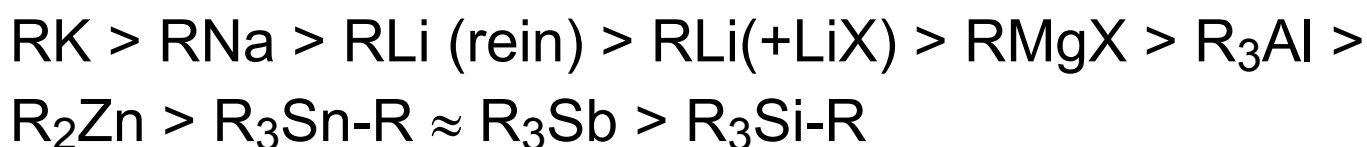
4. Nucleophile Alkylierung von M'X (W) (Metallorganyl + M'X, X = Hal, OR, OAc)



Prinzip: M muß elektropositiver als M' sein:

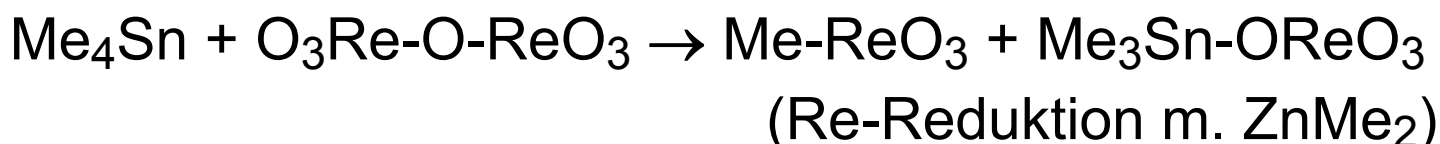
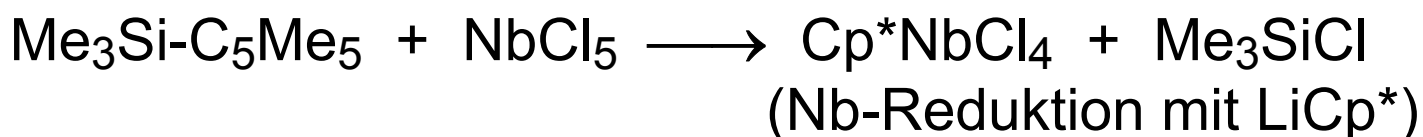


Die Reaktivität der Organyle elektropositiver Metalle nimmt in folgender Reihenfolge ab:



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

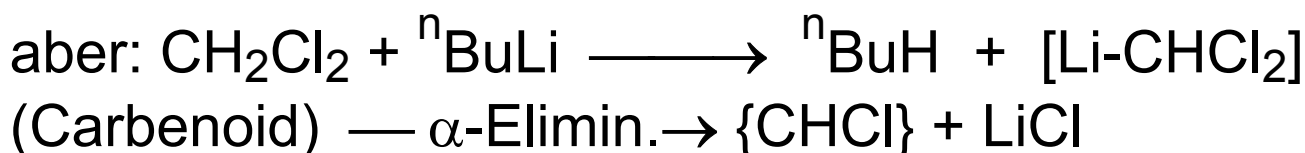
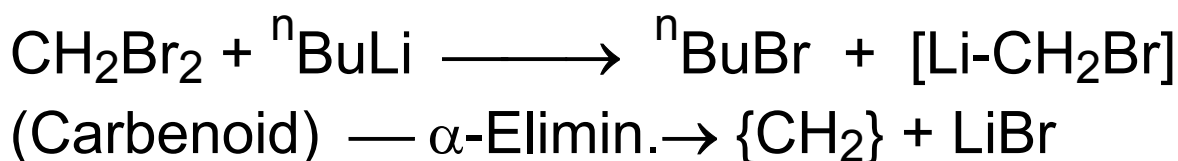
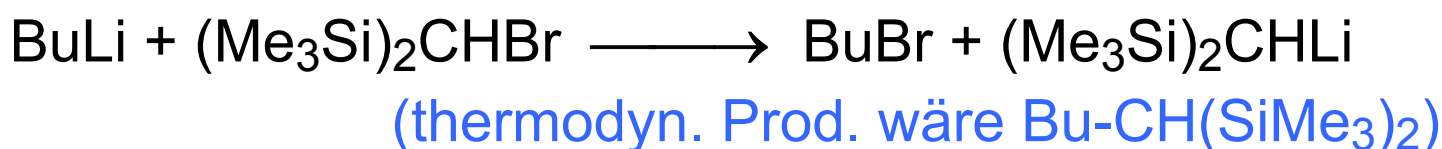
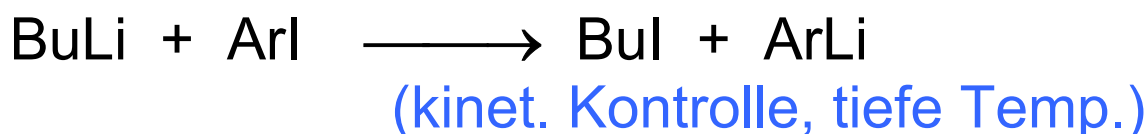
Problem: Viele Metallhalogenide und -oxide insbesondere des d-Blocks reagieren mit den reaktivsten, elektronenreichen Carbanionen unter Reduktion. Deshalb ist die Ausbalancierung der Nucleophilie und des Reduktionsvermögens auf das jeweilige Substrat essentiell.



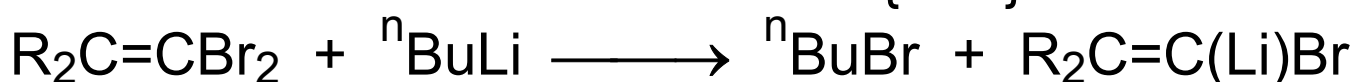
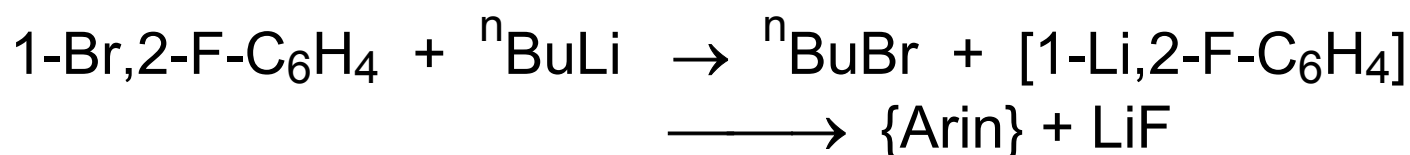
5. Halogen-Metall-Austausch an R-Hal (W) (Metallorganyl + RI bzw. RBr)



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 \ll Et₂O < THF < HMPT

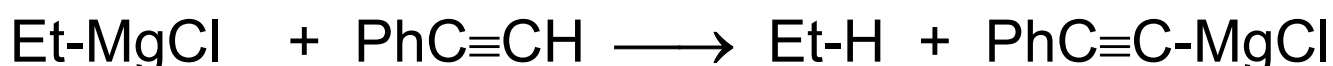
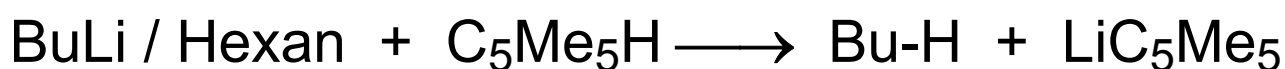
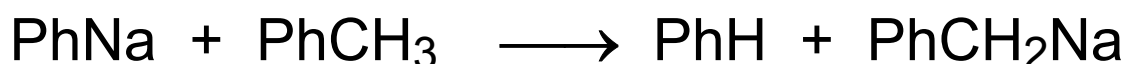


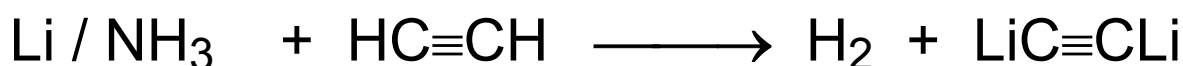
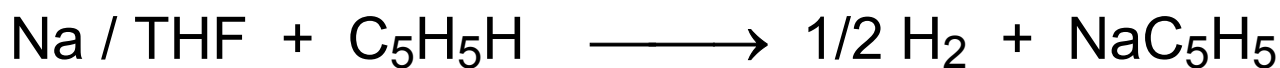
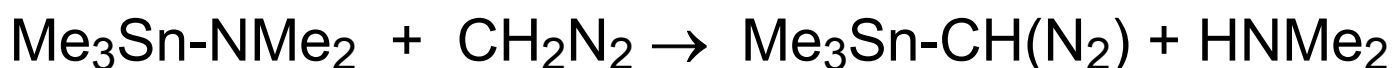
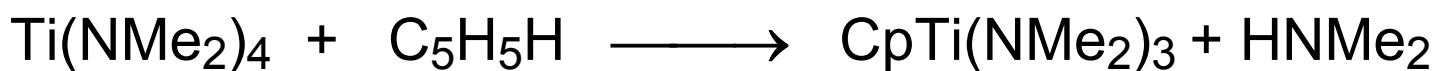
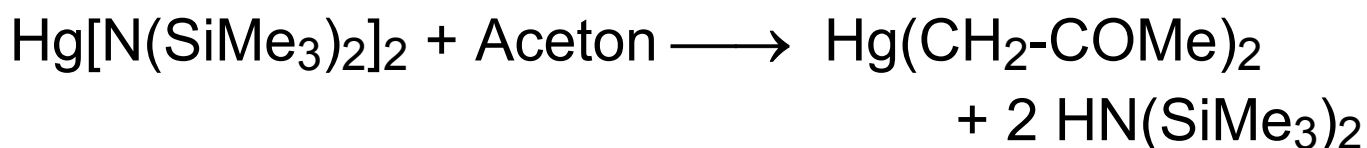
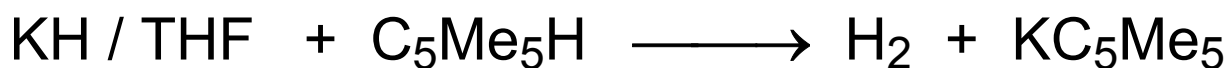
Der Zerfall des Zwischenproduktes eines **Iod-at-Komplexes** wird durch den polarisierenden Angriff von Li⁺ auf das stabilere Carbanion ausgelöst.

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



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



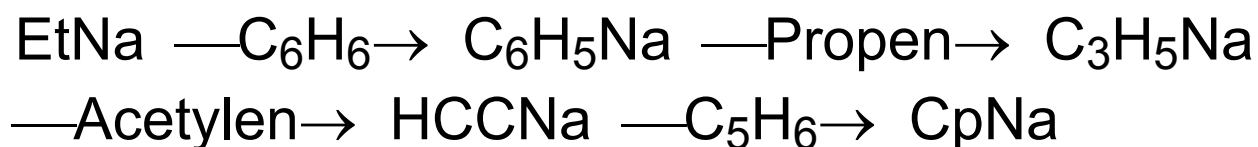


Phänomene:

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).

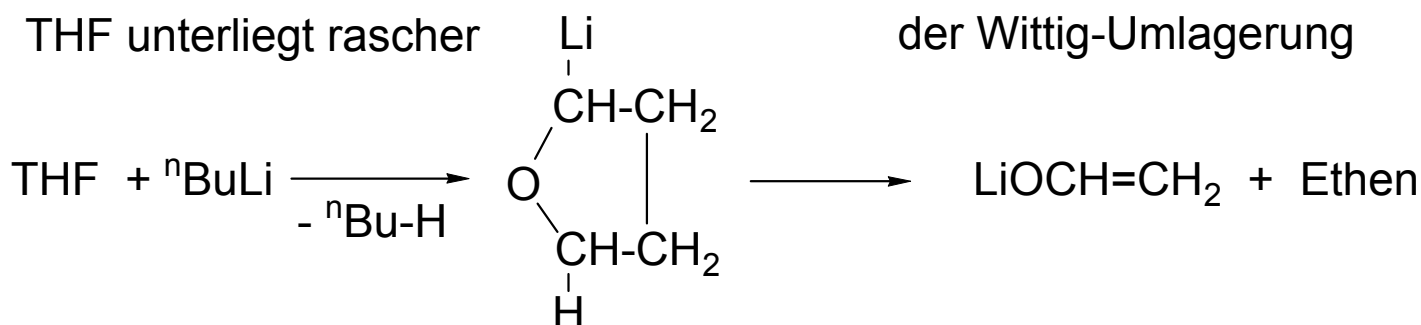
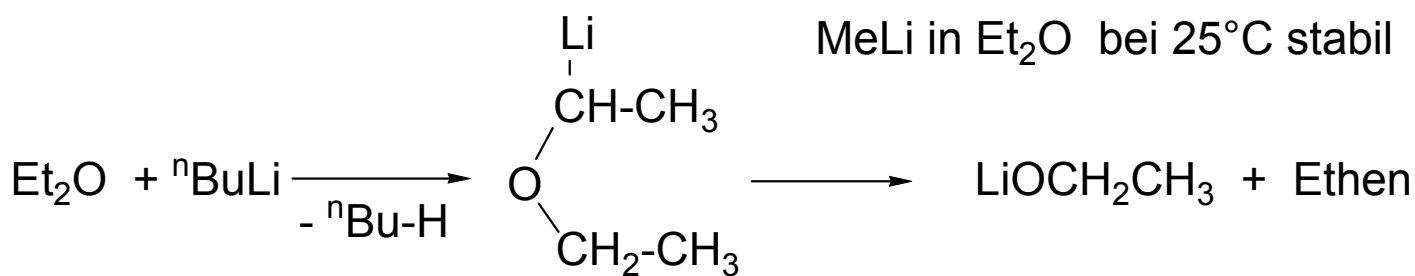
Lösung des Problems der kinetischen Inhibierung:

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.

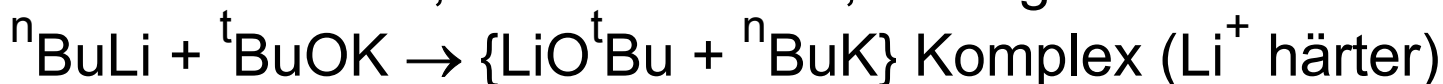
Tert. Amine haben gegenüber Etherliganden den Vorteil, dass sie nicht auf dem Weg der Etherspaltung in das Energietal der thermodynamisch begünstigten Li-Alkoxide abstürzen:

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

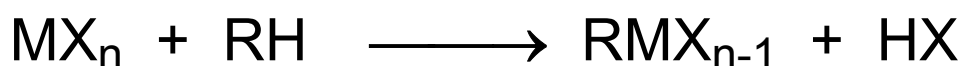
in THF (τ ca. 2 Minuten), in Et_2O (τ ca. 20 Minuten).



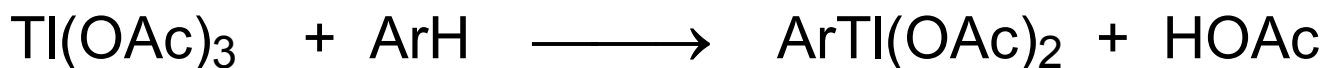
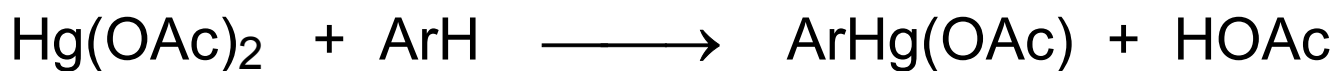
2) Der polare Anteil der Metall-Kohlenstoff-Bindung (die Basizität) kann durch Austausch von Li^+ gegen K^+ drastisch erhöht werden. Diese Strategie wird bei den sogenannten [Lochmann-Schlosser-Superbasen](#), den stärksten Basen, die wir kennen, verfolgt:



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

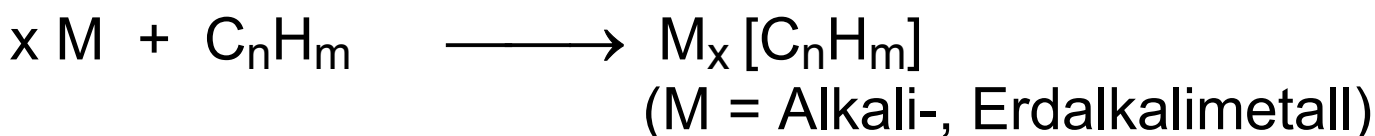


Prinzip: Elektrophile aromatische Substitution durch Metallkation R_nM^+

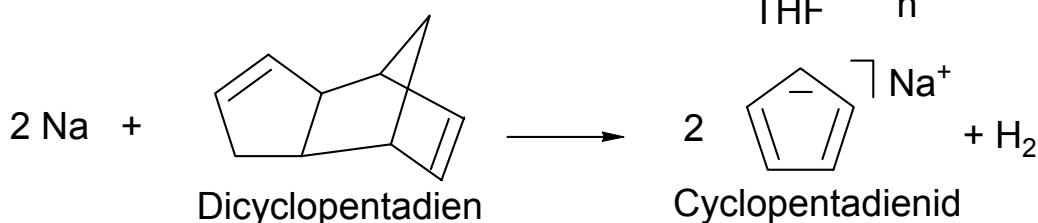
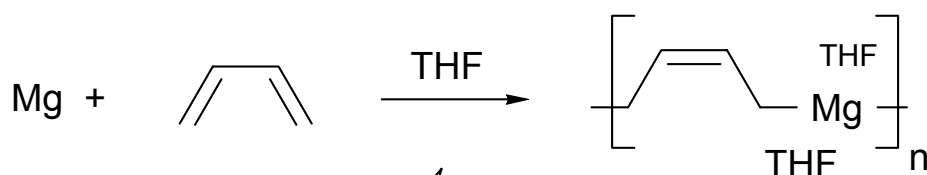
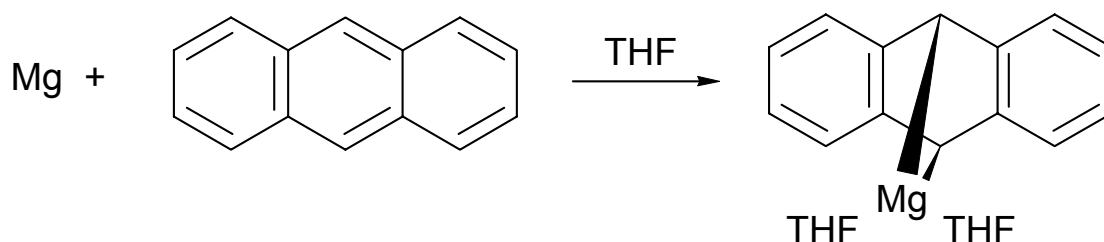


Benzol < Thiophen < Furan (Zunahme der Reaktivität und des Substitutionsgrades)

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 α -H-Eliminierung in Metallalkylen.

konzentriert polar:

mit 6 VE-HG-Hydriden:

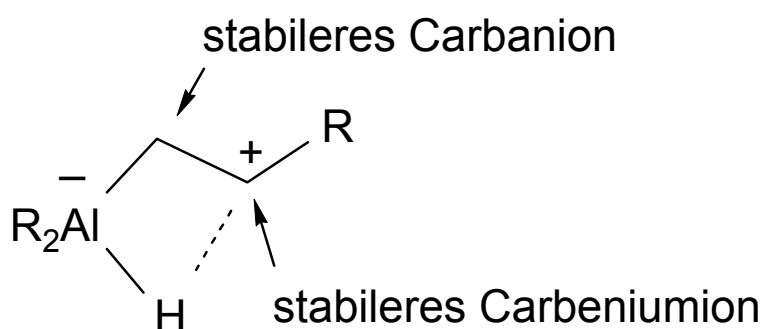
M-H = X_2B-H , X_2Al-H od.

mit ≤ 16 VE-ÜM-Hydriden

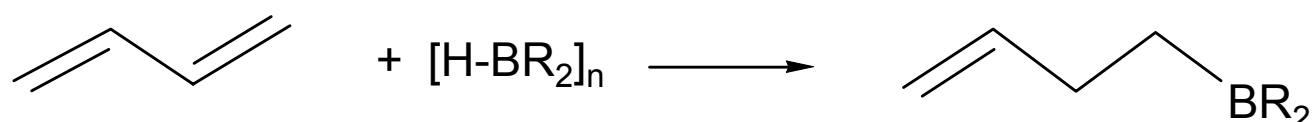
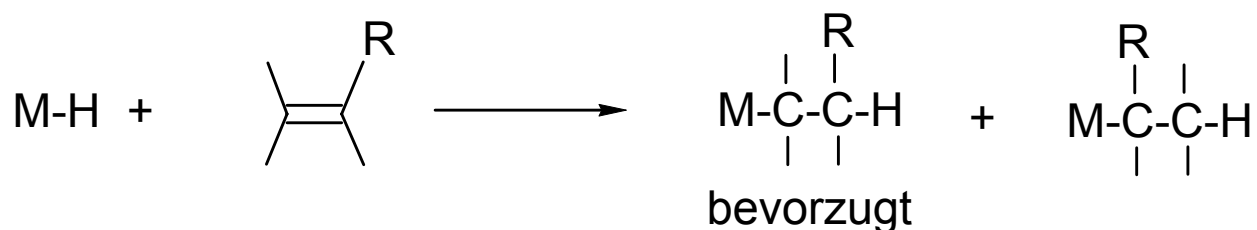
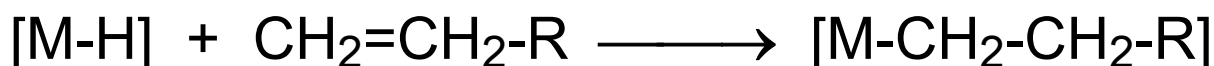
M-H = L_nZr-H , L_nPd-H

stereoselektiv *cis*, konzertiert,

Olefin-Präkoordination, regioselektiv *anti*-Markovnikov



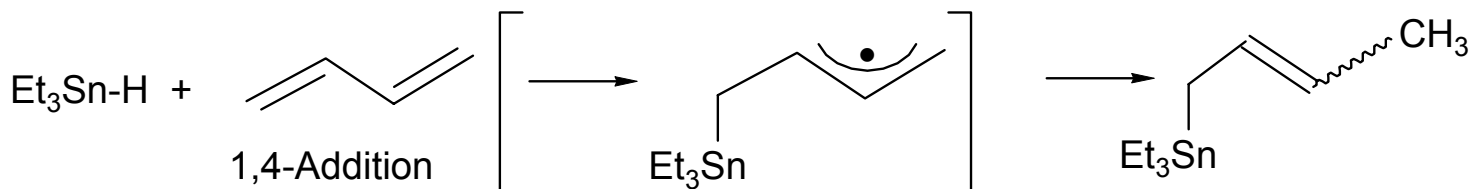
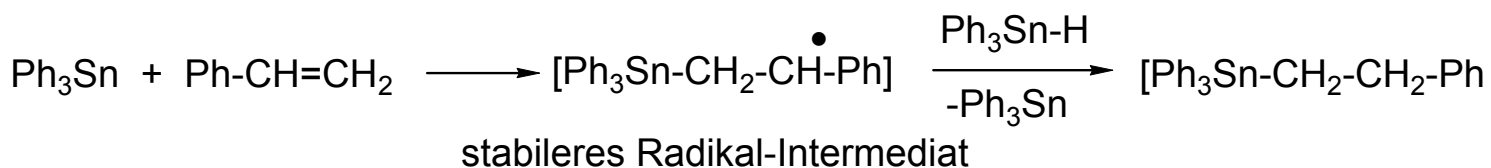
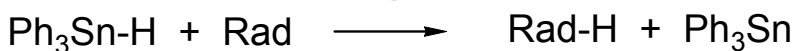
"Konzentriert" schließt den Regelfall mit ein, dass die Knüpfung der M-C-Bindung der Knüpfung der C-H-Bindung etwas voraus eilt: Reaktion über das stabilere Carbeniumion (ÜZ) zum stabileren Carbanion (GZ).



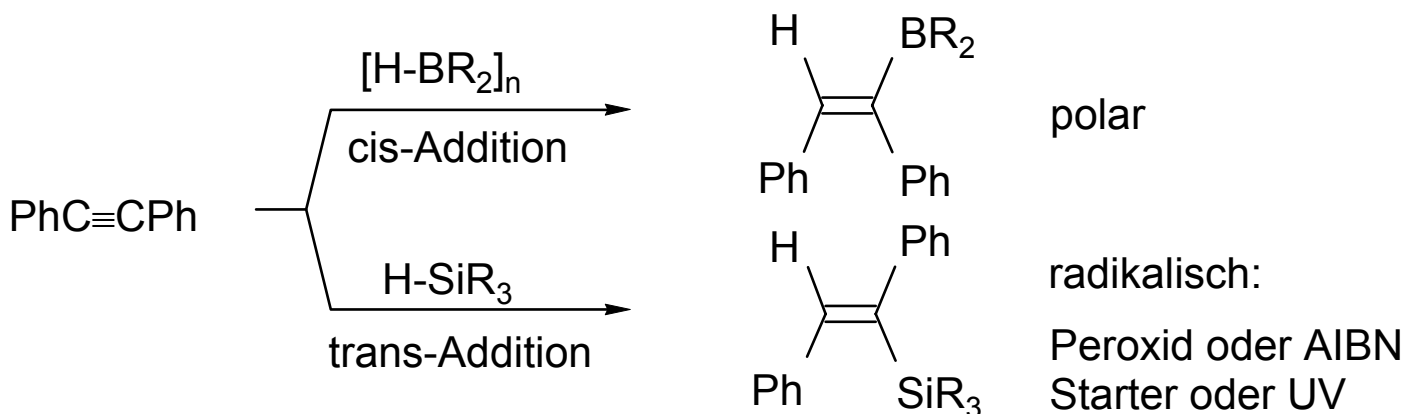
schrittweise radikalisch:

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



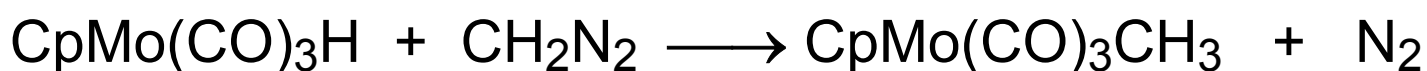
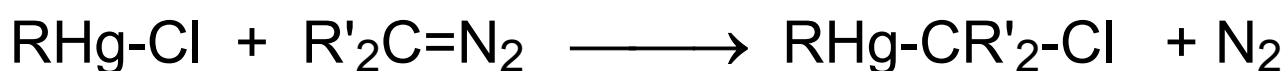
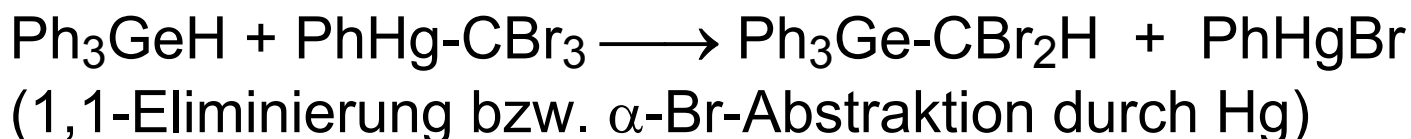
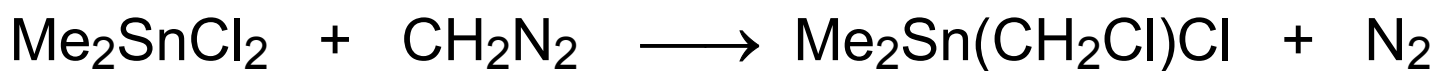
Alkine:



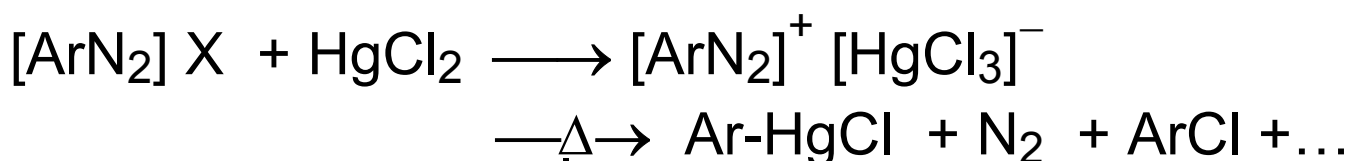
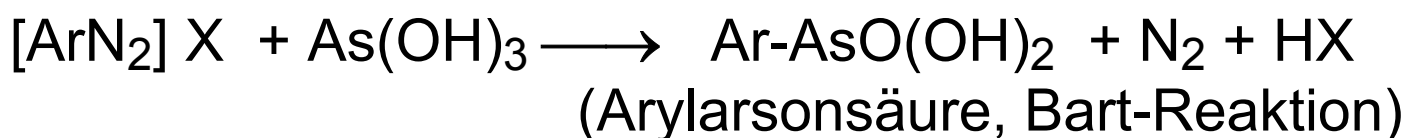
10. Carbometallierung (Insertion von Alken in M-R) (W)

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

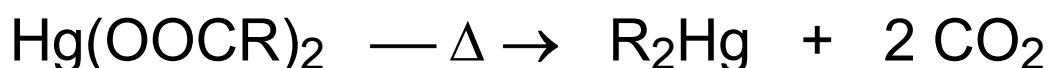
11. Carben-Insertion in M-X-Bindung (in M-H, M-Hal häufig, in M-C selten)



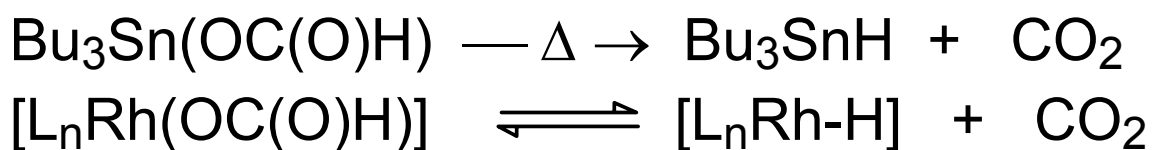
12. Arylierung über Diazoniumsalz



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



Vergleichbare Reaktionen auch von Formiaten zu Hydriden:



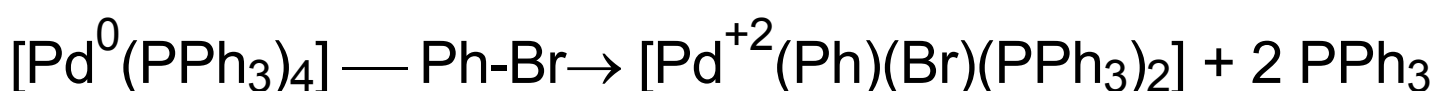
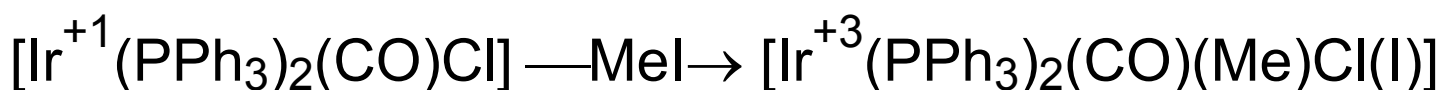
14. Oxidative 1,1-Addition von R-X an L_nM (W)

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:



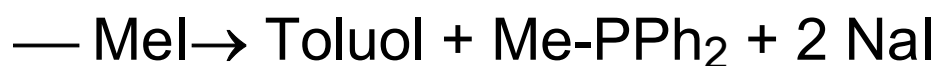
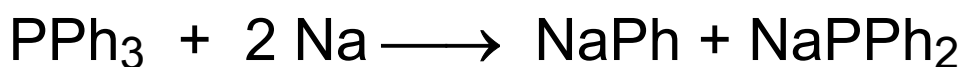
Die Direktsynthese (z.B. Grignard) ist ein Spezialfall der Oxidativen Addition am elementaren Metall.



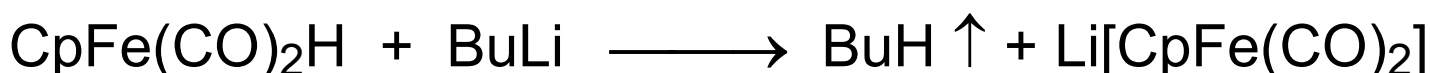
15. Metall-Nucleophil + C-Elektrophil (W)

(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).

