

Zugang: %

Passwort: %

4 Nomenklatur und Bindungstypen

Die Anzahl der C-Atome mit bindendem Abstand zum Metallatom wird als Haptizität bezeichnet. Um die Haptizität x kenntlich zu machen, wird im Namen die Bezeichnung η^x verwendet.

Verbrückende Liganden werden mit μ gekennzeichnet. Verbindungen mit Elektronenmangel (enthalten etwa Li, Be und Al) können mit Verbrückungen wie beispielsweise μ -CH₃ in M-CH₃-M bilden. Wie auch bei den verbrückenden μ -H in B₂H₆ (Dimer des BH₃) handelt es sich nicht um 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (2z2e), sondern um 3z4e-Bindungen. Die Anzahl der Metallatome, die verbrückt werden, wird als Index gekennzeichnet (etwa μ_3 , Auslassung bei μ_2 üblich: $\mu = \mu_2$).

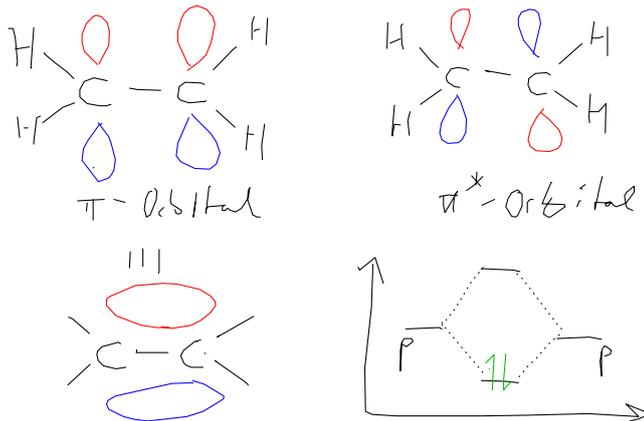
Komplexe können eingeteilt werden in σ - und π -Komplexe. σ -Komplexe werden beispielsweise von Carbanionen (sp^3 : Methylanion CH₃⁻, sp^2 : Phenylanion C₆H₅⁻ und andere Arylliganden, sp : Acetylid HC₂⁻) gebildet werden.

In Carbenkomplexen kommt es zusätzlich zur C-M-Hinbindung zu einer M-C-Rückbindung, sodass das eine bindende Elektronenpaar vom C, das andere vom M kommt.

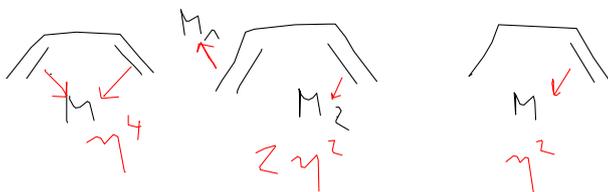
5 π -Komplexe

5.1 Alken-Komplexe

Hauptgruppenelemente bevorzugen Metall-Alkyl-Komplexe, in denen es zu einer σ -Bindung mit C-zentrierten Orbitalen kommt. Nebengruppenelemente bilden dagegen häufig π -Komplexe mit π -Systemen:



Beispielsweise kann Butadien (abhängig von den Substituenten) eine tetrahaptige Koordination, eine dihapartige Koordination oder zwei dihapartige Koordinationen ausbilden:

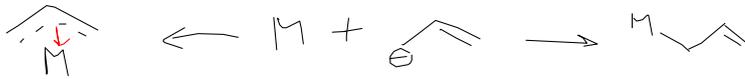


Der Grund für den Unterschied in der bevorzugten Bindungsart liegt in der Existenz partiell besetzter d -Orbitale des Metalls. Diese Orbitale können mit dem π -System des Liganden eine π -Rückbindung ausbilden. Alkyliliganden (Metalle mit vollbesetzten d -Orbitalen) ermöglichen keine solche Rückbindung, da es keine antibindenden Orbitale mit passender Symmetrie und Energie gibt, die eine Rückbindung ermöglichen würden (aus der Rückbindung kein energetischer Vorteil entsteht). (Eine genauere Diskussion folgt später.)

5.2 Allyl-Komplexe

Allyl-Liganden können mit Metallen einerseits eine normale lokalisierte η^1 - σ -Bindung eingehen und andererseits als π -System eine η^3 - π -Bindung

ausbilden:



6 Eigenschaften

6.1 Physikalische Eigenschaften

Metallorganische Verbindungen sind hauptsächlich durch ihre organischen Reste charakterisiert, von ihren Eigenschaften also eher organisch als anorganisch.

Die intermolekularen Wechselwirkungen sind hauptsächlich van der Waals-Wechselwirkungen, sodass die Substanzen niedrig schmelzend und siedend sind. Die C-M-Bindungen liegen im Bereich von 100 kJ mol^{-1} ... 300 kJ mol^{-1} . Die Bindungsstärke nimmt innerhalb einer Gruppe des Periodensystems hin zu den schwereren Homologen ab (schlechtere Überlappung der größeren M-Orbitale mit den C-Orbitalen).

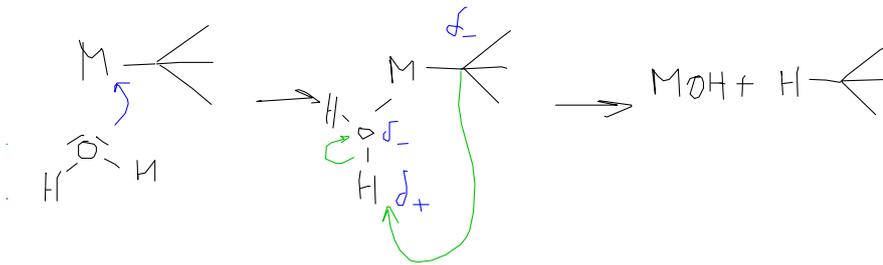
6.2 Reaktivität

Einschub zu stabil/inert Die Begriffe stabil/instabil bezeichnen die thermodynamischen Eigenschaften. Ein stabiles Molekül hat einen niedrigen Energieinhalt und ist deshalb nach thermodynamischen Gesichtspunkten nicht zur Reaktion befähigt. Instabile Systeme, in denen dennoch keine Reaktion stattfindet, da die Aktivierungsenergie zu hoch ist, sind kinetisch gehemmt (inert, aber nicht stabil). Instabile Systeme, die spontan die Aktivierungsenergie erreichen können, werden als labil bezeichnet.

Alle metallorganischen Verbindungen sind thermodynamisch instabil bezüglich Oxidation zu MO_n , H_2O und CO_2 . Die Verbindungen sind zudem häufig thermisch labil.

6.2.1 Hydrolyse

Hydrolysen wie



treten bei Metall-Alkyl-Komplexen häufig auf, da das Metall das Wasser polarisiert und somit seine Acidität erhöht. Da die organischen Liganden zudem starke Basen sind, nehmen sie das polarisierte H^+ bereitwillig auf – der Komplex wird zerstört.

M–C- π -Komplexe sind dagegen häufig hydrolysestabil, da die Liganden hier in der Regel keine starken Basen sind.

6.2.2 Oxidation

Oxidationsreaktionen treten häufig auf, da die resultierenden M–O-Bindungen in der Regel sehr stabil sind.

6.2.3 Ursachen für Reaktivität und Stabilität

Um die Stabilität einer Verbindung abzuschätzen, kann die Oktettregel (18-Elektronenregel bei Übergangsmetallverbindungen) herangezogen werden.

Allerdings sind nicht alle Verbindungen, die diese Regeln erfüllen, stabil: SiH_4 ist beispielsweise an Luft pyrophor (selbstentzündlich) und gegenüber Hydrolyse instabil, da die H-Atome das Si-Atom kaum gegenüber Reaktionspartnern abschirmen. $SiCl_4$ ist gegenüber Luft inert (Reaktion zu SiO_2 und Cl_2 wäre auch thermodynamisch ungünstig), aber auch gegenüber Hydrolyse labil.

$InMe_3$ ist eine Elektronenmangelverbindung, sodass die Reaktivität gegenüber H_2O und O_2 verständlich ist. $SbMe_3$ ist ebenfalls pyrophor, reagiert jedoch nicht mit H_2O , da es sich bei diesem Molekül um eine Lewis-Base handelt, was den Angriff der Lewis-Base H_2O erschwert ($InMe_3$ ist dagegen eine Lewis-Säure und reagiert explosionsartig).

6.2.4 Vergleich zwischen Haupt- und Nebengruppen

SiMe_4 ist bei Raumtemperatur inert gegenüber H_2O und O_2 ; TiEt_4 zersetzt bereits bei -80°C von selbst. Beide Zentralatome weisen die leeren $3d$ -Orbitale auf, die jedoch beim Si relativ hoch liegen, während sie beim Ti aufgrund der höheren Kernladung viel niedriger liegen und somit für Zersetzungsreaktionen zur Verfügung stehen.

7 Charakterisierung

Zur Charakterisierung metallorganischer Verbindungen werden die bekannten Methoden der organischen und anorganischen Chemie verwendet: Schmelz- und Siedepunkt, Brechungsindex, IR/Raman, NMR, EPR, UV/vis und Röntgenkristallstrukturanalyse (auch Elektronen- und Neutronenbeugung).

Besonders die NMR ist interessant, da es neben ^1H und ^{13}C noch viele weitere NMR-aktive Kerne gibt (^{103}Rh , ^{31}P , ^{27}Al , ^{29}Si , ^7Li , ^6Li , ...).

8 Einteilung

8.-1 Elektronegativität

Um die Polarität einer C–M-Bindung zu beschreiben, wird die Ionizität i

$$i = 1 - e^{-\left(\frac{\chi_{\text{C}} - \chi_{\text{M}}}{4}\right)^2}$$

definiert. Dabei ist χ die Elektronegativität (hier nach Allred-Rochow, aber auch andere Skalen möglich, insbesondere Pauling-EN ist sinnvoll). Die maximale Ionizität ist bei der C–Fr-Bindung (49 %) zu finden.

Diese Skala erlaubt eine neue Einteilung: (Erd-)Alkalielement-Kohlenstoff-Bindungen sind überwiegend ionogen. Die anderen Elemente bilden kovalente Verbindungen aus, wobei Li, Be, Mg, B und Al kovalente Elektronenmangelverbindungen ausbilden, die ihren Elektronenmangel häufig durch Mehrzentrenbindungen ausgleichen.

Organometallchemie
Vorlesung
2014-04-22
Prof. Dr. Eva Hey-Hawkins

Ionische Verbindungen der Form M^+R^- sind hauptsächlich die Alkali- und Erdalkali-Organyle. Solche Substanzen sind in der Regel nur in polaren Lösungsmitteln löslich.

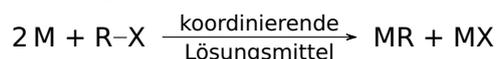
Kovalente Verbindungen können unterschieden werden in **Elektronenmangelverbindungen** wie Li-, Mg-, Be- und Al-Verbindungen (die die Oktettregel nicht erfüllen und deshalb in Form von Oligomeren mit Mehrzentrenbindungen ausbilden), **elektronenpräzise Verbindungen der Hauptgruppen** (die die Oktettregel erfüllen) und **elektronenpräzise Verbindungen der Nebengruppen** (die der 18-Elektronen-Regel folgen). Im Unterschied zu den Verbindungen der Hauptgruppenelemente können die Verbindungen der Nebengruppenelemente auch π -Bindungen ausbilden.

8.0 Darstellungsmethoden für Hauptgruppenelementorganyle

In typischen M-C-Bindungen ist das C-Atom sp^3 - (Alkylverbindungen) oder sp^2 -hybridisiert (Vinyl-, Arylverbindungen).

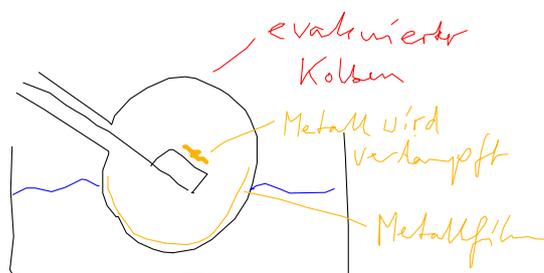
8.0.1 Direktsynthese

Eine Direktsynthese setzt voraus, dass das Metall in einer reaktionsfähigen Form vorliegt (fein verteilt und nicht passiviert, etwa durch Oxide). Dieses Metall wird mit einer halogenorganischen Verbindung umgesetzt:



Die Reaktionen laufen nur in aprotischen koordinierenden Lösungsmitteln wie Ethern und Aminen ab. Der organische Rest wird dabei vom R^+ zum R^- umgepolt und reduziert.

Um das reaktive Metall zu erhalten, kann ein Metallverdampfer (universell einsetzbar, selbst für Wolfram) genutzt werden:



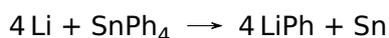
Vorteilhaft ist ein Lösungsmittel, in dem sich das Metallhalogenid nicht löst (etwa Et_2O zur Umsetzung von RCl mit Li).

8.0.2 Transmetallierung

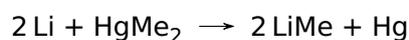
In der Transmetallierung verdrängt das unedlere Metall M (Alkali, Erdalkali, Al, Ga, Sn, Zn, Sb, Bi, Se, Te) das edlere aus einer energiereicheren Verbindung M'R:



Beispiel:

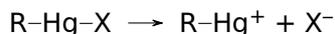


Früher wurden Reaktionen wie



gerne durchgeführt. Aufgrund der extrem hohen Toxizität der Quecksilberverbindungen spielen diese Synthesen heute kaum noch eine Rolle.

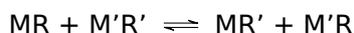
Verantwortlich für die hohe Neurotoxizität ist die Fähigkeit, R-Hg-X-Moleküle zu bilden, die nach



Quecksilber(II)-organische Kationen bilden, welche als amphiphile Verbindungen die Blut-Hirn-Schranke überwinden können und dort beispielsweise mit den Thiolgruppen des Cysteins reagiert und so Hirnprozesse stören.

8.0.3 Metallaustausch

Hier reagieren zwei Metallorganyle nach



Die Triebkraft ist selten in der Bindungsstärke zu finden (Bildung stabilerer Carbanionen); es handelt sich um ausgeprägte Gleichgewichtsreaktionen. Solche Reaktionen können nur dann durchgeführt werden, wenn eine Komponente ständig aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann (Schwerlöslichkeit oder Flüchtigkeit eines Produkts).

Beispiel:



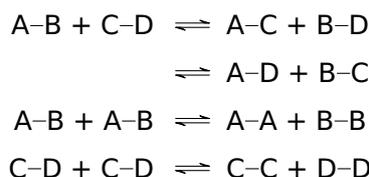
8.0.4 Metathese-Reaktionen

Beispiel für eine Metathese-Reaktion ist eine Umsetzung der Form



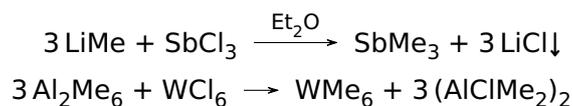
mit $X = \text{Cl}, \text{OR}, \text{OAc} = \text{OCOCH}_3, \text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$

Hauptmerkmal einer Metathesereaktion ist, dass alle folgenden Partner im Gleichgewicht stehen:



Um eine Metathese-Reaktion also synthetisch nutzen zu können, muss M elektropositiver als M' sein. Hilfreich ist außerdem, wenn das gebildete Salz MX unlöslich im verwendeten Lösungsmittel ist.

Beispiele:



Solche Reaktionen werden häufig auch als Salz-Metathese-Reaktionen bezeichnet, um sie von anderen Metathese-Reaktionen abzugrenzen.

8.0.5 Metall-Halogen-Austausch

Hier reagieren ein Lithiumorganyl (für andere Metalle wird diese Reaktion nur sehr selten eingesetzt) und ein Arylhalogenid (meist Bromide, selten Iodide, nicht Chlorid/Fluorid) nach



miteinander. Triebkraft ist die Bildung des stabileren arylischen Carbanions im Vergleich zum alkyliischen Carbanion (e^- in sp^2 -Orbitalen sind mit größerem s -Charakter kernnäher und damit besser stabilisiert als e^- in sp^3 -Orbitalen).

Die Reaktionen sind in der Regel kinetisch kontrolliert und können nur bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Die thermodynamische Reaktion wäre



Wichtig sind diese Reaktionen, weil Lithiumalkyl-Verbindungen kommerziell verfügbar sind, die Arylverbindungen dagegen nicht.

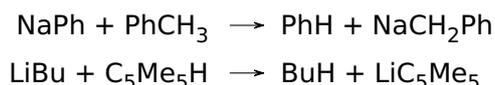
8.0.6 Metallierung

In der Metallierung reagiert ein Metallorganyl mit einer C-H-aciden Verbindung:



Hier ist wichtig, dass R^- basischer ist als R'^- ($\text{R}'\text{H}$ acider als RH). Als Basen MR eignen sich beispielsweise Lithiumalkyle. Diese sind so basisch, dass sie in der Regel auch das Lösungsmittel deprotonieren. Die Deprotonierung des Lösungsmittels sollte also entsprechend langsamer ablaufen als die gewünschte Reaktion (Arbeiten bei tieferen Temperaturen).

Beispiel:



(Die erste Reaktion ist komisch?? Recherche)

8.0.7 Mercurierung

In der Mercurierung wird ein Quecksilbersalz mit einer organischen Verbindung umgesetzt. Aufgrund der Tatsache, dass Quecksilber aus der Synthese weitgehend verbannt wurde, spielen diese Reaktionen heute kaum noch eine Rolle.

8.0.8 Hydrometallierung

Analog zur Hydroborierung (bekannt aus der OC-Vorlesung) wird bei der Hydrometallierung ein Metallhydrid mit einer Verbindung mit Mehrfachbindung umgesetzt. Dabei addiert M-H in einer konzertierten 1,2-Addition an Alkene/Alkine. Die Reaktion entspricht der Umkehrung der β -H-Eliminierung in Metallalkylen.

Die Hydrometallierung liefert aufgrund des konzertierten Mechanismus bevorzugt das anti-Markownikoff-Produkt und funktioniert in der Regel nur bei terminalen Alkenen/Alkinen.

8.0.9 Carbometallierung

Statt eines Metallhydrids kann auch ein Metallorganyl addiert werden (Carbometallierung). Im Gegensatz zur Hydrometallierung verlaufen diese Reaktionen irreversibel, da die gebildeten C-C-Bindungen sehr stabil sind.

8.0.10 Carbeninsertion

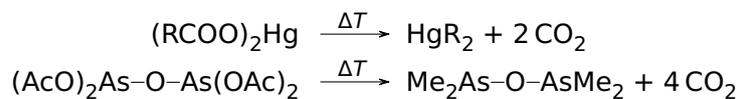
Carbene lassen sich aus Diazomethan (welches leicht im Diazomethan-Generator hergestellt werden kann; was ist das??) herstellen und insertieren in viele Bindungen:

Beispiel:

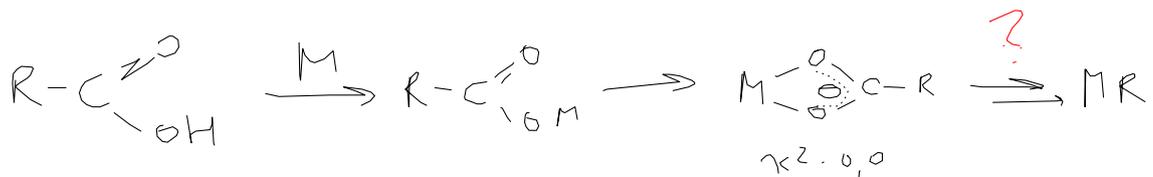


8.0.11 Decarboxylierung

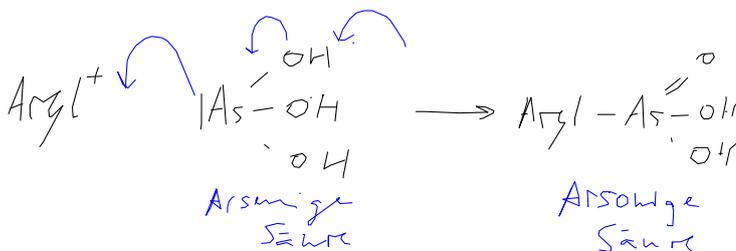
Beispiele:



Die Reaktion verläuft über einen κ^2 -O,O-Komplex, aus dem dann vermutlich über einen viergliedrigen Übergangszustand CO_2 abgespalten wird.



8.0.12 Arylierung mittels Diazoniumsalz



8.1 Alkalimetall-Verbindungen

Li- und Na-Verbindungen sind leichter zu synthetisieren und zu handhaben. Es handelt sich um stark polare kovalente Bindungen, die zu Brückenbildung neigen (wie Be, Mg, Al, Cu, Ag). Mit Lewis-basischen Lösungsmitteln können Solvens-separierte Ionenpaare erzeugen, wodurch sich Basizität und Nucleophilie der organischen Reste erhöht.

Organometallchemie

Vorlesung

2014-04-29

Prof. Dr. Eva Hey-Hawkins

Wichtige Trends und Eigenschaften sind

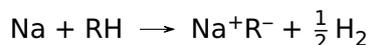
- Zunahme der Reaktivität hin zu schwereren Homologen (Li \Rightarrow Cs, Be \Rightarrow Ba)
- Zunahme der Basizität (Li \Rightarrow Cs, Be \Rightarrow Ba)
- Zunahme der Reaktivität (NaR > LiR > MgR₂ > AlR₃)
- starker Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktivität (Donor-Lösungen mit O- oder N-Heteroatomen)
- alles Elektronenmangelverbindungen, die danach streben, das Oktett zu erreichen – koordinierende Lösungsmittel wie THF und Tetramethylethyldiamin TMEDA bilden etwa AlMe₃(thf), MgMe₂(tmeda)

Die wichtigsten Alkali- und Erdalkali-Elemente sind in der Organometallchemie Li, Na und Mg. K- und Ca-Organyle sind reaktiver als die leichteren Homologen, weisen jedoch sonst kaum synthetische Vorteile gegenüber diesen auf, sodass sie praktisch nicht zum Einsatz kommen. Die Herstellung von Rb-, Cs-, Sr- und Ba-organischen Verbindungen (RbR, CsR, SrR₂, BaR₂) erfordert schließlich sehr sperrige Reste R und hat gegenwärtig keine Anwendung.

8.1.1 Natrium-organische Verbindungen

Na-organische Verbindungen können in der Regel als ionisch aufgebaute Festkörper beschrieben und betrachtet werden. Li-Organyle sollten dagegen eher als Verbindungen mit polar kovalente Bindungen aufgefasst werden. Die Darstellungsmethoden für Li und Na sind dennoch sehr ähnlich.

Für Na-Organyle gibt es auch die Möglichkeit der Darstellung über Redoxreaktionen (etwa $RH = H(cp)$):



Wird Na in Toluol refluxiert, entsteht ein Na-See, der beim Abkühlen unter Rühren einen hochreaktiven Na-Sand bildet. Dieser muss dann abgetrennt werden und in einem koordinierenden Lösungsmittel (in aller Regel THF) suspendiert werden. Speziell bei der Reaktion mit dem Cyclopentadien gibt es das Problem, dass als reversible Konkurrenzreaktion eine Dimerisierung (Diels-Alder-Addukt) auftritt. Hier muss das Monomer (von Fe, welches die Zersetzung katalysiert) abdestilliert werden und dann direkt mit dem Na zur Reaktion gebracht werden.

8.1.2 Lithium-organische Verbindungen

Li-organische Verbindungen wurden erstmals 1914 von Schlenk dargestellt. Üblich waren früher Transmetallierungs- und Metallaustausch-Reaktionen mit Hg.

Li-Organyle streben nach Vervollständigung des Oktetts mit koordinierenden Lösungsmitteln. Ist dies nicht möglich, kann auch Oligomerisierung stattfinden. Die Organyle sind allgemein sehr reaktiv und müssen unter Luft- und H₂O-Ausschluss gehandhabt werden.

Ab 1930 wurden Li-Organyle regelmäßig eingesetzt, insbesondere aufgrund ihrer gegenüber den Grignard-Reagenzien erhöhten Reaktivität. (Sind auch Grignard-Reagenzien zu reaktiv, werden Al-, Zn- und B-Organyle eingesetzt.)

Li-Organyle haben drei große Nachteile:

- sehr empfindlich gegenüber H₂O und O₂
- löslich in Donorlösungsmitteln (auch Vorteil wegen Bildung solvensseparierter Ionenpaare $[Li(sol)]^+$ und $[R(sol)]^-$): LiR deprotoniert (kinetisch gehemmt) etwa Et₂O und wird dabei zerstört (Lösung: Zugabe von 20% Überschuss)
- thermisch labil wegen β -H-Eliminierung unter Bildung von (schwerlöslichem) LiH und Alken

Synthesen

Üblich sind

- Direktsynthese aus Li-Pulver (pyrophor und hochreaktiv gegenüber N₂ und CO₂; immer mit Ar arbeiten!) und RX mit X = Cl, Br
RI sind zu reaktiv:

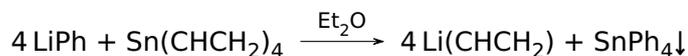


- Metall-Halogen-Austausch



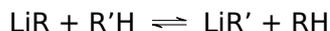
mit Aryl-, Alken- oder Alkinverbindungen R' und meist R = Bu.

- Vinyl- und Allyl-Li-Verbindungen über Metall-Metall-Austausch:



unter Retention der Konfiguration. Mechanistisch ist dies so zu verstehen, dass Ph⁻ zuerst unter Erweiterung der Koordinationssphäre auf das Sn übergeht, das Sn dann vom Vinyl/Allyl abgeht und erst dann das Li elektrophil angreift. Diese Reaktion läuft in vier Stufen ab, wobei die Ausfällung des SnPh₄ das Gleichgewicht auf die Seite des LiCHCH₂ verschiebt.

- Metallierung nach



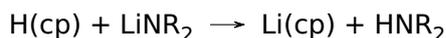
oder billiger mit anderen Li-Basen wie etwa Bis(trimethylsilyl)amin LiN(SiMe₃)₂ nach



Haupttriebkraft von Metallierungen ist die höhere Acidität (niedrigerer *pK_a*) von R'H gegenüber dem gebildeten RH.

pK_a-Werte unter <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pktable/index.htm>

Metallierung ermöglicht auch eine einfachere Synthese von Lithiumcyclopentadienid:



Kommentar zur Schreibweise : Je nach Lehrbuch ist die Schreibweise RLi oder LiR bevorzugt. RLi kommt aus der organischen Chemie, wo die funktionelle Gruppe in der Regel am Schluss steht; die Konvention LiR entspricht der IUPAC-Reihenfolge Kation-Anion (andererseits sind metallorganische Verbindungen keine echten Ionensubstanzen).

Struktur

Li-Organyle treten im Festkörper assoziiert auf, um den Elektronenmangel auszugleichen. Beispielsweise bildet MeLi ein Heterocuban-Gerüst (abgeleitet vom Cuban C₈H₈). Jede der Heterocuban-Einheiten wechselwirkt mit acht weiteren umgebenden Heterocuban-Einheiten (schwächere Wechselwirkung, jedoch in der Regel nicht durch unpolare Lösungsmittel spaltbar). Pro Dreiecksfläche aus drei Li⁺ und einem CH₃⁻ (oder umgekehrt) stehen nur 2 e⁻ zur Verfügung (4z2e, alle Li haben das Oktett).

Im Lösungsmittel beeinflusst das Lösungsmittel den Assoziationsgrad. Je besser das Lösungsmittel koordiniert, desto mehr wird die Assoziation aufgebrochen.

Assoziation in Lösungsmitteln kann über Molekulargewichtsbestimmung und NMR (⁷Li-¹³C-Kopplung) nachgewiesen werden.

Organometallchemie

Vorlesung

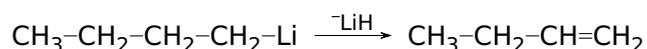
2014-05-06

Prof. Dr. Eva Hey-Hawkins

Kommerziell erhältlich sind 2,0 mol L⁻¹ MeLi und 1,6 mol L⁻¹ BuLi Ebenfalls kommerziell erhältlich ist PhLi, welches sich aber auch im Labor aus PhBr und Alkylolithium-Reagenzien darstellen lässt.

8.1.3 Selbstzersetzung

Trägt das β-C-Atom einer Li-organischen Verbindung ein H-Atom, so ist eine β-H-Eliminierung unter Bildung von Alken und LiH möglich, etwa



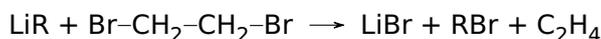
Beim sec-BuLi ist die Reaktion durch die geringere Aktivierungsenergie auf dem Weg zur Bildung des höher substituierten Alkens noch schneller:



8.1.4 Konzentrationsbestimmung

Bei der Doppeltitration nach Gilmann (1964) wird zunächst die Gesamtmenge an Li-Spezies (alle basisch: LiR, LiOH, LiOR, LiH) bestimmt, indem die Lösung hydrolysiert wird und dann mit HCl titriert wird.

Bei der zweiten Titration wird dann mit einem Überschuss 1,2-Dibromethan umgesetzt, wobei das Li-Alkyl nach



umgesetzt wird. Nach erneuter Hydrolyse werden dann alle Spezies bis auf das umgesetzte LiR bestimmt.

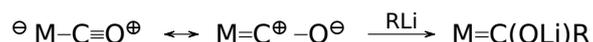
Häufig wird nicht titriert und ein Überschuss von 10 % . . . 15 % eingesetzt, um den natürlichen Zerfall zu kompensieren.

8.1.5 Einsatz in der Synthese

Häufig werden Li-organische Verbindungen mit Metallhalogeniden umgesetzt und zur Bildung anderer Metallorganika genutzt. Für Hauptgruppenmetalle sind dabei Alkyl- und Arylreste bevorzugt, für Nebengruppenmetalle eher π -Systeme.

Vorteil Li-organischer Verbindung ist, dass sie aufgrund ihrer hohen Basizität praktisch alle organischen und metallorganischen Verbindungen deprotonieren können und so leicht in andere Li-organische Verbindungen überführt werden können (etwa Darstellung von Ferrocenyllithium).

Wie Grignard-Reagenzien lassen sich auch Li-Organyle mit polarisierten Mehrfachbindungen umsetzen (Ketone, Imine, Nitrile) und sind reaktiver als diese. Analog lassen sich auch Metallcarbonyle umsetzen, wobei Metallcarbenkomplexe entstehen.



8.1.6 Andere Alkalimetalle

Na-organische Verbindungen können durch Direktsynthese hergestellt werden. Vorteil der Na-organischen Verbindungen ist, dass sie billiger und einfacher zu synthetisieren sind.

Möglich sind auch Metallierung und Transmetallierung (früher aus Hg-Organyle, heute aus BuLi).

Die Reaktivität der Alkali-organischen Verbindungen steigt mit der Masse des Alkalimetalls an. Li-organische Verbindungen sind dabei immer noch wesentlich reaktiver als Mg-organische Verbindungen. Besonders bei Li lassen sich durch Variation von Lösungsmittel und Liganden Basizität und Nucleophile eingestellt werden (besser koordinierende Lösungsmittel er-

höhen in der Regel Basizität und Nucleophilie). Pentylkalium (welches aufgrund seiner geringen Selektivität praktisch nie eingesetzt wird) ist ein Feststoff.

Anellierte Aromaten (wie Naphthalin und Anthracen) lassen sich mit Na und Li (in TMEDA) zu sehr intensiv gefärbten paramagnetischen Aromaten (Naphthalenid, Anthracenid) überführen (*single electron transfer*, SET), die so stabil sind, dass sie nicht zur Abspaltung eines H·-Radikals führen und an Na in flüssigem NH₃ erinnern. Das Standardpotential C₁₀H₈|C₁₀H₈⁻ ist -2,5 V.

8.2 Erdalkalimetalle – Grignard-Reagenzien

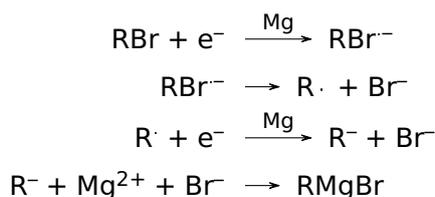
Von den Erdalkaliorganyle sind die Ca-, Sr- und Ba-Verbindungen zu reaktiv und Be-Verbindungen zu toxisch als dass sie in der Synthese eine Bedeutung hätten. Mg-Organyle weisen eine Schrägbeziehung zu den Li-Organyle auf, sind jedoch weniger reaktiv als diese.

Aufgrund der Zweibindigkeit des Mg gibt es hier die Möglichkeit, homoleptische Komplexe (gleiche Liganden wie in MgR₂ und MgX₂) oder heteroleptische Komplexe (unterschiedliche Liganden wie in RMgX) zu bilden. Auch Mg-organische Verbindungen sind als Elektronenmangelverbindungen Lewis-Säuren und bilden Addukte mit OR₂, NR₃, PR₃ und Liganden; sie können aber auch oligomerisieren.

8.2.1 Synthese

Für die Direktsynthese müssen die Mg-Späne zunächst durch Befreiung der MgO-Schicht aktiviert werden. Dies kann geschehen durch (physikalische) Reinigung im Ultraschallbad oder durch (chemische) Anoxidation (etwa mit I₂ oder 1,2-Dibromethan) der Oberfläche. Alternativ kann das Pulver neu unter Inertbedingungen aus MgCl₂ und einem Reduktionsmittel als fein verteiltes Pulver hergestellt werden.

Die Darstellung von Grignard-Reagenzien läuft über Elektronenübertragungsreaktionen



ab, deren Übergangszustände durch etherische Lösungsmittel stabilisiert werden. Die Reaktion zwischen Mg und Alkylhalogeniden kann aus Sicht des Mg als oxidative Addition des Alkylhalogenids an das Mg bezeichnet werden; alternativ kann sie auch als reduktive Metallierung des Alkylhalogenids beschrieben werden.

Aufgrund der Tatsache, dass die Bildung der Grignard-Reagenzien über einen SET-Mechanismus abläuft, können sich die intermediär gebildeten Radikale, die eine relativ lange Lebenszeit haben, umlagern bevor sie das Halogenid, das im ersten Schritt austritt, wieder anlagern.

Für die Darstellung von Grignard-Reagenzien eignen sich die unreaktiven Fluoride nicht, Iodide sind zu reaktiv. Es gibt deshalb nur RMgCl- und RMgBr-Reagenzien.

8.2.2 Schlenk-Gleichgewicht

Elektronenpräzise Verbindungen, in denen die Halogen-Atome verbrücken, treten bevorzugt auf, aber auch organische Reste können über Mehrzentrenbindungen verbrücken. Da diese Verbindungen alle im Gleichgewicht vorliegen, können sie definiert nur dann umgesetzt werden, wenn sie irgendwie aus dem Gleichgewicht isoliert werden können (Organometallchemie) oder als einzige reagieren (organische Chemie).

Organometallchemie

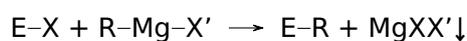
Vorlesung

2014-05-13

Prof. Dr. Eva Hey-Hawkins

Mg kann vierfach tetraedrisch koordiniert sein, aber auch eine Aufweitung der Koordinationssphäre durch Einbeziehung der *d*-Orbitale und Bildung von *dsp*³- und *d*²*sp*³-Hybridorbitalen ist möglich. Dass das Gleichgewicht der Mg-Spezies in Grignard-Reagenzien in der Praxis viel komplizierter ist als in der Literatur dargestellt, lässt sich an (elektronenpräzisen) Verbindungen wie Mg₄Me₂Cl₆(THF)₆ mit einer Bisheterocuban-Grundstruktur (zwei Ecken fehlen) und μ₂- und μ₃-Cl-Brücken erkennen (lässt sich auffassen als Kokristallisat von 2 MeMgCl, 2 MgCl₂ und 6 THF).

In der Organometallchemie dienen Grignard-Reagenzien als Alkylierungsmittel:



Ihr großer Vorteil liegt darin, dass aufgrund der geringeren Reaktivität keine Etherspaltung auftritt.

Der Assoziationsgrad wird stark dadurch beeinflusst, wie sterisch anspruchsvoll der organische Rest der Grignard-Verbindung ist. Sehr sperrige Reste bevorzugen das Monomer RMgX.

8.3 Gruppe 13

8.3.1 Überblick

Aus der Gruppe 13 sind hauptsächlich die Al-Organyle interessant. Ga- und In-Organyle sind sehr teuer, werden aber häufig für die Darstellung von III/V-Halbleitern (GaN, GaAs, InP, ...) eingesetzt. Tl-Organyle zeichnen sich dadurch aus, dass sie als TIR-Verbindungen vorliegen; sie sind einerseits weniger reaktiv und somit stabiler (teilweise sogar so hydrolysestabil, dass sie in H₂O dargestellt werden können) als LiR, haben aber andererseits den Nachteil der hohen Toxizität.

8.3.2 Aluminium-organische Verbindungen

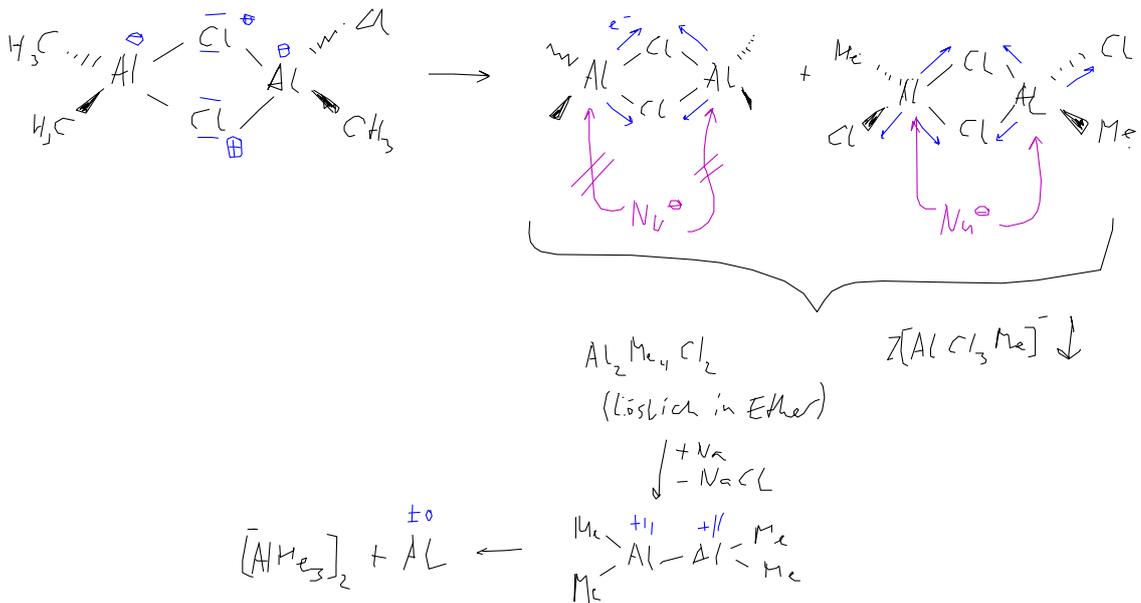
Al-Organyle sind günstiger als Li- und Mg-Alkyle. Die AlR_{3-n}X_n (mit n = 3, 2, 1, 0) haben allesamt nur sechs Valenzelektronen. Sie sind starke Lewis-Säuren, die zur Assoziation neigen. Al-Organyle können als X eine große Vielfalt an Gruppen tragen (etwa F, Cl, Br, I, H, NR₂, OR, ...), die jedoch größtenteils keine Anwendung haben.

Technische Herstellung

Die Darstellung von Al-Organyle erfolgt durch Direktsynthese in einer Redoxreaktion.



Diese Gleichung ist jedoch stark vereinfacht, da auch alle Zwischenformen zwischen AlCl₃ und AlMe₃ auftreten können. Die Herstellung ist deshalb kompliziert:



Einschub: Kinetische Stabilisierung

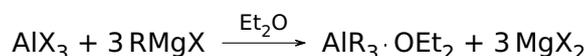
Als kinetische Stabilisierung bezeichnet man Verfahren, die durch Einsatz sperriger Reste die Reaktivität so weit herabsetzen, dass thermodynamisch instabile Stoffe nicht mehr zur Reaktion mit sich selbst befähigt sind. Im Falle von $\text{R}_2\text{-Al-Cl}$ (mit $\text{R} = \text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{-CH}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$, $\text{-C}(\text{CH}_3)_3$, 2,4,6-substituierte Aromaten, ...) wird einerseits die Dimerisierung zu $\mu_2\text{-R}_2\text{-AlCl}_2\text{Al-R}_2$ verhindert, andererseits kann das durch Reduktion mit K gewonnene $\text{R}_2\text{-Al-Al-R}_2$ stabilisiert werden.

Die Doppelbindungsregel besagt, dass Elemente der 2. Periode Doppelbindungen ausbilden, um die Oktettregel zu erreichen. Sie gilt für die Elemente ab der 3. Periode nicht mehr, da die π -Bindungen bei diesen Elementen nur noch sehr schwach sind, sodass Polymerisierung unter Ausbildung vieler Einfachbindungen bevorzugt ist.

Verbindungen mit Elementen ab der 3. Periode, die dennoch Mehrfachbindungen enthalten, können durch sperrige Reste kinetisch stabilisiert werden (Diphosphene $\text{RP}=\text{PR}$, Diarsene $\text{RAS}=\text{AsR}$, $\text{RAS}=\text{PR}$, P C-R mit $\text{R}=\text{tBu}$, $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$, $\text{R}_2\text{Sn}=\text{PR}$, $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$).

Darstellung im Labor

Im Labor werden bevorzugt Metathese-Reaktionen der Form



bevorzugt.

Die AlR_3 sind starke Lewis-Säuren und bilden mit Lewis-Basen Addukte. In Abwesenheit von Lewis-Basen bilden sich Dimere aus.

Die AlR_3 -Dimere (die nur entstehen können, wenn die organischen Reste nicht zu sperrig sind) haben zwei verbrückende Methylgruppen. Der Viererling in der Mitte dieser Verbindung kann als 4z4e-Bindung beschrieben werden. Üblich ist aber auch, sie als zwei 3z2e-Bindungen zu beschreiben.

Im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur sieht man vom Al_2Me_6 nur ein Signal. Dies hat damit zu tun, dass die 3D-Struktur der Dimeren sich dynamisch verändert. Diese dynamische Veränderung ist viel schneller als die Zeitskala des NMR-Geräts, sodass im Spektrum nur ein Signal (Mittelwert) auftaucht. Bei tiefen Temperaturen (-47°C) werden dann zwei Signale mit dem Peakflächenverhältnis 2:1 beobachtet.

^{27}Al -NMR-Spektren ermöglichen vor allem eine Aussage darüber, welche Koordinationszahl das Al in einer Verbindung aufweist. Niedrige Koordinationszahlen weisen größere Verschiebungen auf.

Organometallchemie
Vorlesung
2014-05-13
Dr. Kornelia Zeckert

Organometallische Verbindungen sind hochreaktiv, da sie kinetisch labil sind. Sie hydrolysieren schnell und reagieren schnell mit O_2 aus der Luft. Bei der Arbeit mit solchen Verbindungen ist es wichtig, vorher zu wissen, welche Reaktionen mit H_2O , O_2 , CO_2 und anderen Stoffen, mit denen diese Verbindungen in Kontakt kommen, reagieren können. Außerdem sollten immer geeignete Löschmittel bereitgehalten werden, da sich im Brandfall auch die organischen Lösungsmittel entzünden können.

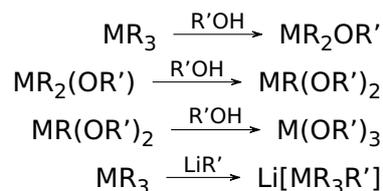
Innerhalb der Gruppe 13 bevorzugen alle Elemente bis auf das Tl die Oxidationsstufe +III, Tl bevorzugt +I. Hinzu den schweren Homologen ist die niedrigere Oxidationsstufe immer leichter zu stabilisieren. Trotzdem sind auch kinetisch stabilisierte Al(I)-Verbindungen bekannt (etwa AlCp^* , welches zum Tetramer mit sechs Al-Al-Bindungen reagiert, wobei Cp^{*} ein

fünffach methylierter Cp⁻-Ligand ist). Auch Element(II)-verbindungen sind bekannt. Sind die Verbindungen nicht kinetisch stabilisiert, so kommt es häufig zu Disproportionierung:



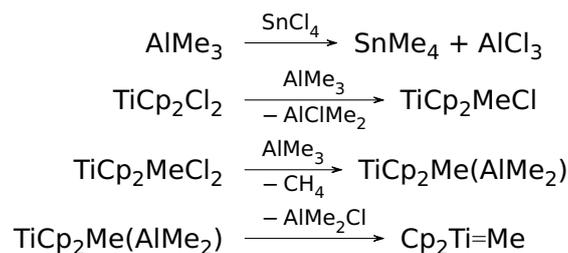
Während BH₃ und AlMe₃ hohe Neigung zur Dimerisierung zeigen, bevorzugen GaR₃- und InR₃-Verbindungen eher Monomere, besonders wenn diese durch intramolekulare Donor-Akzeptor-Bindung mit intramolekular mit einer Lewis-basischen Gruppe (etwa tertiäre Amine) stabilisiert werden. Für Al sind solche Verbindungen ebenfalls möglich, Al bevorzugt aber trotzdem die Dimerisierung. Die Verbindungen sind stark lichtempfindlich und oxidationsempfindlich (Metalle werden reduziert, organische Reste oxidiert).

MR₃-Verbindungen sind als Elektronenmangelverbindungen starke Lewis-Säuren und reagieren mit Nucleophilen:



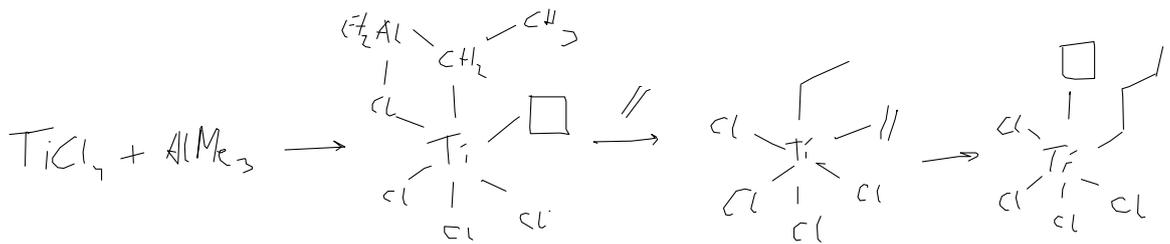
Die Metallat-Bildung mit Li-Organyle ist bei allen Elemente von Al bis In anzutreffen.

Mit anderen Lewis-Säuren neigen Al-Organyle zu Reaktionen wie



wobei TiCp₂Cl₂ das Titanocendichlorid (zwei pentahaptige Cyclopentadienid-Liganden) darstellt und TiCp₂Me(AlMe₂) das Tebbe-Reagenz, welches mit Basen zum Carbenkomplex Cp₂Ti=Me reagiert. Dieser kann dann zur Methylierung von Carbonylverbindungen genutzt werden (anders als Ph₃P=CH₂ auch an Carbonsäurederivaten).

Im Ziegler-Natta-Verfahren (heterogene Katalyse) reagiert AlMe₃ mit TiCl₄ zu einer Verbindung, die die Carbometallierung erleichtert.



9 Übergangsmetallorganische Verbindungen

9.1 Energetische Betrachtung

Im Rahmen der Vorlesung werden drei Typen von metallorganischen Übergangsmetallverbindungen behandelt:

1. Carbonylverbindungen mit σ -Donor-/ π -Akzeptor-Liganden

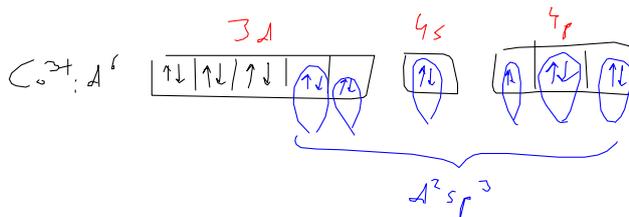
Die äußeren Übergangsmetalle (*d*-Block) bevorzugen mit CO die Koordination über das C, während die inneren Übergangsmetalle (*f*-Block) in aller Regel die Koordination über das O des CO bevorzugen. Da CO auch zur π -Rückbindung befähigt ist, können von einem CO-C mehrere Metallatome (bis zu drei) koordiniert werden (worunter allerdings der Grad der CO-Bindung erniedrigt wird).

2. Alkyl/Aryl-Verbindungen mit reinen σ -Donor-Liganden

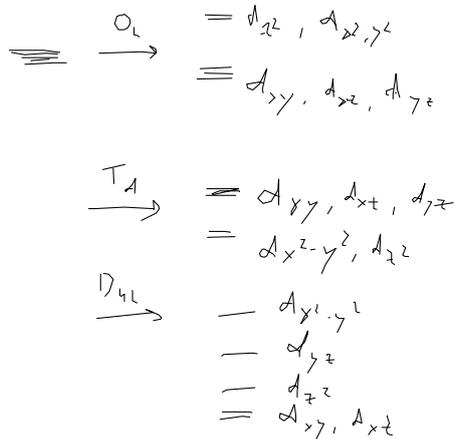
3. π -Komplexe mit reinen π -Donor-Liganden

Bindungstheorien, die die Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand erklären, sind:

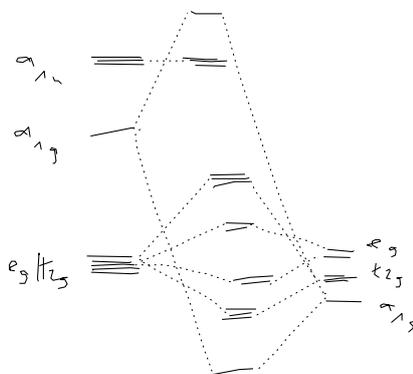
- Valenzstrukturtheorie (VB-Theorie), die die Wechselwirkung einer Lewis-Säure (Metallzentrum) mit einer Lewis-Base (Ligand, $2e^-$ -Donor) als lokalisierte kovalente Bindung beschreibt. So wird für Co^{3+} -Komplexe eine d^2sp^3 -Koordination mit Oktaedersymmetrie vorhergesagt. Es müssen jedoch eine Reihe Eigenschaften (Koordinationszahl, Magnetismus) bekannt sein und die Theorie stößt schnell an ihre Grenzen.



- Kristallfeldtheorie (erweitert: Ligandenfeldtheorie, die zusätzlich kovalente Wechselwirkungen berücksichtigt, aber immer noch von Punktladungen ausgeht). Die Aufspaltung der Atomorbitale wird durch Annäherung von Punktladungen (Liganden) erklärt. Es muss jedoch die Geometrie des Komplexes bereits bekannt sein.



- Die beiden Theorien werden in der Molekülorbitaltheorie kombiniert, wobei die VB-Theorie sich in den untersten MO-Orbitalen (die aus Kombination der Ligandenorbitale mit den $(n-1)d$ -, ns - und np -Orbitalen des Metallzentrums hervorgehen) und die LF-Theorie in den MO-Orbitalen mit überwiegendem $(n-1)d$ -Charakter wiederfindet.



(Liganden haben t_{1u} -, nicht t_{2g} -FO??)

Weist der Ligand leere π -Orbitale (π^* -Orbitale) auf, die zur π -Rückbindung befähigt sind, so können diese mit den t_{2g} -Orbitalen des Metallzentrums in Wechselwirkung treten und diese so absenken. Auf diese Weise lässt sich erklären, warum CO- und CN⁻-Liganden so starke Liganden sind und bevorzugt kinetisch relativ inerte und thermodynamisch stabile *low spin*-Komplexe bilden. Andererseits ist auch klar, warum Cl⁻ und H₂O so schwache Liganden sind; diese heben aufgrund ihrer π -Donor-Eigenschaften die t_{2g} -Orbitale sogar in den antibindenden Charakter an.

Konzeptioneller Vorteil der MO-Theorie gegenüber der LFT ist auch, dass sie Wechselwirkungen als kovalente Bindungen erklärt und nicht über elektrostatische Abstoßung.

Mögliche Orbitale für Wechselwirkungen mit t_{2g} -Orbitalen des Metallzentrums (π -Rückbindung) sind p - und d -Orbitale von atomaren sowie π -Orbitale von Molekülliganden.

9.2 18-Elektronenregel

Liganden, die sowohl σ -Donoren als auch π -Akzeptoren sind, führen zu einer Struktur in der MO-Theorie, in der 18 Valenzelektronen für das Metallzentrum bevorzugt sind. Die beteiligten bindenden Orbitale sind die a_{1g} - (teilweise $(n)s$ -Charakter), e_g ($(n-1)d$ -Charakter), t_{1u} (teilweise $(n)p$ -Charakter) und t_{2g} -Orbitale (überwiegend $(n-1)d$ -Charakter).

9.2.1 Klasse 1: 12-22 Valenzelektronen

Zwar ist es energetisch sehr günstig, die a_{1g} -, e_g - und t_{2u} -Orbitale zu besetzen. Ist der Ligand jedoch zu keiner Rückbindung in der Lage (sind also die t_{2g} -Orbitale nichtbindend und die e_g^* -Orbitale nur schwach antibindend, da σ -Donor schwach oder $3d$ -Metall) spielt es überhaupt keine Rolle, wie die t_{2g} - und e_g^* -Orbitale besetzt sind. Alle Anzahlen an Valenzelektronen zwischen (einschließlich) 12 und 22 Valenzelektronen sind also denkbar und möglich.

9.2.2 Klasse 2: ≤ 18 Valenzelektronen

Sind die Liganden zwar starke σ -Donoren ($4d/5d$ -Metalle), sodass die e_g^* -Orbitale hoch liegen, jedoch keine π -Akzeptoren, so ist zwar die Besetzung der e_g^* -Orbitale sehr ungünstig (keine Komplexe mit mehr als 18 Elektronen), es spielt jedoch keine Rolle, wie viele t_{2g} -Orbitale besetzt werden, sodass alle Anzahlen von Valenzelektronen zwischen 12 und 18 vorkommen können.

9.2.3 Klasse 3: 18 Valenzelektronen

Bei Komplexen, die die 18-Elektronenregel erfüllen, gibt es symmetrisch und energetisch zu den t_{2g} -Orbitalen passende unbesetzte Ligandenorbitale, so kommt es zu einer π -Rückbindung. Die Energiedifferenz zwischen t_{2g} und e_g^* ist dann sehr groß, sodass Komplexe mit 18 Valenzelektronen energetisch besonders günstig sind.

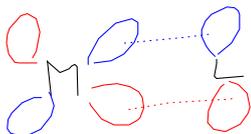
Für quadratisch planare Komplexe gilt analog die 16-Elektronen-Regel.

9.3 Einteilung metallorganischer Übergangsmetallverbindungen

σ -Liganden binden koordinativ an die Metalle mit einem an einem Atom lokalisierten Orbital:



π -Liganden können zusätzliche π -Rückbindungen realisieren:



CO kann als Molekül nur in einer Form vorliegen. Demgegenüber können Liganden wie Alkene und Phosphane durch Variation der Substituenten in ihren Bindungseigenschaften beeinflusst werden. Werden beispielsweise an das Ethen elektronenziehende Liganden angebracht, werden die π -Orbitale energetisch angehoben, die π^* -Orbitale abgesenkt, wodurch der Ligand nur noch schwacher σ -Donor wird, jedoch starker π -Akzeptor.

Die σ -Donor-Eigenschaft rührt in der Regel von HOMO-Orbitalen her, die π -Akzeptor-Eigenschaft meist von LUMO. π -Donor-Eigenschaften sind in der Regel eher schwach und rühren meist von Orbitalen her, die energetisch unter dem HOMO liegen.

9.3.1 Carbonyl-Komplexe der Übergangsmetalle

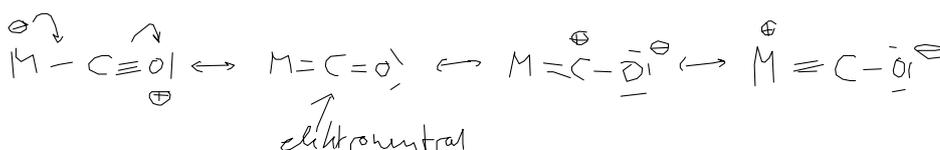
CO-Komplexe sind (fast) ausschließlich für Übergangsmetalle bekannt. CO ist ein wichtiger und vielseitiger Ligand in der Organometallchemie und stabilisiert niedrige Oxidationsstufen. Die meisten Komplexe sind thermisch labil. Sie werden entsprechend zur Darstellung fein verteilter Metalle ein-

gesetzt und erlauben somit die Darstellung auch anderer metallorganischer Verbindungen.

CO-Komplexe erfüllen in der Regel die 18-Elektronenregel. Dies ist besonders für Verbindungen wie $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Gruppe 6), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Gruppe 8) und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Gruppe 10) leicht zu sehen. Elemente aus ungeraden Gruppen bilden in der Regel Dimere (Gruppe 7: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$; Gruppe 9: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) mit M–M-Einfachbindungen, sodass auch hier die 18-Elektronenregel erfüllt wird.

Eine Ausnahme ist das $\text{V}(\text{CO})_6$ (17 Valenzelektronen), welches keine V–V-Bindung ausbilden kann, da hierfür die stabile oktaedrische Koordinationssphäre aufgegeben werden müsste und ein sterisch ungünstige Gebilde entstehen würde. Allerdings ist $\text{V}(\text{CO})_6$ ein Oxidationsmittel und reagiert mit Na zum Salz $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$, in dem V die Oxidationsstufe –1 aufweist.

In gewissen Grenzen lässt sich die MO-theoretische Betrachtung auch mit Resonanzformeln wiedergeben:

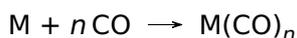


Während die erste Resonanzformel nur die σ -Donor-Eigenschaft wiedergibt, spiegeln die folgenden auch die π -Akzeptor-Eigenschaft wider.

Während frühe Übergangsmetalle zu wenig Elektronen aufweisen, um von der π -Akzeptor-Eigenschaft des CO-Liganden Gebrauch machen zu können, haben die späten Übergangsmetalle zu viele, sodass sie keine geeigneten σ -Akzeptoren mehr sind. Entsprechende CO-Komplexe können dennoch dargestellt werden, indem die frühen Übergangsmetalle reduziert werden (negativ geladene Metallzentren) und die späten oxidiert werden (positiv geladene Metallzentren).

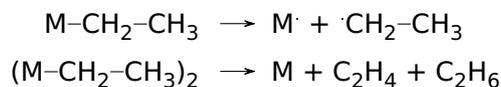
Synthese

Die Metallcarbonyle werden in der Regel durch Direktsynthese mit CO und M dargestellt:



M kann dabei *in situ* aus Metallverbindung und Reduktionsmittel freigesetzt werden. Als Reduktionsmittel kommen CO, H_2 und AlEt_3 (Reduktionsmittel ist hier Et^-) infrage.

Möglichkeiten der Zersetzung eines Metallalkyls sind Radikalabspaltung und Abspaltung zweier Liganden unter Disproportionierung dieser:



Die Preise der Metallcarbonyle sind in erster Linie von der Zugänglichkeit der reinen Metallverbindungen abhängig. Der technische Herstellungsprozess ist dagegen eher billig.

Eigenschaften

Aufgrund der hohen Ligandenfeldaufspaltung ($32\,000\text{ cm}^{-1} \cong 4\text{ eV} \cong 312\text{ nm}$) sind die $\text{M}(\text{CO})_n$ -Komplexe farblos.

Organometallchemie
Vorlesung
2014-06-03
Dr. Kornelia Zeckert

Folien für Struktur-Seminar unter
<http://www.uni-leipzig.de/~zeckert/>
user:
pw:

Carbonylverbindungen sind nicht nur historisch sehr wichtig, sondern sind auch als Vorläufer in der Synthesechemie von Bedeutung. Die Verbindungen können im Direktverfahren aus den Metallen und CO dargestellt werden.

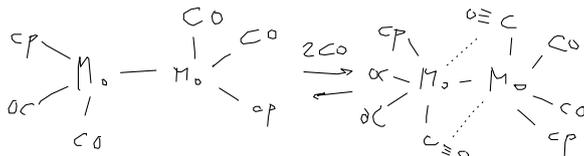
Carbonylkomplexe folgen der 18-Elektronen-Regel mit großer Strenge. Die Stabilisierung von instabilen Carbonylkomplexen mit Elektronenmangel an den Metallen kann sowohl durch M-M-Bindungen als auch durch Verbrückung über CO-Liganden erfolgen.

9.3.2 Elektronische Struktur

Ein terminaler CO-Ligand liefert dem M-Zentrum zwei Elektronen, während ein verbrückender CO-Ligand formal pro M-Zentrum nur ein Elektron zur Verfügung stellt (μ_3 -CO entsprechend $\frac{2}{3}$ Elektronen pro M-Zentrum).

Die Grenzen des Konzepts der 18-Elektronen-Regel sind bei Clustern mit mehr als vier M-Atomen erreicht. Hier gelten die Wade-Mingos-Regeln.

Es gibt zwei Formen der Verbrückung. Bei der symmetrischen Verbrückung bildet ein CO-Ligand zu beiden M-Zentren eine σ -Bindung und eine π -Rückbindung aus. Im Falle der unsymmetrischen Verbrückung wird nur zu einem M-Atom eine σ -Bindung aufgebaut, zum zweiten kann aufgrund der geometrischen Verhältnisse nur eine π -Bindung ausgebildet werden (siehe Folien).



Charakterisierung

Die Strukturaufklärung erfolgt mit

- Infrarotspektroskopie (IR)
- Röntgenkristallstrukturanalyse (RKSA)
- NMR-Spektroskopie (bei diamagnetischen Verbindungen)
- EPR-Spektroskopie (bei paramagnetischen Verbindungen)

Dabei ist IR die Methode der Wahl zur Unterscheidung terminaler und verbrückender CO-Liganden, da über die Schwingungsfrequenz der CO-Bindung etwas über den Grad der CO-Bindung und damit über den Verbrückungsgrad ausgesagt werden kann.

Im CO ist das C negativ polarisiert und das O positiv polarisiert. Mit der Bindung an das M-Zentrum steigt auch die positive Partiaalladung am C-Atom. Dadurch nähern sich die Partiaalladungen von C und O „wieder“ an und die Bindung wird stärker kovalent.

Wichtiger ist jedoch die π -Rückbindung, die wiederum die C=O-Bindung schwächt. Dadurch sinkt der Grad der Bindung und damit auch die Schwingungsfrequenz (beziehungsweise die Wellenzahl $\tilde{\nu}$) der CO-Valenzschwingung.

Die Bereiche, in denen sich die Schwingungsfrequenz befinden kann, sind jedoch relativ groß:

terminal („ μ_1 “)	2120 cm^{-1} ... 1850 cm^{-1}
verbrückend ($\mu_2 = \mu$)	1850 cm^{-1} ... 1750 cm^{-1}
verbrückend (μ_3)	1730 cm^{-1} ... 1620 cm^{-1}

Dies hängt damit zusammen, dass die CO-Schwingung auch von der Stärke der Rückbindung zum Metallzentrum abhängt. Je höher die HOMO des M-Zentrums liegen (je höher die Elektronendichte am Metall), umso stärker wird die CO-Bindung geschwächt.

Wichtig ist:

- Die Anzahl der IR-aktiven Schwingungen (Anzahl der Banden) bestimmt sich aus der Symmetrie der Komplexe.
- Die Lage der Absorption ist abhängig vom Grad der CO-Bindung. Dieser wiederum ergibt sich aus
 - der Geometrie (terminal, μ_2 -verbrückend, μ_3 -verbrückend)
 - Stärke der σ -Hin- und π -Rückbindung – Elektronendichte am M-Zentrum (nur isoelektronische und isostrukturelle Komplexe vergleichbar)
 - Art der *trans*-ständigen Liganden: starke π -Akzeptoren stärken die CO-Bindung, schwache π -Akzeptoren schwächen sie (mehr Elektronendichte für π -Rückbindung zum CO übrig)

Mithilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse lassen sich Bindungsabstände bestimmen. Aufgrund von Fehlordnung sind jedoch die Standardabweichungen häufig so hoch, dass die Abstände nicht sehr spezifisch für die Bindungsordnung sind.

Wichtig ist auch die NMR. Hier sind jedoch dynamische Effekte zu beachten. Für das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden beispielsweise zwei Signale erwartet (2:3-Verhältnis für axiale und äquatoriale Liganden), jedoch aufgrund der Berry-Pseudorotation nur eines beobachtet.

IMG 7491+davor

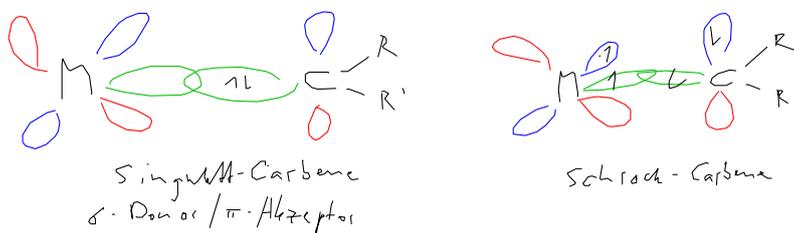
Folgereaktionen

Substitutionsreaktionen sind sowohl thermisch als auch photochemisch möglich. Im ersten Schritt wird CO meist durch Liganden (wie CH_3CN und THF) ersetzt, die selbst labile M–L-Bindungen eingehen. In Abhängigkeit von der Stärke der Liganden L werden dabei eine unterschiedliche Anzahl

an CO-Liganden ersetzt. In der Regel lassen sich nicht alle CO-Liganden ersetzen, denn durch Ersetzen von CO durch einen schwächeren π -Akzeptor wird die Bindung zu den verbleibenden CO-Liganden gestärkt (trans-Effekt). Danach werden die eigentlich gewünschten Liganden angebracht. Es eignen sich Lewis-Basen, Alkene oder Arene. 2 e^- -Donoren wie PR_3 , (py) und Furan ersetzen dabei 1 CO, Butadien 2 CO und Benzol/Toluol 3 CO.

Additionsreaktionen an den Liganden sind ebenfalls möglich, da dieser durch die M-C- σ -Bindung positiv polarisiert wird. Beispielsweise kann MeLi an $W(CO)_6$ addieren und so einen Fischer-Carbenkomplex bilden. Dieser reagiert mit dem Meerwein-Reagenz ($[Me_3O][BF_4]$) unter Addition von Me^+ .

Die Fischer-Carbene sind Singulett-Carbene



Organometallchemie

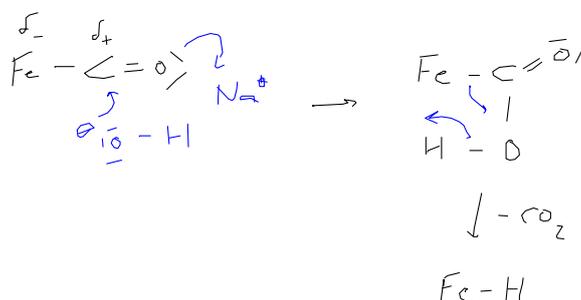
Vorlesung

2014-06-10

Prof. Dr. Eva Hey-Hawkins

Hiebersche Basenreaktion – Metallhydride

Reagiert ein Eisen-Carbonyl-Komplex mit einer Lauge, so bildet sich ein Eisenhydrid-Komplex (hydridisches H).



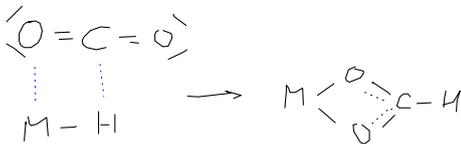
Die Polarität ist so, dass dem H eine negative Partialladung zukommt (H^-). Dies wird auch durch die Frequenz im IR-Spektrum bestätigt. Dennoch reagieren die Hydride aufgrund der Polarisierung, die durch die CO-Liganden

hervorgerufen wird, in Folgereaktionen bevorzugt als acide H-Verbindung unter Bildung eines Tetracarbonylferrat(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$.

Die Bildung der Carbonyl-Metallate (negativ geladene Metall-Carbonyl-Komplexe) kann auch durch Reduktion der Moleküle mit Na in THF oder NH_3 durchgeführt werden. $\text{M}(\text{CO})_n^{2-}$ werden dabei aus $\text{M}(\text{CO})_{n+1}$, $\text{M}(\text{CO})_n^-$ aus $\text{M}_2(\text{CO})_{2n+1}$ dargestellt.

Reaktionen von Metallhydriden

Die Metallhydride können jedoch nicht nur als Brønsted-Säuren reagieren, sondern auch an Doppelbindungen addieren:



Ebenso sind Additionen an Alkene und Alkine möglich (Hydrometallierung).

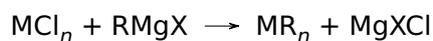
Auch eine Reaktion als $\text{S}_{\text{N}}2$ -Nucleophil an C-Elektrophile mit nucleofuger Abgangsgruppe ist möglich. Neben C-Substraten sind auch Si-Substrate und elektrophile Metallverbindungen, wie $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ möglich.

Übergangsmetall-Alkyl(Aryl)-Verbindungen

Neben Reaktionen wie



können zur Bildung homoleptischer Übergangsmetallorganyle Reaktionen von Grignard-Reagenzien mit den Metallchloriden genutzt werden:

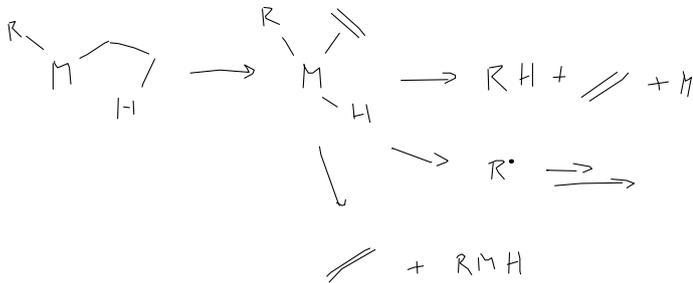


Statt Grignard-Reagenzien werden auch Li- oder Al-Organyle eingesetzt.

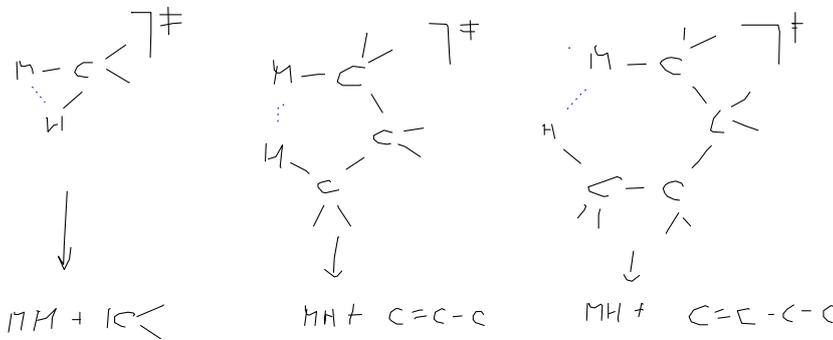
Die so dargestellten Verbindungen (etwa TiBn_4) sind weit von der 18-Elektronen-Regel entfernt. Auch die Koordinationsgeometrien sind in Komplexen wie ScR_3 , TiR_4 , VR_5 nicht ideal. Aufgrund der hohen Oxidationszahl am Metall sind Komplexe wie CrR_6 auch thermodynamisch ungünstig.

Da H^- gut mit den Lewis-sauren Metallzentren reagieren kann, ist (insbesondere bei unvollständiger Koordinationssphäre) die β -Hydrid-Eliminierung bevorzugt und verläuft entsprechend schnell. Auf die β -Hydrid-Eliminierungen

folgen dann weitere Zersetzungsreaktionen, bei der keine definierten Produkte mehr entstehen:



Daneben sind auch Homolysen (Zersetzung über Radikale), $\alpha/\gamma/\delta$ -Hydrid-Eliminierungen und reduktive Eliminierung (besonders bei H- oder Alkylgruppen) möglich:

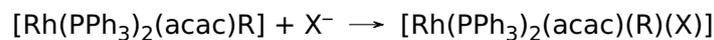


Die Übergangsmetall-Organyle können in Umkehrung der β -Hydrid-Eliminierung auch durch Insertion von Übergangsmetallhydriden an ungesättigte Verbindungen hergestellt werden.

Als Folgereaktionen für Reaktionen wie



kann auch das Gegenion in die Koordinationssphäre eintreten, wenn die Koordinationszahl dies erlaubt:



Verhinderung der Zersetzung von Übergangsmetallalkylen

Entsprechend den obigen Betrachtungen sollten Übergangsmetall-Alkyl-Komplexe keine β -H-Atome aufweisen (Methyl-Liganden $-\text{CH}_3$, *neo*-Pentyl-Liganden $-\text{CH}_2\text{CMe}_3$) und eine abgesättigte Koordinationssphäre aufweisen. Insbesondere sind freie Koordinationsstellen in *cis*-Stellung zu vermeiden (etwa durch Chelat-Liganden).

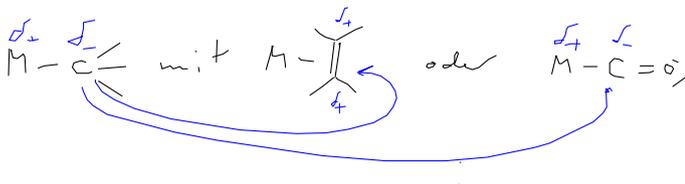
Charakterisierung von Übergangsmetallalkylen

Übergangsmetallalkyle können mit ^{13}C -NMR nachgewiesen werden. Interessant sind dabei insbesondere Kopplungen mit den Metallzentren. Um diese beobachten zu können, müssen bei M-Atomen mit seltenem NMR-aktiven Isotop ^{13}C -markierte Liganden genutzt werden.

Kerne mit Spins von $\frac{1}{2}$ sind besonders leicht zu untersuchen. Quadrupolkerne (Spins von $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ und mehr) führen in der Regel zu starker Linienverbreiterung.

Reaktivität von Übergangsmetallalkylen

Typisch sind Reaktionen wie



die vor allem zur Katalyse von Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden.

M-C-Bindungen können aber auch mit protischen Verbindungen (Phenolen, Alkoholen, Aminen, ...) gespalten werden, wobei das Alkan und der Komplex des Metall mit der protischen Verbindung entstehen. Ist der H^+ -Donator nur schwach koordinierend, bedarf es eines weiteren Liganden.

Weiterhin möglich sind Reaktionen mit Halogenen, wobei der Halogenid-Komplex und das Alkylhalogenid entstehen.

Auch möglich sind Insertionen von CO_2 (wie bei den Hydriden), die zur Bildung von Carbonylaten führt (Formiate bei der Insertion in Hydride).

9.3.3 π -Komplexe

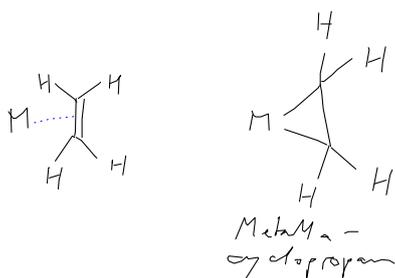
π -Komplexe bilden neben der σ -Donor-Bindung (π -Donor-Bindung) eine π -Akzeptor-Bindung (δ -Akzeptor-Bindung) aus. Für erstere Bindung muss der Ligand ein (energetisch und symmetrisch passendes) besetztes Orbital (HOMO) aufweisen, für zweite ein (ebenfalls passendes) unbesetztes Orbital (LUMO). Entsprechend muss das Metallzentrum ein leeres Orbital (partiell besetzte d -Orbital) und ein besetztes Orbital (besetzte d -Orbitale) aufweisen.

Bei den Hauptgruppenmetallen kann nur die Donor-Bindung ausgebildet, die Akzeptor-Bindung nicht. Entsprechend sind die Hauptgruppenmetallkomplexe weniger stabil.

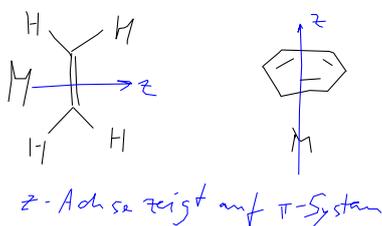
Organometallchemie
Vorlesung
2014-06-17
Prof. Dr. Eva Hey-Hawkins

Der erste bekannte Alken-Komplex war das Zeise-Salz ($K[PtCl_3(C_2H_4)]$). Es entsteht durch Ethanolyse von $K_2[PtCl_6]$, wobei *in situ* Ethanol zu Ethen dehydratisiert wird.

Mit Metallzentren mit teilweise besetzten *d*-Orbitalen bildet Ethen einen *side on*-Komplex, wobei das gefüllte π -Orbital eine σ -Bindung zum Metallzentrum ausbildet. Mit elektronenreichen Metallzentren kann zusätzlich eine π -Akzeptor-Wechselwirkung mit den π^* -Orbitalen des Ethens ausgebildet werden. Dadurch wird die Bindung im Ethen zunehmend (hin zur Einfachbindung) geschwächt, die Bindung zwischen dem Metallzentrum und den C-Atomen gestärkt. Im Grenzfall ist eine Beschreibung als Metallcyclopropan möglich:

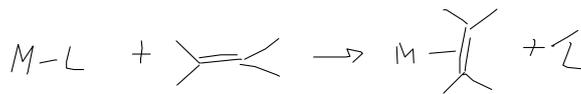


In den MO-theoretischen Betrachtungen zeigt die z-Achse per Konvention vom Metallzentrum auf das π -System:



Darstellung von Alken-Komplexen

Alken-Komplexe werden in der Regel durch Substitutionsreaktionen gebildet:



Bei 1,3-Butadien, welches als 4 e⁻-Donor fungiert, ist zu beachten, dass es im unkoordinierten Zustand bevorzugt in der transoiden Form vorliegt und durch die Koordination in die cisoiden Konformation gezwungen wird. Dies hat einen leicht negativen Einfluss auf die Komplexstabilität, der jedoch durch den Chelateffekt überkompensiert wird.

Neben Substitutionsreaktionen kommt auch die Direktsynthese in Frage:

- Es wird ein Metallsalz mit einem Reduktionsmittel in fein verteilter Form gebildet. Das *in situ* gebildete Metall kann dann mit dem Alken reagieren.
- Das Metall kann auch im Metallverdampfer in die Gasphase überführt werden und dann mit dem Alken bei niedrigen Temperaturen co-kondensiert (CK) werden.

Homoleptische Metall-Alken-Komplexe sind bei Raumtemperatur in der Regel stabil, zerfallen bei höheren Temperaturen aber in das nackte Metall und das Alken. Sie sind damit gute Ausgangsverbindungen für Reaktionen, in denen ein reaktives Metall benötigt wird, welches dann mit einem anderen Stoff umgesetzt werden kann.

Charakterisierung von Alken-Komplexen

Möglich sind ¹H- und ¹³C-NMR sowie Schwingungsspektroskopie (IR/Raman), wobei bei immer beobachtet wird, dass die C=C-Bindung aufgrund der π-Rückbindung in die π*-Orbitale eine geringere Kraftkonstante aufweist als im C₂H₄.

Alkin-Komplexe

Analog zu Alken-Komplexe sind auch Alkin-Komplexe möglich. Anders als Alkene können Alkine aber auch an zwei Metallzentren koordinieren. Sind die Metalle zusätzlich durch eine M-M-Bindung gebunden und die M-C-Bindungen stark, so ist eine Beschreibung als Dimetalltetrahedran möglich. Solche Verbindungen (insbesondere Co₂(CO)₆(Alkin)) werden in der organischen Chemie auch genutzt, um Alkine zu schützen (beispielsweise gegen Hydrierung).

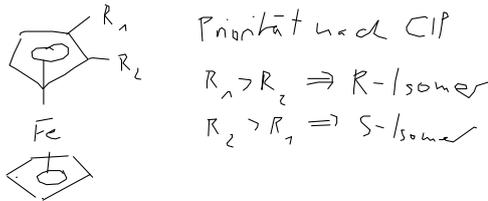
Cyclopentadien-Komplexe und Ferrocen

Beim Cyclopentadienid sind η^1 -, η^3 - und η^5 -Komplexe besonders verbreitet.

Ferrocen ist ein η^5 -Sandwich-Komplex mit einem Fe^{2+} -Zentrum. Die MO-theoretische Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Ferrocen erfordert zunächst eine Kombination der Ligandenorbitale. Die so erhaltenen Fragmentorbitale können dann mit den symmetrisch passenden Orbitale des Metallzentrums kombiniert werden.

Liganden an einem Cyclopentadienylring des Ferrocen werden mit 1,2,3,4,5 lokalisiert, Liganden am anderem Ring mit 1',2',3',4',5'. Die Bezeichnung bei mehreren Substituenten an einem Ring kann mit oder gegen den Uhrzeigersinn erfolgen (je nach Priorität der Substituenten).

Disubstituierte Cyclopentadienyl-Liganden zeigen in η^5 -Komplexen planare Chiralität:



Reaktivität von Ferrocen

Ferrocene reagieren wie Benzol(derivate) in Friedel-Crafts-Reaktionen. Die Trennung der Produkte erfolgt meist per Säulenchromatografie. Dies ist möglich, da Ferrocene hydrolyse- und oxidationsstabil sind (wenn es ihre Substituenten sind).

Ferrocene können lithiiert werden. Danach sind alle für Li-organische Verbindungen typische Reaktionen möglich.

Mit Oxidationsmitteln reagiert Ferrocen zum Ferrociniumion ($E^\circ = 0,40\text{ V}$). Es wird auch als Standard in der Cyclovoltammetrie eingesetzt.