

OC IV

metallorganische Chemie

Dr. Dorian Didier



dorian.didier@cup.uni-muenchen.de



Büro: F 3.080
Lab: F 3.062



Dorian Didier Research Group



DidierResearchGroup

0

Inhaltsübersicht

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

Methoden zur Herstellung von Organometallverbindungen

2

s-Block Organometallverbindungen

Alkalimetalle (Li, Na) und Erdalkalimetalle (Mg)

3

Organo-Halbmetailverbindungen (p-Block)

Bor und Silicium

4

Organometallische Chemie der Übergangsmetalle (d-Block)

a

frühe Übergangsmetalle

Titan und Zircon

b

klassische Übergangsmetalle

Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, usw...

c

späte Übergangsmetalle

Kupfer, Zink und Gold

5

Organolanthanoide (f-Block)

Lanthan, Cer und Samarium

0

Inhaltsübersicht

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

Methoden zur Herstellung von Organometallverbindungen

2

s-Block Organometallverbindungen

Alkalimetalle (Li, Na) und Erdalkalimetalle (Mg)

3

Organo-Halbmethylverbindungen (*p*-Block)

Bor und Silicium

4

Organometallische Chemie der Übergangsmetalle (*d*-Block)

a

frühe Übergangsmetalle

Titan und Zircon

b

klassische Übergangsmetalle

Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, usw...

c

späte Übergangsmetalle

Kupfer, Zink und Gold

5

Organolanthanoide (*f*-Block)

Lanthan, Cer und Samarium

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

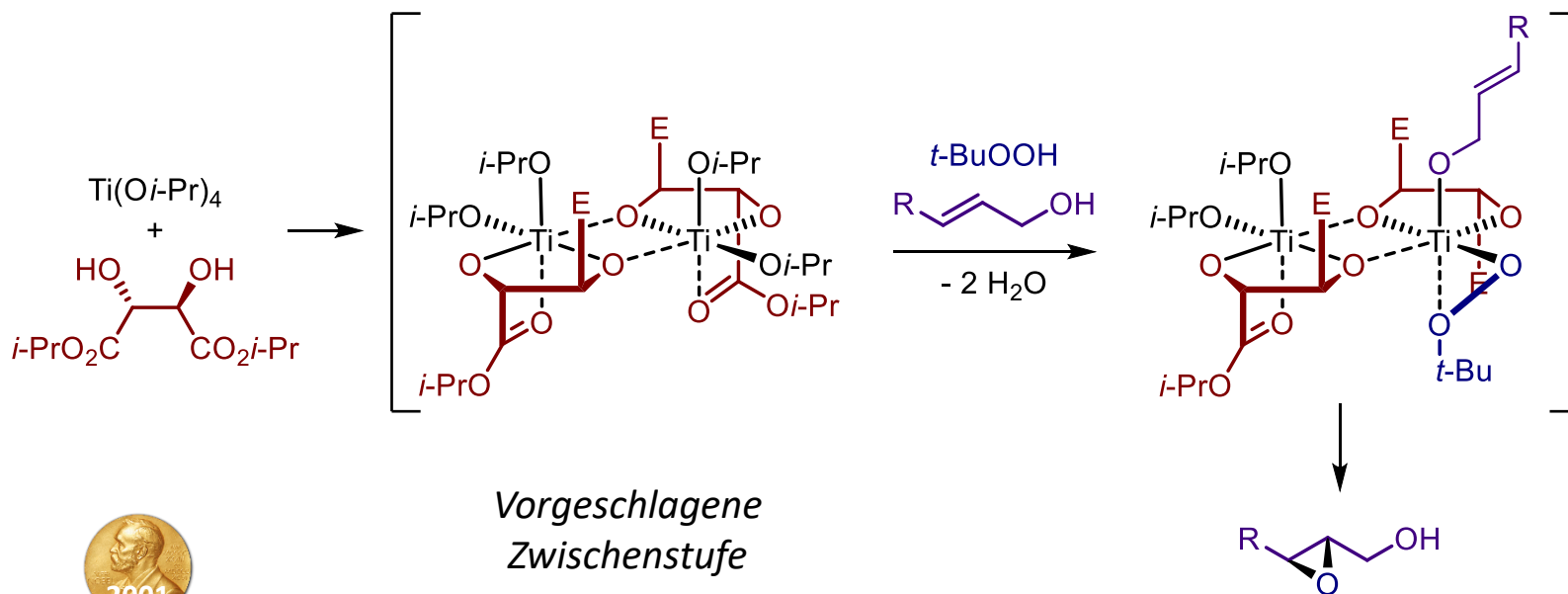
1.1

Koordinationschemie vs. metallorganische Chemie

**Koordinations-
chemie**

Die Chemie von Übergangsmetallkomplexen, die Nicht-Kohlenstoff-Liganden enthalten. Die Klassifizierung gilt für den Katalysator und alle Reaktionszwischenprodukte.

Sharpless Titan-Tartrat-Epoxidierung



JACS 1980, 5974
(Sharpless)

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

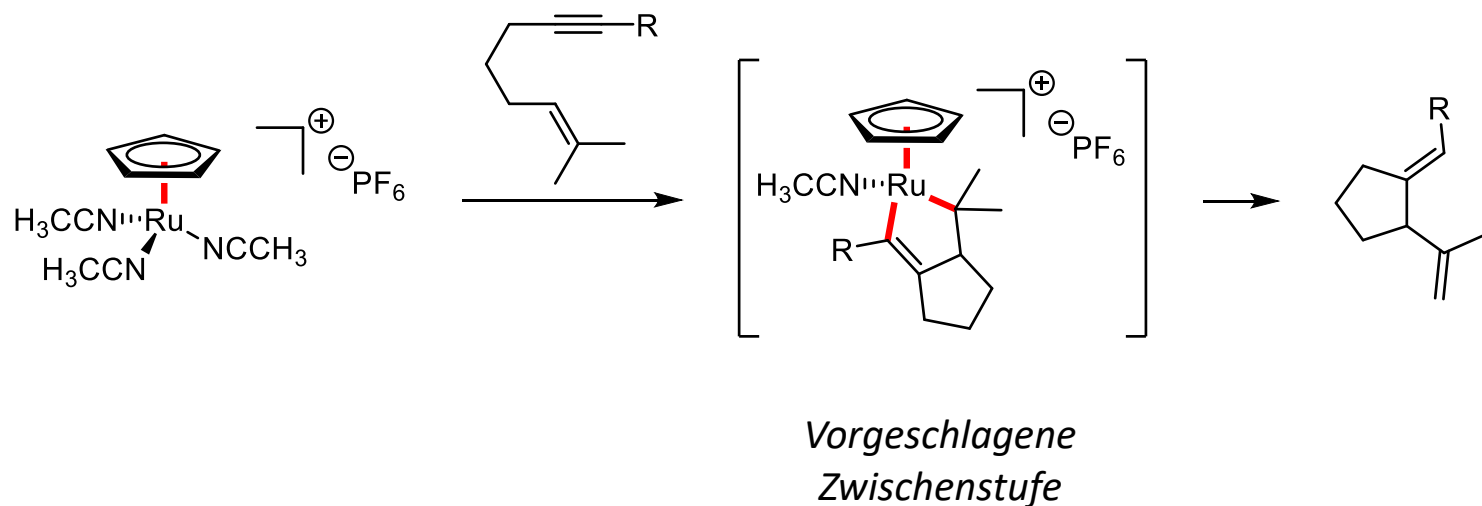
1.1

Koordinationschemie vs. metallorganische Chemie

**Metallorganische
Chemie**

Die Chemie von Metallkomplexen, die C-M-Bindungen besitzen.
Die Klassifizierung gilt für den Katalysator **und/oder** die
Reaktionszwischenprodukte.

Trost Enyne-Cycloisomerisierung



JACS 2002, 5025 (Trost)

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

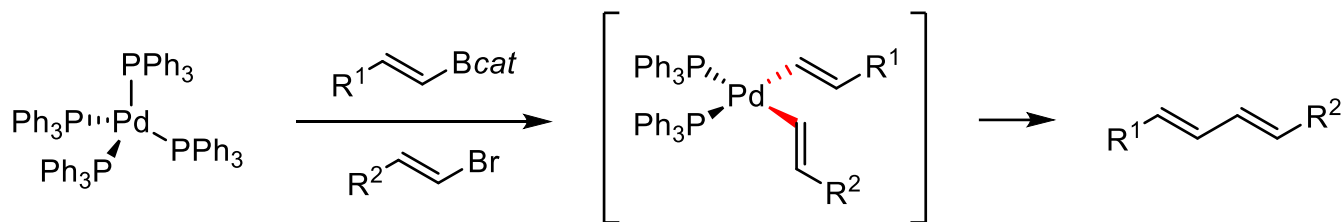
1.1

Koordinationschemie vs. metallorganische Chemie

**Metallorganische
Chemie**

Die Chemie von Metallkomplexen, die C-M-Bindungen besitzen.
Die Klassifizierung gilt für den Katalysator **und/oder** die Reaktionszwischenprodukte.

Suzuki Kreuzkupplung



Vorgeschlagene
Zwischenstufe



TL 1979, 3437
(Suzuki)

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.2

Metalle im Periodensystem - Elektronegativität

χ (Pauling-Skala)

$\delta^- \quad \delta^+$
 $C-[M]$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 2.36	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.00	At 2.20	Rn 2.20
Fr 0.70	Ra 0.90		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
	La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
	Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.29		

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.2

Metalle im Periodensystem - elektronische Konfiguration

d-Elektronen der Gruppe 3 werden leicht durch Ionisation entfernt, die der Gruppe 11 sind stabil und bilden im Allgemeinen einen Teil der Kernelektronenkonfiguration.

	4 e ⁻	5 e ⁻	6 e ⁻	7 e ⁻	8 e ⁻	9 e ⁻	10 e ⁻	11 e ⁻	12 e ⁻
[Ar]	3d ² 4s ² Ti	3d ³ 4s ² V	3d ⁵ 4s ¹ Cr	3d ⁵ 4s ² Mn	3d ⁶ 4s ² Fe	3d ⁷ 4s ² Co	3d ⁸ 4s ² Ni	3d ¹⁰ 4s ¹ Cu	3d ¹⁰ 4s ² Zn
[Kr]	4d ² 5s ² Zr	4d ³ 5s ² Nb	4d ⁵ 5s ¹ Mo	4d ⁵ 5s ² Tc	4d ⁷ 5s ¹ Ru	4d ⁸ 5s ¹ Rh	4d ¹⁰ Pd	4d ¹⁰ 5s ¹ Ag	4d ¹⁰ 5s ² Cd
[Xe]	5d ² 6s ² Hf	5d ³ 6s ² Ta	5d ⁴ 6s ² W	5d ⁵ 6s ² Re	5d ⁶ 6s ² Os	5d ⁷ 6s ² Ir	5d ⁹ 6s ¹ Pt	5d ¹⁰ 6s ¹ Au	5d ¹⁰ 6s ² Hg

frühe ÜM

späte ÜM

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.3

Elektronenzählung

Zählung der Elektronen auf dem Metall

$3d^6 4s^2$

Fe

"d⁸"

Fe^{II}

"d⁶"

$4d^8 5s^1$

Rh

"d⁹"

Rh^I

"d⁸"

$4d^2 5s^2$

Zr

"d⁴"

Zr^{IV}

"d⁰"

$3d^5 4s^1$

Cr

"d⁶"

Cr^{III}

"d³"

Metall-Elektronenkonfiguration - Oxidationsstufe

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

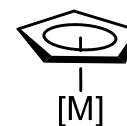
1.3

Elektronenzählung

Anzahl der Elektronen gegeben durch die Liganden

Haptizität (η)

Unter der Haptizität eines Liganden versteht man in der Koordinationschemie die Anzahl der Ligandatome, die direkt an das Zentralatom eines Komplexes gebunden sind.



1

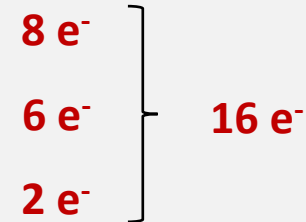
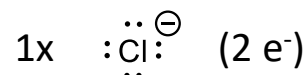
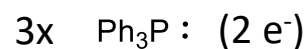
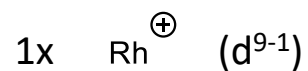
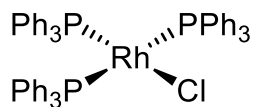
Einführung, Definitionen, Hinweise

1.3

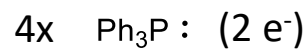
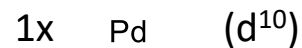
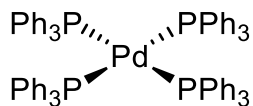
Elektronenzählung

Anzahl der Elektronen gegeben durch η^1 -Liganden

Wilkinson Katalysator



Palladium-Tetrakis Katalysator



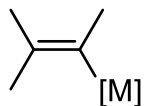
1

Einführung, Definitionen, Hinweise

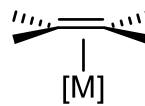
1.3

Elektronenzählung

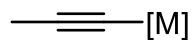
Anzahl der Elektronen gegeben durch η^x -Liganden



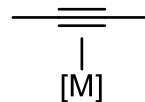
η^1 -Alkenyl
(2 e⁻)



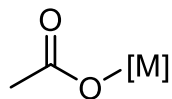
η^2 -Alken
(2 e⁻)



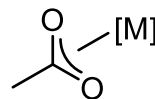
η^1 -Alkinyl
(2 e⁻)



η^2 -Alkin
(2 e⁻)



η^1 -Acetat
(2 e⁻)



η^2 -Acetat
(4 e⁻)

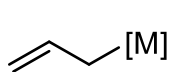
1

Einführung, Definitionen, Hinweise

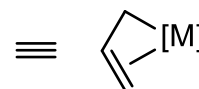
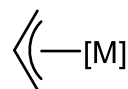
1.3

Elektronenzählung

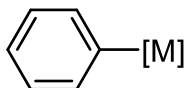
Anzahl der Elektronen gegeben durch η^x -Liganden



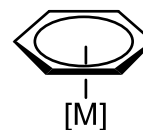
η^1 -Allyl
(2 e⁻)



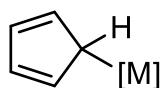
η^3 -Allyl
(4 e⁻)



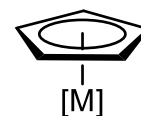
η^1 -Aryl
(2 e⁻)



η^6 -Aren
(6 e⁻)



η^1 -Cyclopentenyl
(2 e⁻)



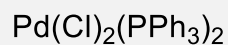
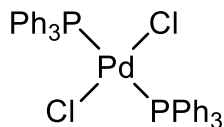
η^5 -Cyclopentenyl
(6 e⁻)

1

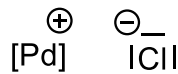
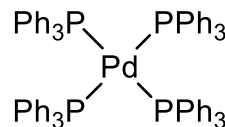
Einführung, Definitionen, Hinweise

1.3

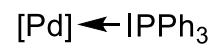
Elektronenzählung

*kovalente Bindungen und koordinative Bindungen**“X”-Liganden***16 e⁻**

8 + 4x2

**(8 e⁻)****(2 e⁻)***“L”-Liganden***18 e⁻**

10 + 4x2

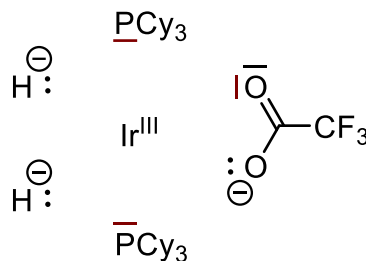
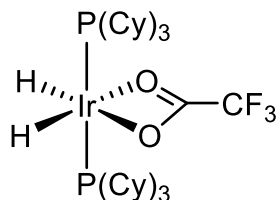
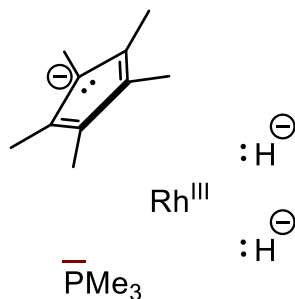
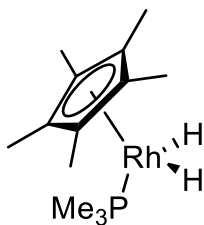
**(10 e⁻)****(2 e⁻)**

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.3

Elektronenzählung

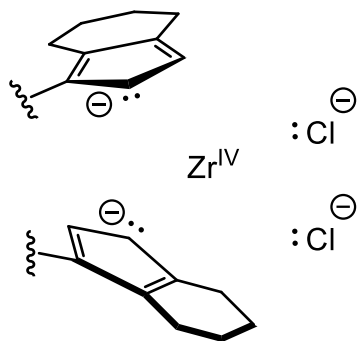
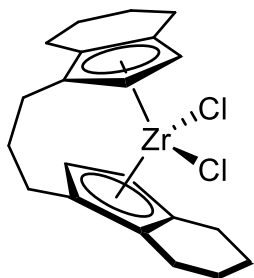
Liganden 12 e⁻Metal 6 e⁻ (*d*⁹⁻³)**Komplex 18 e⁻***JACS* **1987**, 8025 (Crabtree)Liganden 12 e⁻Metal 6 e⁻ (*d*⁹⁻³)**Komplex 18 e⁻***OM* **1984**, 508 (Bergman)

1

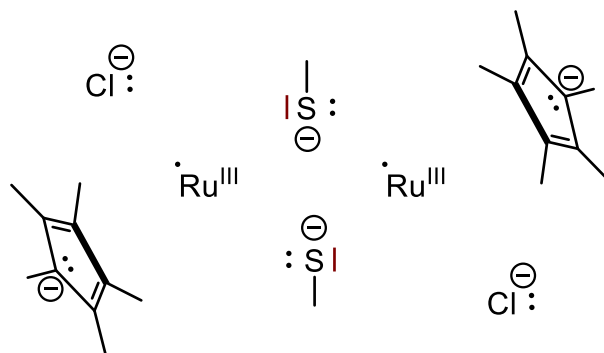
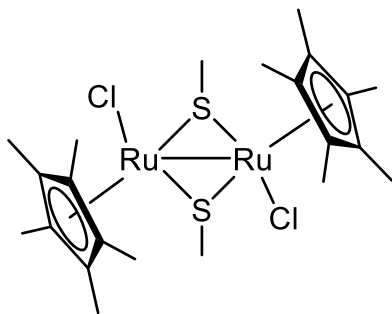
Einführung, Definitionen, Hinweise

1.3

Elektronenzählung

Liganden 16 e⁻Metal 0 e⁻ (d⁴⁻⁴)**Komplex 16 e⁻**

JOMC 1985, 63 (Brintzinger)

Liganden 12 e⁻Metal 5 e⁻ (d⁸⁻³)2. Ru 1 e⁻**Komplex 18 e⁻**

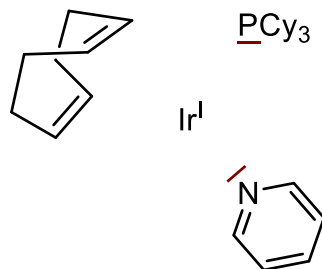
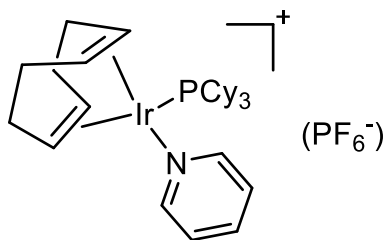
JACS 2002, 7900 (Hidai)

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.3

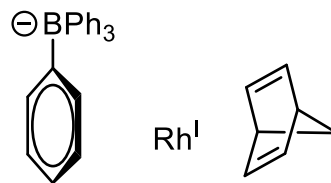
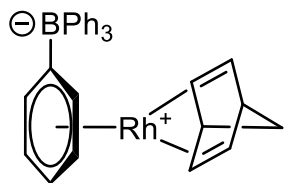
Elektronenzählung



Liganden $8 e^-$
 Metal $8 e^- (d^{9-1})$

Komplex $16 e^-$

ACR 1979, 331 (Crabtree)



Liganden $10 e^-$
 Metal $8 e^- (d^{9-1})$

Komplex $18 e^-$



JACS 1980, 5974
 (Schrock)

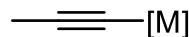
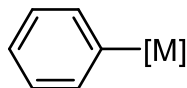
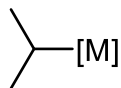
1

Einführung, Definitionen, Hinweise

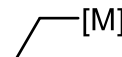
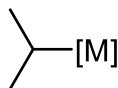
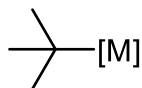
1.4

Relative Stabilität von metallorganischen Spezies

Die Stabilität einer metallorganischen Spezies steigt mit dem p-Charakter des an das Metall gebundenen Kohlenstoffatoms.



Hyperkonjugationseffekte verringern die Stabilität von Organometallverbindungen.



1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.4

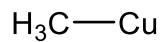
Relative Stabilität von metallorganischen Spezies

Stabilität



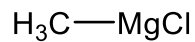
Elektronegativität vom Metall

$$\chi = 1,90$$



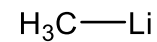
$$\Delta\chi = 0,65$$

$$\chi = 1,31$$



$$\Delta\chi = 1,24$$

$$\chi = 0,98$$



$$\Delta\chi = 1,57$$

Elektronegativitätsunterschied



Nukleophilicität / Basizität

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.5

Herstellung von organometallischen Spezies

a

oxidative Addition

b

direkte Deprotonierung / Metallierung

c

Halogen-Metall-Austausch

d

Transmetallierung

e

Hydro- und Carbometallierung

f

Umlagerungen

1

Einführung, Definitionen, Hinweise

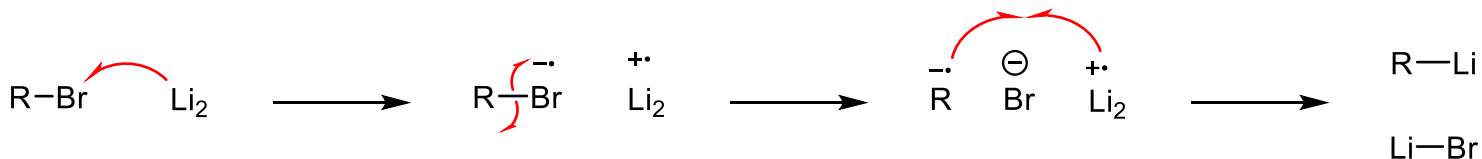
1.5

Herstellung von organometallischen Spezies

a

oxidative Addition

Das Magnesium-Atom fügt sich in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung ein.



Die Insertion eines Metalls in ein Organohalogenid führt zu einer Umpolung des Kohlenstoffatoms.



1

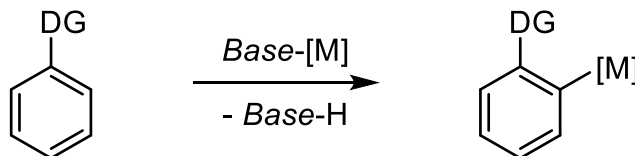
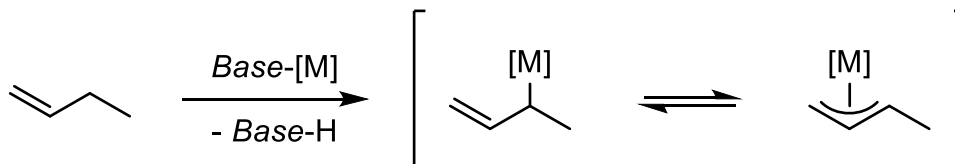
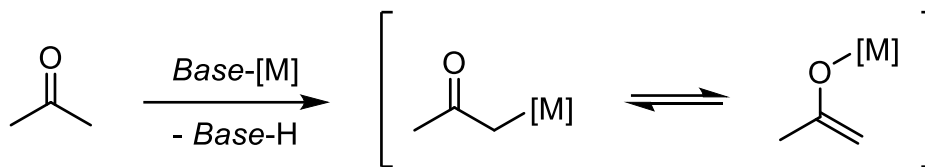
Einführung, Definitionen, Hinweise

1.5

Herstellung von organometallischen Spezies

b

direkte Deprotonierung / Metallierung



1

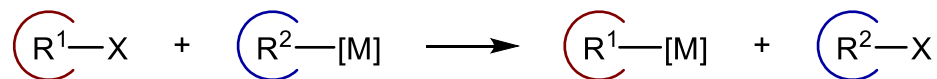
Einführung, Definitionen, Hinweise

1.5

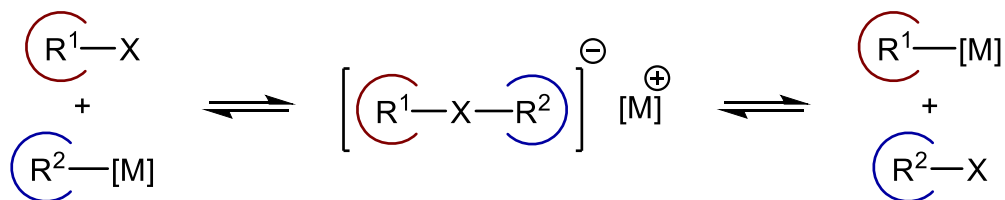
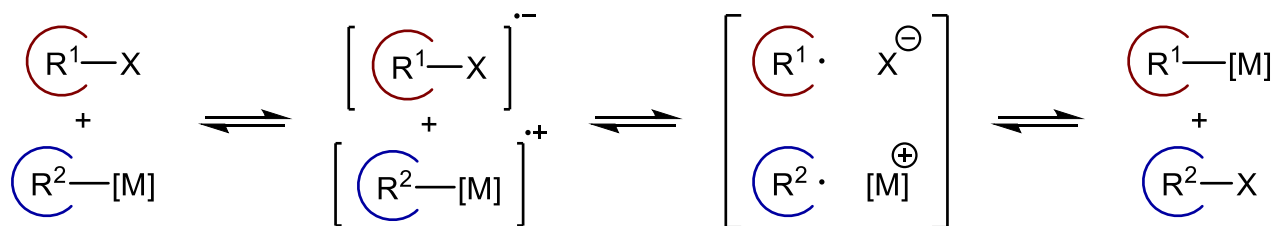
Herstellung von organometallischen Spezies

c

Halogen-Metall-Austausch



Die Geschwindigkeit und Verschiebung des Gleichgewichts bei einem Halogen-Metall-Austausch hängt von der relativen Stabilität der metallorganischen Spezies ab.



1

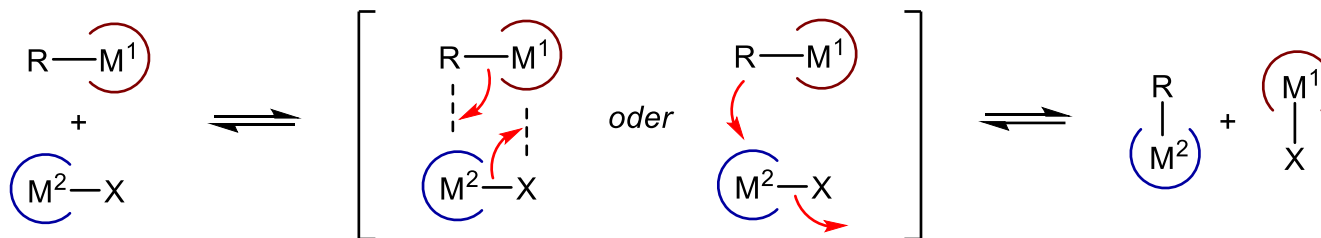
Einführung, Definitionen, Hinweise

1.5

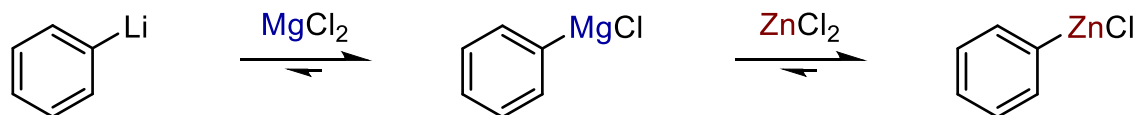
Herstellung von organometallischen Spezies

d

Transmetallierung



Die Geschwindigkeit und Verschiebung des Gleichgewichts bei einer Transmetallierung hängt von der relativen Stabilität der metallorganischen Spezies ab.



Da die Stabilität mit dem Elektronegativitätsunterschied korreliert, ist es einfacher, zu einem Metall mit höherer Elektronegativität zu transmetallisieren.

1

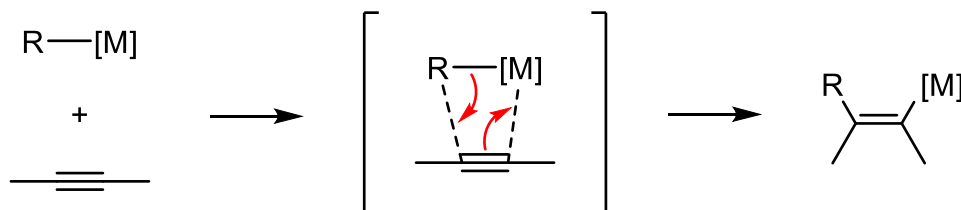
Einführung, Definitionen, Hinweise

1.5

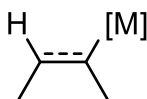
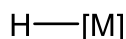
Herstellung von organometallischen Spezies

e

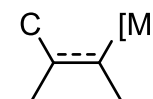
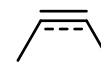
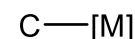
Hydro- und Carbometallierung

**Hydrometallierung**

Addition eines Metallhydrids an ein p-C-C-Bindungssystem zur Bildung neuer C-H- und C-M-Bindungen.

**Carbometallierung**

Addition eines metallorganischen Reagenzes an ein p-C-C-Bindungssystem zur Bildung neuer C-H- und C-M-Bindungen.



1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.5

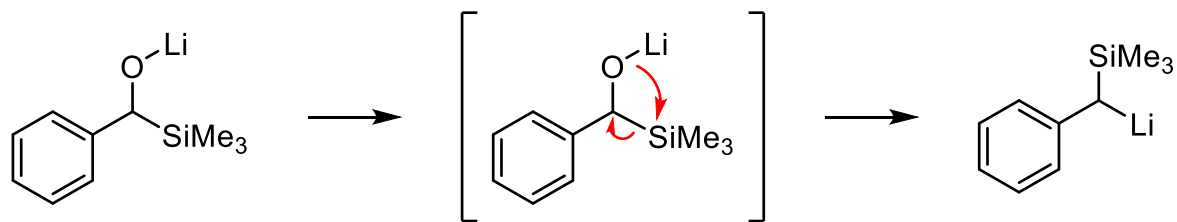
Herstellung von organometallischen Spezies

f

Umlagerungen



Beispiel: die Brook-Umlagerung



1

Einführung, Definitionen, Hinweise

1.6

Elektrophiles Einfangen von organometallischen Reagenzien

