

Organometallchemie

Eine kurze Einführung

Von Prof. Dr. rer. nat. Christoph Elschenbroich
Universität Marburg

und Prof. Dr. phil. Albrecht Salzer
Technische Hochschule Aachen

3., durchgesehene Auflage
1., korrigierter Nachdruck

B.G.Teubner Stuttgart 1993

INHALT

Vorwort	3
EINLEITUNG	13
1 Historische Entwicklung und aktuelle Tendenzen der Organometallchemie	13
2 Eingrenzung und Einteilung elementorganischer Verbindungen	19
3 Energie, Polarität und Reaktivität der M-C Bindung	22
3.1 Stabilität von Hauptgruppenelementorganyle	22
3.2 Labilität von Hauptgruppenelementorganyle	25
HAUPTGRUPPENELEMENTORGANYLE	27
4 Darstellungsmethoden im Überblick	27
5 Alkalimetallorganyle (Gruppe 1)	31
5.1 Lithiumorganyle	31
EXKURS: ^6Li - und ^7Li -NMR von Lithiumorganyle	36
5.2 Organyle der schwereren Alkalimetalle	47
EXKURS: EPR-Spektroskopie an Organoalkalimetallverbindungen	50
6 Organyle der Gruppen 2 und 12	52
6.1 Erdalkalimetallorganyle (Gruppe 2)	52
6.1.1 Berylliumorganyle	52
6.1.2 Magnesiumorganyle	55
6.1.3 Calcium-, Strontium- und Bariumorganyle	62
6.2 Metallorganyle von Zn, Cd, Hg (Gruppe 12)	63
6.2.1 Zinkorganyle	63
6.2.2 Cadmiumorganyle	66
6.2.3 Quecksilberorganyle	67

	<i>EXKURS: Organoquecksilber-Verbindungen in vivo</i>	71
7	Organyle der Borgruppe (Gruppe 13)	74
7.1	Organoborverbindungen	74
7.1.1	Organoborane	74
7.1.2	Borheterocyclen	80
7.1.3	Polyedrische Borane, Carborane, Heteroborane	84
	<i>EXKURS: ¹¹B-NMR von Organoborverbindungen</i>	92
7.2	Aluminiumorganyle	95
7.3	Gallium-, Indium-, Thalliumorganyle	108
7.3.1	a-Organyle und deren LEWIS-Base Addukte	109
7.3.2	Tt-Komplexe von Ga, In und Tl	112
7.3.3	Thalliumorganyle in der organischen Synthese	115
8	Elementorganyle der Kohlenstoffgruppe (Gruppe 14)	117
8.1	Siliciumorganyle	119
8.1.1	Si-Organyle der Koordinationszahl 4	119
8.1.2	Si-Organyle der Koordinationszahlen 2 und 3 und deren Folgeprodukte	130
8.2	Germaniumorganyle	143
8.2.1	Ge-Organyle der Koordinationszahl 4	143
8.2.2	Ge-Organyle der Koordinationszahlen 2 und 3 und deren Folgeprodukte	147
8.3	Zinnorganyle	151
	<i>EXKURS: ¹¹⁹Sn-Mössbauer und ¹¹⁹Sn-NMR Spektroskopie</i>	151
8.3.1	Sn-Organyle der Koordinationszahlen 4, 5 und 6	154
8.3.2	Sn-Organyle der Koordinationszahlen 2 und 3	163
8.4	Bleiorganyle	171
8.4.1	Pb ^{IV} -Organyle	171
8.4.2	Pb ^{II} und Pb ⁿ -Organyle	178
9	Elementorganyle der Stickstoffgruppe (Gruppe 15)	183
9.1	E^V-Organyle (E = As, Sb, Bi)	184
9.1.1	Pentaoraanoelementverbindungen R<E	185

9.1.2	Organoelementderivate R_nEX5_n	187
9.2	E^m -Organyle (E = As, Sb, Bi)	190
9.2.1	Trisorganoelementverbindungen $R3E$	191
9.2.2	Organoelementderivate R_nEX3_n	193
9.3	Ketten und Ringe mit E-E Einfachbindungen	197
9.4	E=C und E=E Mehrfachbindungen	200
9.4.1	E=C(p_n-p_n)-Bindungen	200
9.4.2	E=E($p_{\eta_1}-p_{\tau}$)-Bindungen	205
10	Elementorganyle von Selen und Tellur (Gruppe 16)	207
11	Metallorganyle von Kupfer, Silber und Gold (Gruppe 11)	212
11.1	Kupfer- und Silberorganyle	212
11.2	Goldorganyle	219
	ÜBERGANGSMETALLORGANYLE	225
12	Die 18 Valenzelektronen (18 VE)-Regel	226
	<i>EXKURS: Ist das VSEPR-Modell im Bereich der Übergangsmetallkomplexe anwendbar?</i>	232
13	ö-Donator Liganden	234
13.1	Darstellungsmethoden für $\ddot{U}M$ -Alkyle und $\ddot{U}M$ -Aryle	235
13.2	Einige Eigenschaften von $\ddot{U}M$ -o-Organyle	238
13.2.1	Thermodynamische Stabilität versus kinetische Labilität	238
13.2.2	$\ddot{U}M$ -o-Organyle in vivo	243
13.2.3	$\ddot{U}M$ -o-Perfluororganyle	246
14	a-Donator/n-Akzeptor Liganden	249
14.1	Übergangsmetallalkenyle, -aryle und -alkinyle	249
14.2	$\ddot{U}M$ -Carben-Komplexe	253
14.3	$\ddot{U}M$ -Carbin-Komplexe	264
14.4	Metallcarbonyle	267
14.4.1	Darstellung, Struktur und Eigenschaften	268

14.4.2	Varianten der CO-Verbrückung	271
14.4.3	Bindungsverhältnisse und Experimentalbefunde	273
14.4.4	Wichtige Reaktionstypen	280
14.4.5	Carbonylmetallate und Carbonylmetallhydride	282
14.4.6	Carbonylmetallhalogenide	286
14.5	Thio-, Seleno- und Tellurocarbonyl-Metall-Komplexe	287
14.6	Isocyanid-Komplexe (Metallisonitrile)	290
	<i>EXKURS: Photochemische Reaktivität von Organo-ÜM-Verbindungen</i>	292
15	a, n-Donator/π-Akzeptorliganden	304
15.1	Olefinkomplexe	304
15.1.1	Homoalkenkomplexe	304
15.1.2	Heteroalkenkomplexe	322
15.2	Alkinkomplexe	325
15.2.1	Homoalkinkomplexe	325
15.2.2	Heteroalkinkomplexe	332
15.3	Allyl- und Enylkomplexe	333
15.3.1	Allylkomplexe	334
15.3.2	Dienyl- und Trienylkomplexe	343
	<i>EXKURS: ¹³C- und ¹H-NMR in der Organometallchemie</i>	349
15.4	Komplexe der cyclischen n-Perimeter C _n H _n	366
15.4.1	C ₃ R ₃ ⁺ als Ligand	367
15.4.2	C ₄ H ₄ als Ligand	369
15.4.3	C ₅ H ₅ ⁻ als Ligand	373
15.4.3.1	Binäre Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen	374
15.4.3.2	Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyle	392
15.4.3.3	Cyclopentadienyl-Metall-Nitrosyle	396
15.4.3.4	Cyclopentadienyl-Metall-Hydride	398
15.4.3.5	Cyclopentadienyl-Metall-Halogenide	400
15.4.4	C(, % als Ligand	403
15.4.4.1	Bis(aren)raetall-Komplexe	403
15.4.4.2	Aren-Metall-Carbonyle	412
15.4.4.3	Andere Verbindungen des Typs (η ⁶ -ArH)ML _n	415
15.4.4.4	Benzol-Cyclopentadienyl-Komplexe	416

15.4.5	$C_7H_7^{+}$ als Ligand	419
15.4.6	CsH_8 als Ligand	423
	<i>EXKURS: Übergangsmetall-NMR in der Organometallchemie</i>	431
15.5	Metall-7l-Komplexe von Heterocyden	438
15.5.1	Stickstoff-, Phosphor- und Schwefel-Heterocyclen als Liganden	438
15.5.2	Bor-Heterocyclen als Liganden	443
15.5.3	Bor-Stickstoff-Heterocyclen als Liganden	449
16	Metall-Metall Bindungen und Übergangsmetallatomcluster	450
16.1	Bildungstendenz und Kriterien für M-M Bindungen	450
16.2	Zweikernige Cluster	455
16.3	Dreikernige Cluster	458
16.4	Vierkernige Cluster	459
	<i>EXKURS: Struktur- und Bindungsverhältnisse in Clustern, die Isolobalbeziehung</i>	462
16.5	Ansätze in Richtung auf eine Systematik der Cluster- synthesen	468
16.6	Fünfkernige und höhere Cluster	472
17	Metallorganische Katalyse	479
17.1	Katalytische Reaktionen und die 16/18 VE-Regel	481
17.2	Übergangsmetallkatalysierte Valenzisomerisierungen	484
	<i>EXKURS: Wechselwirkung Übergangsmetall/Cyclopropan</i>	485
17.3	Isomerisierung ungesättigter Systeme	487
17.4	Arylierung/Vinylierung von Olefinen (HECK-Reaktion)	488
17.5	Alken-Metathese	489
17.6	Oligomerisierung und Polymerisation	491
17.7	Olefinoxidation (WACKER-Verfahren)	495
17.8	Hydrierung von Alkenen	497
17.9	FISCHER-TROPSCH-Reaktionen	501
17.10	Wassergas-Reaktion	503

17.11	MONSANTO-Essigsäure-Verfahren	504
17.12	Hydroformylierung (Oxo-Synthese)	505
17.13	Hydrocyanierung	510
17.14	REPPE-Carbonylierung	510
17.15	Aktivierung von C-H Bindungen in Alkanen - ein aktuelles Problem metallorganischer Forschung	511
18	Literatur	515
ANHANG		540
A-1	Verzeichnis der Abkürzungen	540
A-2	Nomenklatur metallorganischer Verbindungen	541
A-3	Autorenverzeichnis	543
A-4	Sachverzeichnis	548