

Moderne Metallorganische Chemie: Ausgewählte Kapitel

WS 2002/03

Di. 09:00–11:00 Uhr, Seminarraum R341

Do. 09:00–10:00 Uhr, Seminarraum R341

Prof. Dr. Armin de Meijere

Institut für Organische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen,

Tammannstr. 2, 37077 Göttingen, Germany

e-mail: Armin.deMeijere@chemie.uni-goettingen.de

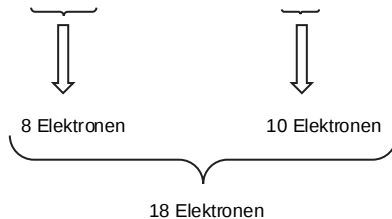
<http://www.gwdg.de/~ucoc/adm>

Prinzipien in der Katalyse

1. Die 18 Elektronenregel

Übergangsmetalle können max. 18 Elektronen in ihrer äußeren Schale haben

z. B. 3. Periode: $4s^2, 4p^6 \Rightarrow$ Ligandenbeitrag; $3d^{10} \Rightarrow$ Metallbeitrag



vgl. Oktettregel bei Hauptgruppenelementen $\Rightarrow$ max. 8 Elektronen

P-1

Das Zählen von Elektronen in Metallkomplexen

2 mögliche Formalismen:

(1) Liganden werden als neutrale Einheiten vom Metall abgetrennt.

Ich bevorzuge jedoch

(2) Liganden werden mitsamt ihrem Bindungselektronenpaaren vom Metall abgetrennt.



Klassifikation in

- (a) positiv geladene NO
- (b) neutrale CO, PR₃, CR₂ (Carben)
- (c) anionische H, Alkyl, Aryl, Vinyl, Alkynyl, Acyl, F, Cl, Br, I, CN

Liganden

alle Liganden wirken als 2 Elektronendonoren

P-2

Polarisierung von Metall-Liganden Bindungen

Metalle			Liganden			
Atom Elektronegativität			Atom Elektronegativität			
[	Li	1.0	[	Si	1.9	
	Ti	1.5		B	2.0	
	V	1.6		H	2.1	
	Cr	1.7		P	2.2	
	Mn	1.6		C	2.5	
	Fe	1.8		N	3.0	
	Co	1.9		Cl	3.2	
	Ni	1.9		O	3.5	
			F			4.0
Weniger Elektropositiv			Stärker Elektronegativ			

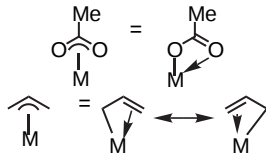
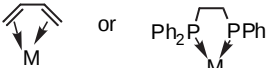
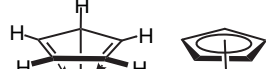
Daher...



■ Bindungselektronen sind stärker am Liganden lokalisiert

P-3

Ligandentypen

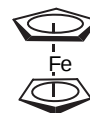
Liganden	Anzahl der Elektronen
$\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{OMe}, \text{C}_6\text{H}_5$	2
$\ominus : \text{C} \equiv \text{O} : \oplus$ (sp Orbital am C)	2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (π -Orbital) oder :	2
	4
	4
	6
η^5 -Cyclopentadienyl oder "Cp"	6
	6

P-4

Beispiele

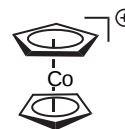
1. Ferrocen Cp_2Fe

- jedes Cp^- hat 6 Elektronen
- $\Rightarrow$ Komplex ist neutral, daher Fe in der Oxidationsstufe +2
- $\Rightarrow$ Eisen(II) = d^6 Konfiguration = 6 Elektronen
- $\Rightarrow$ Gesamtelektronen = 6 (Fe) + 2×6 (CP's) = 18



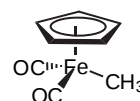
2. Cobalticinium Ion Cp_2Co^+

- jedes Cp^- hat 6 Elektronen
- $\Rightarrow$ Komplexladung = +1, daher Co in der Oxidationsstufe +3
- $\Rightarrow$ Co(III) = d^6 = 6 Elektronen
- $\Rightarrow$ Gesamtelektronen = 6 (Co) + 2×6 (Cp's) = 18



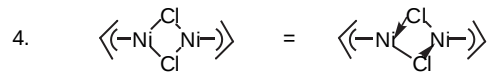
3. $\text{CpFe(CO)}_2\text{CH}_3$

- $\Rightarrow$ Cp^- = 6, $2 \times \text{CO}$ = 2×2 = 4, CH_3^- = 2 Elektronen
- $\Rightarrow$ Komplex ist neutral, daher Fe in der Oxidationsstufe +2
- $\Rightarrow$ Eisen(II) = d^6 = 6 Elektronen
- $\Rightarrow$ Gesamtelektronen = 6(Fe) + 6(CP) + 4(CO) + 2 (Me) = 18



P-5

Beispiele

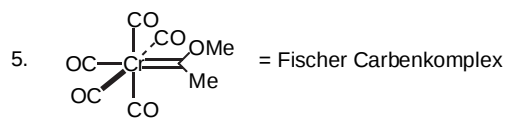


jedes Allylanion hat 4 Elektronen, jedes $\text{Cl}^- = 2 + 2$ Elektronen

$\Rightarrow$ Komplex neutral, daher $\text{Ni} = +2$

$\Rightarrow \text{Ni(II)} = d^8 = 8$ Elektronen

$\Rightarrow$ Gesamtelektronenzahl = $8 (\text{Ni}) + 4 (\text{Allyl}) + 4 (\text{Cl}) = 16$



jedes $\text{CO} = 2$ Elektronen, Carben = 2 Elektronen

$\Rightarrow$ Komplex neutral, daher $\text{Cr} = 0$

$\Rightarrow \text{Cr(0)} = d^6 = 6$ Elektronen

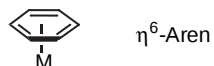
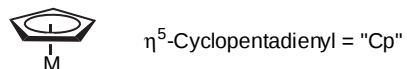
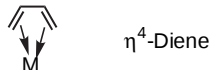
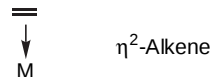
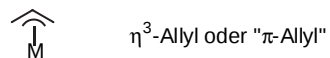
$\Rightarrow$ Gesamtelektronenzahl = $6 (\text{Cr}) + 5 \times 2 (\text{CO}) + 2 (\text{Carben}) = 18$

P-6

Bindungsmotive

Haptizität = # der Bindungspunkte $\eta = \text{"eta"} = \text{griechisch für "h"}$

$\eta^x = \text{"hapto-x"} = \text{Haptizität}$



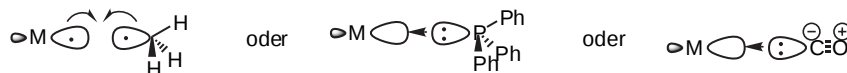
P-7

σ -Donor Bindungen: Der Ligand als Elektrondonor

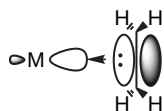
Metalorbital liegt auf der Bindungsachse

Drei Typen von σ -Bindungen:

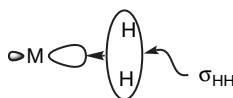
1. Ligand wirkt als Donor auf der Bindungsachse (e.g., CH_3 , PPh_3 , CO)



2. π -Bindung wirkt als Donor auf der Bindungsachse (e.g., $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)



3. σ -Bindung wirkt als Donor auf der Bindungsachse (e.g., H_2 , CH_4)



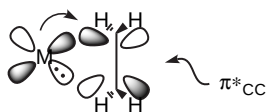
P-8

π -Rückbindungen = Ligand als Elektronakzeptor

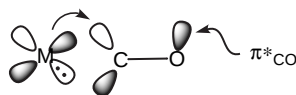
zwischen leeren Liganden- und vollen Metallobitalen

Drei Typen von π -Rückbindungen:

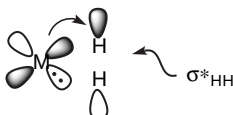
1. Metall wirkt als Donor in ein π^* anti-bindendes Orbital, z. B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



2. Metall wirkt als Donor in ein π^* anti-bindendes Orbital, z. B. CO



3. Metall wirkt als Donor in ein σ^* anti-bindendes Orbital, z. B. H_2



P-9

π-Rückbindung – Physikalische Eigenschaften

(1) IR Streckschwingungen

■ je schwächer die Bindung, desto niedriger die Streckschwingung

Verbindung	$\nu_{\text{CO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
$(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{OEt}_2$	1908	↓ CO Bindung wird stärker ==> Rückbindung vom Metall zum CO wird schwächer ⇒ Stärke der Rückbindung zum anderen Liganden (nicht CO) steigt
$(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{PMe}_3$	1947	
$(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{P(OPh)}_3$	1965	
$(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	1973	

⇒ Abnahme der "**π-Azidität**" (Fähigkeit, Rückbindungen zu akzeptieren) =
Alken > Phosphit > Phosphan > Ether

(2) Azidität von Metallhydrid Komplexen

Verbindung	$\text{pK}_a \text{ (MeCN)}$	
$\text{H}-\text{Co}(\text{CO})_4$	8.4	↑ Steigende Fähigkeit der Liganden, die konjugierte Base durch Rückbindung zu stabilisieren.
$\text{H}-\text{Co}(\text{CO})_3[\text{P(OPh)}_3]$	11.4	
$\text{H}-\text{Co}(\text{CO})_3[\text{PPh}_3]$	15.4	

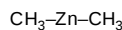
P-10

Komplexgeometrien

Beeinflusst durch **sterische** und elektronische Effekte.

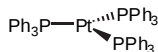
Liganden nehmen möglichst großen Abstand voneinander ein.

1. 2-fach Koordination = linear



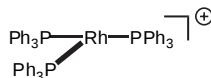
2. 3-fach Koordination

d^{10} = trigonal planar



16-Elektronen, d^{10} -Komplex

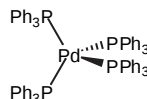
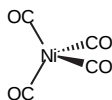
d^8 = T-form



14-Elektronen, d^8 -Komplex

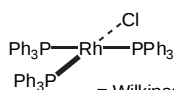
3. 4-fach Koordination

d^{10} = tetraedisch



18-Elektronen, d^{10} -Komplex

d^8 = quadratisch planar



16-Elektronen, d^8 -Komplex

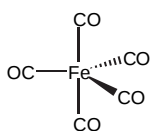
= Wilkinson Katalysator

P-11

Komplexgeometrien

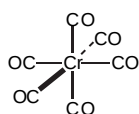
4. 5-fach Koordination

trigonal bipyramidal (normal), quadratisch pyramidal möglich

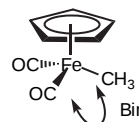


18-Elektronen, d^8 -Komplex

5. 6-fach Koordination = oktaedrisch



18-Elektronen, d^6 -Komplex



18-Elektronen, d^6 -Komplex

Bindungswinkel = 90°

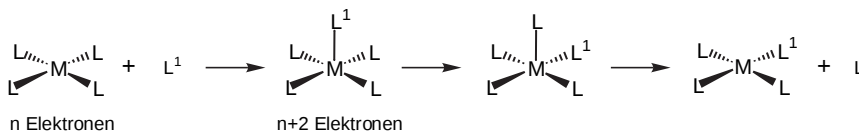
P-12

Reaktionsmechanismen

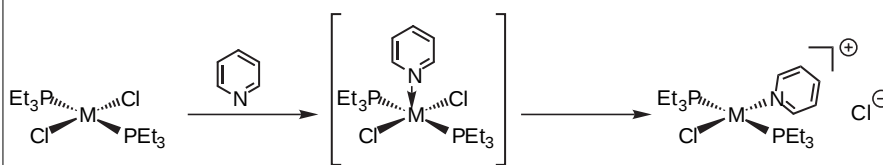
(1) Ligandenaustausch



• Assoziativ



Ausgangskomplex kann (a) höchstens 16 Elektronen haben und muß (b) eine freie Koordinationsstelle aufweisen

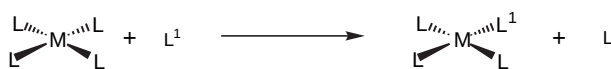


Austauschgeschwindigkeiten: $M = Ni > Pd > Pt$

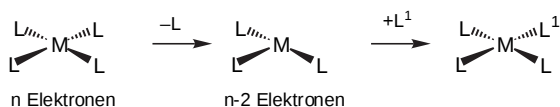
P-13

Reaktionsmechanismen

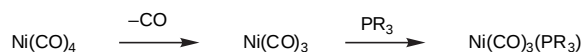
(1) Ligandenaustausch



- *Dissoziativ*



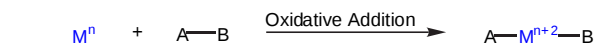
normalerweise bei 18 Elektronenkomplexen
langsamer als assoziative Austauschreaktionen



P-14

Reaktionsmechanismen

(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung



n = Oxidationszahl

- Oxidation des Metalls
- Zwei Liganden werden in die Koordinationssphäre aufgenommen

Ausgangskomplex muß mehr als 2 d-Elektronen besitzen und
2 freie Koordinationsstellen aufweisen



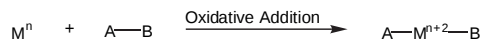
- Reduktion des Metalls
- Zwei Liganden werden aus der Koordinationssphäre eliminiert

Reduktive Eliminierung ist die Umkehr der *Oxidativen Addition*

P-15

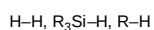
Reaktionsmechanismen

(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung

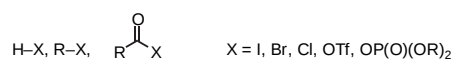


- Substrate für Oxidative Additionen

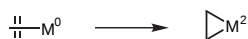
(a) unpolare Verbindungen



(b) polare Verbindungen



(c) Mehrfachbindungen

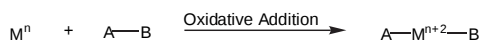


- Liganden, die die Elektronendichte am Metall erhöhen, beschleunigen die oxidative Addition

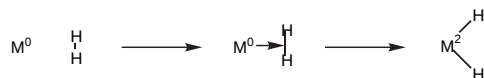
P-16

Reaktionsmechanismen

(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung

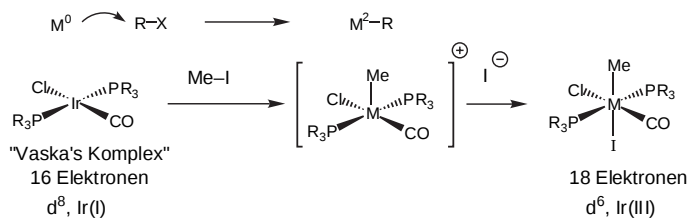


- Konzentrierter Mechanismus (unpolare Bindungen)



- *cis*-Addition
- Addition verläuft unter Retention

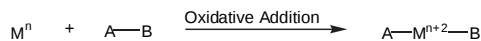
- S_N2 -Mechanismus



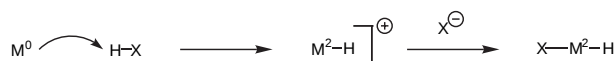
P-17

Reaktionsmechanismen

(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung



- Protonierung



"When a Proton is not a Proton", B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405.

- Liganden, die die Elektronendichte am Metall erhöhen, verlangsamen die reduktive Eliminierung
- Liganden, die die Elektronendichte am Metall erniedrigen, beschleunigen die reduktive Eliminierung

z. B. CO oder 

P-18

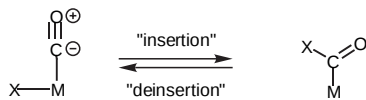
Reaktionsmechanismen

(3) Insertion / Deinsertion

- Alkene

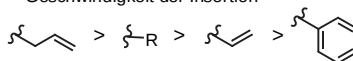


- CO



Insertion in die M–X Bindung:

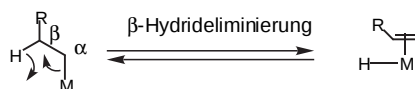
- keine Änderung der Oxidationsstufe von M
 - Elektronenzahl von M ändert sich von n auf n-2
 - X und Ligand: *cis* und weitgehend coplanare Stellung erforderlich
 - X wandert unter Retention
 - Geschwindigkeit der Insertion
- ⇒ **Deinsertion in 18 Elektronenkomplexen nicht möglich**



P-19

Reaktionsmechanismen

(3) Insertion / Deinsertion: β -Hydrideliminierung

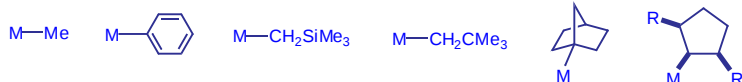


- Oft anzutreffender Reaktionspfad in Übergangsmetallkatalysen

Voraussetzungen:

- 16 Elektronen oder weniger
- *cis*-Anordnung von M und H
- coplanare Anordnung von M und H

Stabile Organometallverbindungen



P-20

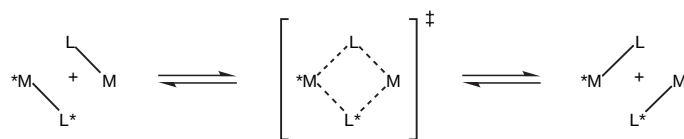
Reaktionsmechanismen

(4) Transmetallierung

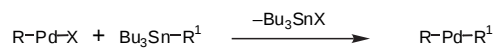
Ligandenaustausch zwischen Metallen



Metathesemechanismus



- in der Regel wird ein Ligand von einem Hauptgruppenelement auf ein Übergangsmetall übertragen, z.B.:



häufige Hauptgruppenelemente Li, Mg, B, Si, Sn, Zn, Hg

- oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Katalysen

P-21