

Teubner Studienbücher Chemie

**Ch. Elschenbroich / A. Salzer
Organometalchemie**

Teubner Studienbücher Chemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Elschenbroich, Marburg

Prof. Dr. rer. nat. Friedrich Hensel, Marburg

Prof. Dr. phil. Henning Hopf, Braunschweig

Die Studienbücher der Reihe Chemie sollen in Form einzelner Bausteine grundlegende und weiterführende Themen aus allen Gebieten der Chemie umfassen. Sie streben nicht die Breite eines Lehrbuchs oder einer umfangreichen Monographie an, sondern sollen den Studenten der Chemie – aber auch den bereits im Berufsleben stehenden Chemikern – kompetent in aktuelle und sich in rascher Entwicklung befindende Gebiete der Chemie einführen. Die Bücher sind zum Gebrauch neben der Vorlesung, aber auch – da sie häufig auf Vorlesungsmanuskripten beruhen – anstelle von Vorlesungen geeignet. Es wird angestrebt, im Laufe der Zeit alle Bereiche der Chemie in derartigen Lernbüchern vorzustellen. Die Reihe richtet sich auch an Studenten anderer Naturwissenschaften, die an einer exemplarischen Darstellung der Chemie interessiert sind.

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

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Elschenbroich

Geboren 1939 in Gera, Studium in München bei E. O. Fischer, Promotion 1966, anschließend 1967/68 Aufenthalt am Technion (Israel Institute of Technology, Haifa), 1969/70 Industrietätigkeit bei der Metallgesellschaft A.G., Frankfurt, von 1971 bis 1975 Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, 1975 Habilitation. Seit 1975 Professor für Anorganische Chemie an der Philipps-Universität, Marburg. 1988 Literaturpreis des Fonds der chemischen Industrie.

Prof. Dr. Phil. Albrecht Salzer

Geboren 1944 in Wuppertal, Studium in Zürich bei H. Werner, Promotion 1974, 1977 Nachwuchsstipendium der Universität Zürich, 1979 Oberassistent am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich, 1982 Habilitation und Ernennung zum Privatdozenten für Koordinationschemie, 1984 WERNER-Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 1988 Literaturpreis des Fonds der chemischen Industrie. Seit 1992 Professor für Anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Elschenbroich, Christoph:

Organometallchemie : eine kurze Einführung / von Christoph Elschenbroich und Albrecht Salzer. – 3., durchges. Aufl.,

1. korr. Nachdr. – Stuttgart : Teubner, 1993

(Teubner Studienbücher : Chemie)

ISBN 978-3-519-33501-6

ISBN 978-3-322-96804-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-322-96804-3

NE: Salzer, Albrecht:

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© B. G. Teubner Stuttgart 1988

Gesamtherstellung: Druckhaus Beltz, Hemsbach/Bergstraße
Umgestaltung: M. Koch, Reutlingen

Vorwort zur 3. Auflage

Die vorliegende 3., durchgesehene Auflage ist durch Eliminierungen (von Druckfehlern), einige Substitutionen (von Beispielen) und wenige Additionen (neuer Ergebnisse und relevanter Literaturzitate) gekennzeichnet, so dass der Zuwachs gegenüber der 2. Auflage lediglich 5 Seiten beträgt. Wegen der gebotenen Eile mussten eigentlich erforderliche, weitergehende Ergänzungen wie etwa eine gründlichere Behandlung der Organometallchemie der Lanthanoide, der Alken/Alkin-Metathese oder der CO₂-Fixierung auf der Strecke bleiben. Soweit ohne Variation des Umbruchs möglich, haben wir den Text jedoch inhaltlich der 1. englischen Auflage (VCH, Weinheim, 1989) angepasst. Trotz strengster Restriktionen sind daher etwa 100 kleine Änderungen zu verzeichnen. Wir hoffen hiermit sowohl der Verständlichkeit als auch der Aktualität gedient zu haben.

Ch. Elschenbroich
Marburg

im Juni 1990

A. Salzer
Zürich

Vorwort zur 2. Auflage (Auszug)

.... An neuem Material findet der Leser in dieser Auflage u.a. einen Exkurs in die Organometall-Photochemie, ein Kapitel über Selen- und Tellurorganyle, eine kleine Systematik der Si-C Spaltungen, die Diskussion von 17 VE- bzw. 19 VE-Spezies als Zwischenstufen in metallorganischen Reaktionsfolgen, insbesondere der Elektronentransfer-Katalyse. Anwendungen metallorganischer Reaktionen in der organischen Synthese werden stärker berücksichtigt (z.B. HECK-Reaktion, PAUSON-KHAND-Reaktion, NICHOLAS-Reaktion, Titanorganyle als selektive nucleophile Reagenzien, Palladium-katalysierte allylische Substitutionen, enantioselektive Synthesen mit Boronsäureestern, BÖNNEMANN-VOLLHARDT-Cyclisierung). Erweitert wurden auch die Abschnitte über

Kupferorganyle in der organischen Synthese und über Cyclopentadienyl-Metall-Nitrosyle; die Beschreibung der Molekülstruktur des Ferrocens wurde bezüglich rotamerer Formen präzisiert. Als neu eingeführte homogenkatalytische Prozesse werden das TENNESSEE-EASTMAN-HALCON-SD-Verfahren (Acetanhydrid) und das RUHRCHEMIE/RHONE-POULENC-Verfahren (Oxo-Synthese im Zweiphasensystem) vorgestellt. Anwendungsbezogen ist auch die Erwähnung keramischer Materialien auf SiC-Basis.

Die NMR-Exkurse wurden überarbeitet und mit Übersichten repräsentativer Daten versehen, ferner werden Anwendungsbeispiele für ^{25}Mg - und ^{27}Al -NMR gegeben. Magnetische Eigenschaften von Mehrkernkomplexen werden ausführlicher diskutiert. Auch an anderen Stellen wird durch klärende Zusätze ein besseres Verständnis angestrebt (z.B. π -Komplexe von Hauptgruppenelementen, elektrophile versus nucleophile Natur von Carbenkomplexen, DAVIES-GREEN-MINGOS-Regeln, Beschreibung von Carbonylclustern als konzentrische Anordnung Zentralmetall - Metallsphäre - Ligandensphäre).

Die Zahl der erwähnten Autoren wurde beträchtlich erhöht, zu vollständigem "wissenschaftlichem" Zitieren konnten wir uns aber auch in der zweiten Auflage nicht entschliessen. Eine kleine Variante wurde jedoch eingeführt: Die Form (AUTOR, Jahr) weist jetzt im allgemeinen auf das Jahr der Entdeckung hin, die Form (AUTOR, Jahr R) auf eine ausführliche Arbeit oder einen Übersichtsartikel, der dem Leser dienlicher sein dürfte als die ursprüngliche Kurzmitteilung. Erweitert wurde auch das Sachregister sowie das Literaturverzeichnis, wobei aber die Aufnahme aktueller Veröffentlichungen nicht zur Eliminierung aller Klassiker führte....

Ch. Elschenbroich
Marburg

im Februar 1988

A. Salzer
Zürich

Vorwort zur 1. Auflage

Ist eine 470-seitige Einführung in ein Teilgebiet der Chemie noch als kurz zu bezeichnen? Ausgesprochen kurz ist hingegen sicher ein Kapitel von nur 19 Seiten zum Thema Übergangsmetall-Olefin-Komplexe. Diese Gegenüberstellung beleuchtet die Schwierigkeiten, mit denen man sich konfrontiert sieht, wenn man die gesamte Organometallchemie in einem Band vertretbaren Umfanges darstellen möchte.

Der vorliegende Text basiert auf einsemestrigen, einführenden Vorlesungen in der Organometallchemie, die die Autoren an den Universitäten Marburg und Zürich für Studierende der Chemie im Hauptstudium gehalten haben. Hierfür standen jeweils etwa 32 Vorlesungsstunden zur Verfügung. In Marburg ist diese Vorlesung neben "Chemie der Hauptgruppenelemente", "Chemie der Übergangsmetalle" und "Anorganische Strukturchemie" Teil des Lehrangebots der Anorganischen Chemie für Fortgeschrittene.

Das in diesem Studienbuch behandelte Material stellt sich als Mischung von unverzichtbarem Grundwissen und ausgewählten Ergebnissen jüngerer und jüngster Datums dar. Industrielle Anwendungen der Organometallverbindungen werden ebenso behandelt wie die Ansätze, Organometallstrukturen auf Zahl und Natur der Valenzelektronen zurückzuführen. Eingefügte "Exkurse" sollen als Kurzportraits die Anwendung spektroskopischer Methoden in der Organometallchemie skizzieren und zu vertieftem Studium anregen.

Die Angabe vollständiger Literaturzitate für alle Einzelbefunde wäre in einer Einführung dieses Umfanges abwegig. Wir bieten daher im Anhang nur eine Zusammenstellung wesentlicher Monographien und Übersichten, haben aber im laufenden Text zahlreiche Autorennamen nebst Jahreszahl eingestreut, die es dem Interessierten ermöglichen, die entsprechenden Originalarbeiten aufzufinden. Die Verknüpfung von Autorennamen mit Arbeitsgebieten ist dabei ein erwünschter Nebeneffekt. Dass wir jeweils nur die "Chefs" zitieren, mögen die zahlreichen Mitarbeiter, die meist die eigentliche Arbeit leisteten, verzeihen.

Um der Gefahr zu begegnen, in einer Nomenklaturschlacht unterzugehen, haben wir in das Sachverzeichnis nur Begriffe, Reaktionstypen, Substanzklassen und Trivialnamen aufgenommen, nicht dagegen alle im Text erwähnten Verbindungen. Die sorgfältige Ausstattung mit Formelbildern - grösstenteils aus der Feder A.Salzers - sollte aber, nach Art des ChemInform, ein rasches Auffinden gesuchter Verbindungen erleichtern.

Die Rohfassung des Manuskripts wurde in Marburg von Linor Frye geschrieben, die Endfassung in Zürich unter Beteiligung von Beatrice Spichtig (Reprographien), die zusammen mit Brigitte Buchmann auch einen Teil der graphischen Arbeiten besorgte. Weitere engagierte Mitarbeit haben Jeanette Fanti und Urs Ruppli geleistet. Dr. Andreas Hafner hat die Exkurse über ^1H -, ^{13}C - und Metall-NMR verfasst. Ihnen allen danken wir für Ihre Mithilfe. C.E. möchte Dr Norman Sutin danken, als dessen Gast am Brookhaven National Laboratory er während des Sommers 1986 - entgegen ursprünglicher Absicht - abschliessende Arbeiten am Manuskript leistete. Gedankt sei ferner Herrn Dr. Peter Spuhler vom Teubner Verlag für seine stets freundliche Betreuung, auch angesichts mehrfacher Terminüberschreitungen. Schliesslich danken sich die Autoren gegenseitig für die harmonische Art der Zusammenarbeit.

Ch. Elschenbroich
Marburg

im September 1986

A.Salzer
Zürich

Für die Erlaubnis der Wiedergabe von Spektren und Formelbildern danken wir
der American Chemical Society: S.40 [L.D. McKEEVER et al. J.Am.Chem.Soc. 91 (1969) 1057], S.51 [J.K.KOCHI et al. *ibid.* 95 (1973) 1340], S.87 [R.W.RUDOLPH et al. Inorg. Chem. 11 (1972) 1974], S.89 [R.N.GRIMES et al. J.Am.Chem.Soc. 106 (1984) 6187], S.273 [W.G.KLEMPERER et al. *ibid.* 99 (1977) 7132], S.311 [R.BAU et al. Inorg.Chem. 14 (1975) 2653], S.384 [M.HISATOME et al. J.Am.Chem.Soc. 108 (1986) 1333], S.402 [F.A.COTTON et al. *ibid.* 88 (1966) 4371]
der Royal Society of Chemistry: S. 385 [D.N.HENDRICKSON et al. Chem.Comm. (1985) 1096], S. 17 [G.LONGONI et al. Chem. Comm. (1987) 765]
dem Schweizerischen Chemiker Verband: S. 244 [R.SCHERFOLD, *Chimia* 39 (1985) 203]
dem Verlag Academic Press: S. 94 [S.SHORE in MUETTERLIES, Boron Hydride Chemistry (1975) 203]
dem Verlag John Wiley: S. 473, 475, 478 [COTTON-WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry (1980) 1087-1091], S. 477 [B.F.G.JOHNSON et al. in Topics in Stereochem. 12 (1981) 253]
dem Verlag Elsevier, S. 32 [E.WEISS et al. J. Organomet. Chem. 2 (1964) 197]

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
<i>EXKURS: ⁶Li- und ⁷Li-NMR von Lithiumorganyle</i>	36
5.2 Organyle der schwereren Alkalimetalle	47
<i>EXKURS: EPR-Spektroskopie an Organoalkalimetallverbindungen</i>	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: ^{11}B-NMR von Organoborverbindungen</i>	92
7.2	Aluminiumorganyle	95
7.3	Gallium-, Indium-, Thalliumorganyle	108
7.3.1	σ -Organyle und deren LEWIS-Base Addukte	109
7.3.2	π -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: ^{119}Sn-Mössbauer und ^{119}Sn-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^{III} und Pb^{II} -Organyle	178
9	Elementorganyle der Stickstoffgruppe (Gruppe 15)	183
9.1	E^{V} -Organyle (E = As, Sb, Bi)	184
9.1.1	Pentaorganoelementverbindungen R_5E	185

9.1.2	Organoelementderivate R_nEX_{5-n}	187
9.2	E ^{III} -Organyle (E = As, Sb, Bi)	190
9.2.1	Trisorganoelementverbindungen R_3E	191
9.2.2	Organoelementderivate R_nEX_{3-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($p_\pi-p_\pi$)-Bindungen	200
9.4.2	E=E($p_\pi-p_\pi$)-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	σ-Donator Liganden	234
13.1	Darstellungsmethoden für $\ddot{U}M$ -Alkyle und $\ddot{U}M$ -Aryle	235
13.2	Einige Eigenschaften von $\ddot{U}M$ - σ -Organyle	238
13.2.1	Thermodynamische Stabilität versus kinetische Labilität	238
13.2.2	$\ddot{U}M$ - σ -Organyle in vivo	243
13.2.3	$\ddot{U}M$ - σ -Perfluororganyle	246
14	σ-Donator/π-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	σ, π-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: ^{13}C- und ^1H-NMR in der Organometallchemie</i>	349
15.4	Komplexe der cyclischen π -Perimeter C_nH_n	366
15.4.1	C_3R_3^+ als Ligand	367
15.4.2	C_4H_4 als Ligand	369
15.4.3	C_5H_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_6H_6 als Ligand	403
15.4.4.1	Bis(aren)metall-Komplexe	403
15.4.4.2	Aren-Metall-Carbonyle	412
15.4.4.3	Andere Verbindungen des Typs $(\eta^6\text{-ArH})\text{ML}_n$	415
15.4.4.4	Benzol-Cyclopentadienyl-Komplexe	416

15.4.5	$C_7H_7^+$ als Ligand	419
15.4.6	C_8H_8 als Ligand	423
	<i>EXKURS: Übergangsmetall-NMR in der Organometallchemie</i>	431
15.5	Metall-π-Komplexe von Heterocyclen	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