
Christoph Elschenbroich • Marc Walter

Organometallchemie

7. überarbeitete und aktualisierte Auflage



Springer Spektrum

Inhaltsverzeichnis

Teil I Einleitung

1	Meilensteine der Organometallchemie	3
2	Elementorganische Verbindungen: Einteilung und Elektronegativitätsbetrachtungen	11
3	Energie, Polarität und Reaktivität der M–C-Bindung	17
3.1	Stabilität von Hauptgruppenelementorganyle	17
3.2	Labilität von Hauptgruppenelementorganyle	20

Teil II Hauptgruppenelementorganyle

4	Darstellungsmethoden im Überblick	37
5	Alkalimetallorganyle (Gruppe 1)	43
5.1	Lithiumorganyle	43
5.2	Organyle der schwereren Alkalimetalle	64
6	Organyle der Gruppen 2 und 12	75
6.1	Erdalkalimetallorganyle (Gruppe 2)	76
6.1.1	Berylliumorganyle	76
6.1.2	Magnesiumorganyle	81
6.1.3	Calcium-, Strontium- und Bariumorganyle	93
6.2	Metallorganyle von Zn, Cd, Hg (Gruppe 12)	98
6.2.1	Zinkorganyle	99
6.2.2	Cadmiumorganyle	103
6.2.3	Quecksilberorganyle	104

7	Organyle der Borgruppe (Gruppe 13)	113
7.1	Organoborverbindungen	113
7.1.1	Organoborane	113
7.1.2	Organoborkationen	119
7.1.3	Organoborradikale, -radikalanionen und Borsuborganyle	121
7.1.4	Organoborheterocyclen	126
7.1.5	Organobor-Übergangsmetall-Verbindungen	132
7.1.6	Polyedrische Borane, Carborane, Heterocarborane	135
7.2	Aluminiumorganyle	148
7.2.1	Al ^{III} -Organyle	149
7.2.2	Subvalente Aluminiumorganyle	162
7.3	Gallium-, Indium-, Thalliumorganyle	167
7.3.1	Ga ^{III} -, In ^{III} - und Tl ^{III} -Organyle und deren <i>Lewis</i> -Base-Addukte	167
7.3.2	Gallium-, Indium- und Thalliumsuborganyle	171
7.3.3	Thallium in der organischen Synthese	181
8	Elementorganyle der Kohlenstoffgruppe (Gruppe 14)	183
8.1	Siliciumorganyle	186
8.1.1	Siliciumorganyle der Koordinationszahl 4	186
8.1.2	Siliciumorganyle der Koordinationszahl 3: Silylanionen, Silylradikale und Silyliumionen	201
8.1.3	Siliciumorganyle der Koordinationszahlen 2, 1 und deren Folgeprodukte	212
8.2	Germaniumorganyle	231
8.2.1	Ge-Organyle der Koordinationszahl 4	232
8.2.2	Germaniumorganyle der Koordinationszahl 3: Germylanionen, Germylradikale und Germyliumionen	235
8.2.3	Germaniumorganyle der Koordinationszahlen 2, 1, 0 und deren Folgeprodukte	237
8.3	Zinnorganyle	243
8.3.1	Sn-Organyle der Koordinationszahlen 6, 5 und 4	246
8.3.2	Sn-Organyle der Koordinationszahlen 3, 2 und 1 und deren Folgeprodukte	257
8.4	Bleiorganyle	268
8.4.1	Pb ^{IV} -Organyle	269
8.4.2	Pb ^{III} -, Pb ^{II} - und Pb ^I -Organyle und deren Folgeprodukte	274
9	Elementorganyle der Stickstoffgruppe (Gruppe 15)	283
9.1	E ^V -Organyle (E = As, Sb, Bi)	284
9.1.1	Pentaorganoelementverbindungen R ₅ E	285
9.1.2	Organoelementderivate R _n EX _{5-n}	287

9.2	E^{III} -Organyle ($E = \text{As, Sb, Bi}$)	289
9.2.1	Trisorganoelementverbindungen R_3E	290
9.2.2	Organoelementderivate R_nEX_{3-n}	293
9.3	E^{II} - und E^I -Organyle und Folgeprodukte ($E = \text{As, Sb, Bi}$)	296
9.3.1	E^{II} -Organyle ($E = \text{As, Sb, Bi}$)	296
9.3.2	E^I -Organyle ($E = \text{As, Sb, Bi}$)	299
9.4	E (P, As, Sb, Bi) als Partner in Mehrfachbindungen	304
9.4.1	$E=C(p_\pi-p_\pi)$ -Bindungen	304
9.4.2	$E=E(p_\pi-p_\pi)$ -Bindungen	309
9.4.3	$E\equiv C(p_\pi-p_\pi)$ -Bindungen	311
9.4.4	$E\equiv E(p_\pi-p_\pi)$ -Bindungen	314
10	Elementorganyle von Selen und Tellur (Gruppe 16)	315
11	Metallorganyle von Kupfer, Silber und Gold (Gruppe 11)	325
11.1	Kupfer- und Silberorganyle	325
11.2	Goldorganyle	340
 Teil III Übergangsmetallorganyle		
12	Vorbemerkungen	355
12.1	Die 18 Valenzelektronen(18 VE)-Regel	357
12.2	Metallorganische Katalyse – einige Grundprinzipien	365
13	σ-Donor-Liganden	373
13.1	Darstellungsmethoden für $\ddot{U}M$ -Alkyle und $\ddot{U}M$ -Aryle	374
13.2	Einige Eigenschaften von $\ddot{U}M$ - σ -Organyle	377
13.2.1	Thermodynamische Stabilität vs. kinetische Labilität	377
13.2.2	Wechselwirkung von C–H- σ -Bindungen mit Übergangsmetallen	382
13.2.3	Wechselwirkung von C–C- σ -Bindungen mit Übergangsmetallen	394
13.2.4	$\ddot{U}M$ - σ -Perfluororganyle	399
13.3	Übergangsmetallorganyle <i>in vivo</i>	404
13.3.1	Co^σ -C-Bindung <i>in vivo</i>	404
13.3.2	Fe^σ -C-Bindung <i>in vivo</i>	410
13.3.3	Ni^σ -C-Bindung <i>in vivo</i>	416
14	σ-Donor/π-Akzeptor-Liganden	423
14.1	Übergangsmetallalkenyle, -aryle und -alkinyle	423
14.2	$\ddot{U}M$ -Carben-Komplexe	428
14.3	$\ddot{U}M$ -Carbin-Komplexe	447

14.4	Metallcarbonyle	453
14.4.1	Neutrale Metallcarbonyle	454
14.4.1.1	Varianten der CO-Verbrückung	458
14.4.1.2	Bindungsverhältnisse und Experimentalbefunde	463
14.4.1.3	Wichtige Reaktionstypen	472
14.4.2	Carbonylmetallanionen und Carbonylmetallhydride	476
14.4.3	Carbonylmetallhalogenide	481
14.4.4	Carbonylmetallkationen	482
14.5	Thio-, Seleno- und Tellurocarbonyl-Metall-Komplexe	485
14.6	Isocyanid-Metall-Komplexe (Metallisonitrile)	488
15	σ, π-Donor/π-Akzeptor-Liganden	507
15.1	Olefin Komplexe	507
15.1.1	Homoalkenkomplexe	507
15.1.2	Heteroalkenkomplexe	527
15.1.3	Homo- und Heteroallenkomplexe	529
15.2	Alkinkomplexe	535
15.2.1	Homoalkinkomplexe	536
15.2.2	Heteroalkinkomplexe	546
15.3	Allyl- und Enylkomplexe	547
15.3.1	Allylkomplexe	548
15.3.2	Dienyl- und Trienylkomplexe	558
15.4	Komplexe der cyclischen π -Perimeter C_nH_n	595
15.4.1	$C_3R_3^+$ als Ligand	596
15.4.2	C_4H_4 als Ligand	597
15.4.3	$C_5H_5^-$ als Ligand	601
15.4.3.1	Binäre Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen	603
15.4.3.2	Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyle	630
15.4.3.3	Cyclopentadienyl-Metall-Nitrosyle	634
15.4.3.4	Cyclopentadienyl-Metall-Hydride	636
15.4.3.5	Cyclopentadienyl-Metall-Halogenide und Folgeprodukte	638
15.4.3.6	Spezielle Anwendungen von Metallocenderivaten	644
15.4.3.6.1	Chirale Metallocene in der Katalyse	644
15.4.3.6.2	Metallocene in der supramolekularen Chemie	646
15.4.3.6.3	Metallocene in der Medizin	648
15.4.3.6.4	Metallocene in der nichtlinearen Optik	649
15.4.3.6.5	Metallocene als Bausteine molekularer Magnete	653
15.4.4	C_6H_6 als Ligand	655
15.4.4.1	Bis(aren)metall-Komplexe	655
15.4.4.2	Aren-Metall-Carbonyle	667

	15.4.4.3	Andere Verbindungen des Typs (η^6 -Aren) ML_n .	672
	15.4.4.4	Benzol-Cyclopentadienyl-Komplexe	673
	15.4.5	$C_7H_7^+$ als Ligand	678
	15.4.6	C_8H_8 als Ligand	687
	15.4.7	$C_9H_9^-$ als Ligand	693
15.5		Metall- π -Komplexe einiger Heterocyclen	695
	15.5.1	B-Heterocyclen	696
	15.5.2	Si-, Ge-, Sn-, Pb-Heterocyclen	703
	15.5.3	N-Heterocyclen	708
	15.5.4	P- und As-Heterocyclen	711
	15.5.5	S-, Se- und Te-Heterocyclen	719
	15.5.6	Metallaheterocyclen	720
16		Metall-Metall-Bindungen und Übergangsmetallatomcluster	725
16.1		Metallatomcluster vs. Metall-Metall-Mehrfachbindung	726
	16.1.1	Clusterarten	726
	16.1.2	Bildungstendenzen und Diagnose auf Metall-Metall-Bindungen	727
	16.1.3	Metall-Metall-Mehrfachbindungen	731
16.2		Dreikernige Cluster	736
16.3		Vierkernige Cluster	737
16.4		Ansätze in Richtung auf eine Systematik der Clustersynthesen	745
	16.4.1	Aufbau ausgehend von M,M- und M,C-Mehrfachbindungen .	745
	16.4.2	Clustererweiterung	747
	16.4.3	Metallaustausch mittels isolobaler Fragmente	749
16.5		Fünfkernige und höhere Cluster	749
	16.5.1	Systematik und magische Zahlen	749
	16.5.2	Interstitielle Atome in Clustern	755
	16.5.3	Submikrokristalline metallische Spezies	759
17		Organometallchemie der Lanthanoide und Actinoide	761
17.1		Vergleichende Betrachtung	762
17.2		Gang durch die Liganden	767
	17.2.1	Binäre Ln, An-Komplexe mit σ -Organylliganden	767
	17.2.2	Ln- und An-Komplexe mit σ -Donor/ π -Akzeptorliganden . .	770
	17.2.3	Lanthanoid-/Actinoid- π -Perimeterkomplexe	780
	17.2.3.1	Cyclobutadienverbindungen der Lanthanoide und Actinoide	781
	17.2.3.2	Cp-Komplexe der Lanthanoide und Actinoide . .	782
	17.2.3.3	Arenkomplexe der Lanthanoide und Actinoide .	791
	17.2.3.4	Cycloheptatrienylverbindungen der Lanthanoide und Actinoide	794

17.2.3.5	Cyclooctatetraenkomplexe der Lanthanoide und Actinoide	795
17.2.3.6	Cyclononatetraenyl(CNT)-Komplexe der Lanthanoide	802
17.3	Lanthanoid/Actinoid-Metall-Bindungen	804
17.4	Praktische Verwertbarkeit der f-Elementorganyle	806
18	Organometallkatalyse in Synthese und Produktion	809
18.1	Olefinisomerisierung	809
18.2	C–C-Verknüpfungen	811
18.2.1	Allylische Alkylierung	812
18.2.2	C–C-Kreuzkupplungen	816
18.2.2.1	<i>Suzuki</i> -Reaktion	818
18.2.2.2	<i>Sonogashira</i> -Reaktion	821
18.2.2.3	<i>Stille</i> -Reaktion	822
18.2.2.4	<i>Heck</i> -Reaktion	825
18.2.3	Hydrocyanierung	832
18.3	C–Heteroatom-Verknüpfung	834
18.3.1	Aminierung von Arenen	834
18.3.2	Hydroaminierung	837
18.3.3	Hydroborierung	841
18.3.4	Hydrosilylierung	843
18.4	Olefinoxidation	846
18.5	C1-Chemie – Organometallaspekte	852
18.5.1	Heterogenkatalytische C1-Prozesse	852
18.5.1.1	<i>Fischer-Tropsch</i> -Synthesen (F-T)	852
18.5.1.2	MTO-Verfahren (Methanol → Olefin)	858
18.5.2	Kohlendioxid als Partner in der homogenen Katalyse	859
18.5.2.1	Methanol durch CO ₂ Hydrierung	859
18.5.2.2	CO ₂ als C1-Synthesebaustein	862
18.6	Carbonylierung von Alkoholen	870
18.7	Hydrierung von Alkenen	871
18.8	Hydroformylierung	877
18.9	<i>Reppe</i> -Synthesen	881
18.10	Alken- und Alkinmetathese	884
18.10.1	Alkenmetathesen	885
18.10.2	Alkinmetathesen	892
18.10.3	Alken-Alkin-Metathesen	895
18.10.4	Metathese von Alkanen	897

18.11	Oligomerisierung und Polymerisation von Alkenen und Alkinen . . .	900
18.11.1	Oligomerisierungen	901
18.11.2	Olefinpolymerisation	904
18.11.2.1	Polyethylen	906
18.11.2.2	Polypropylen	909
18.11.2.3	Homo- und Copolymerisation, funktionalisierte Olefine, Cycloolefine und Diolefine	918
18.11.2.4	Nicht-Gruppe-4-Katalysatoren	921
18.11.2.4.1	Lanthanoidocen- und schwere Erdalkalimetallkatalysatoren	922
18.11.2.4.2	Die Eisenzeit der Olefinpolymerisation	924
19	Organometalloberflächenchemie	933
19.1	Begriffe und Methoden	933
19.2	Adsorptionsprozesse von Molekülen an Metalloberflächen	941
19.2.1	Assoziative Chemisorption	941
19.2.2	Dissoziative Chemisorption	942
19.2.3	Chemisorption mit Oligomerisierung/Polymerisation	943
19.3	Reaktionen an Metalloberflächen	944
19.4	OMOC an geträgerten Katalysatoren	949
19.4.1	Kieselgel als Träger	949
19.4.2	Anwendungen	953
19.4.2.1	Olefin- und Alkinmetathese	953
19.4.2.2	Olefintrimerisierung und -polymerisation	954
19.4.2.3	Reaktionen mit Alkanen	957
19.4.2.3.1	Hydrogenolytische Spaltung von Alkanen	957
19.4.2.3.2	Kupplung von Methan zu Ethan und H ₂	958
19.4.2.4	Hydrierung von Aromaten	960
20	Organometallelektrochemie:	
	Cyclovoltammetrie	963
20.1	Das CV-Experiment	964
20.2	Einige Anwendungen	968
20.2.1	Metall-Ligand-Bindungsspaltung	968
20.2.2	Oxidative Dimerisierung	969
20.2.3	Mehrelektronentransferprozesse	970
20.2.4	Elektrochemisch reversibel vs. chemisch reversibel	972
20.2.5	Elektrochemie und Organometallsynthese	975
20.3	Spektroelektrochemie	976
20.3.1	Schwingungsspektroskopie	977
20.3.2	EPR-Spektroskopie	978

A-1 Organometall-Redoxreagenzien	981
A-2 Geschätzte Kovalenzradien	985
A-3 Nomenklatur metallorganischer Verbindungen	987
A-4 Abkürzungen und Symbole	993
A-5 Literatur	1001
Personenverzeichnis	1067
Stichwortverzeichnis	1121