

Elementarreaktionen metallorganischer Verbindungen

- Liganden-Substitutionsreaktionen
- Oxidative Addition
- Reduktive Eliminierung
- Insertion
- α -H -Eliminierungen
- β -H-Eliminierungen
- Metathese
- Reaktionen an koordinierten Liganden

Charakteristische Änderung der:

Koordinationszahl
Oxidationsstufe
Valenzelektronenzahl

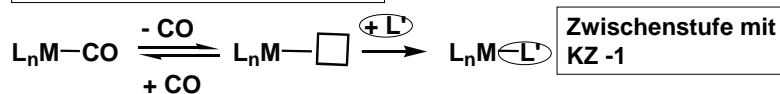


Reaktivität kann abgeschätzt werden

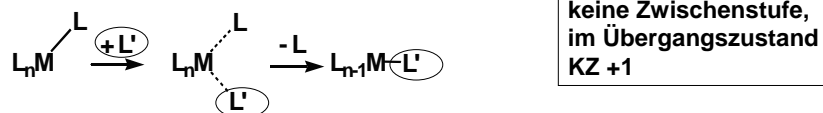
4. Elementarreaktionen

Substitutions-Mechanismen

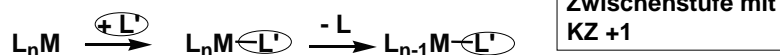
Dissoziativer Mechanismus (D)



Interchange (I)

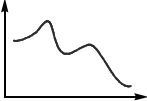


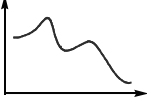


Assoziative Mechanismus (A)



4.1 Substitution

Substitutions-Mechanismen

	A: assoziativ	Zwischenstufe mit höherer Koordinationszahl	
Kontinuum	I_a: interchange	eintretender Ligand bindet stärker an den Komplex	
	I_b: interchange	austretender Ligand bindet stärker an den Komplex	
	D: dissoziativ	Zwischenstufe mit niedrigerer Koordinationszahl	

4.1 Substitution

Substitutions-Mechanismen

dissoziativer Mechanismus wird bevorzugt:

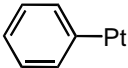
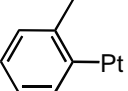
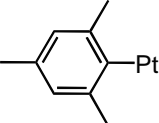
- in 18-Elektronenkomplexen
- in sperrigen Komplexen
- in oktaedrischen Komplexen

assoziativer Mechanismus wird bevorzugt:

- v. a. in quadratisch-planaren 16-Elektronenkomplexen

4.1 Substitution

Geschwindigkeitskonstanten für Chloridsubstitution in $[\text{PtCl}(\text{R})(\text{PEt}_3)_2]$


R	k [s ⁻¹], 25 °C trans-Komplex	k [s ⁻¹], 0 °C cis-Komplex
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

4.1 Substitution

trans-dirigierende Eigenschaften von Liganden

trans-dirigierende Eigenschaften

$\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{py}, \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- <$
 σ -Donoren

$\text{SO}_3\text{H}^- < \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{H}^-, \text{PR}_3 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{CN}^-$

 σ -Donor π -Akzeptoren

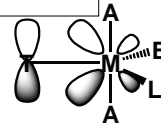
σ -Donorstärke

$\text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^-, \text{CO}, \text{CH}_3^- < \text{SCN}^- <$
 $\text{PR}_3 < \text{H}^-$

4.1 Substitution

trans-dirigierende Faktoren

Gute trans-dirigierende Liganden stabilisieren den trigonal-bipyramidalen Übergangszustand (ÜZ)

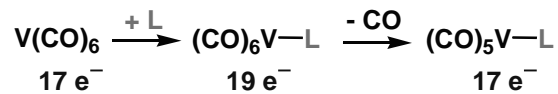


- ⇒ trans-Ligand (T) in äquatorialer Position:
 - Keine Konkurrenz mit trans-Liganden
 - gute σ -Donoren T binden stärker an den ÜZ
- ⇒ π -Akzeptoren nehmen zusätzlich Elektronen von E auf:
 - π -Akzeptoren T binden stärker an den ÜZ
- ⇒ Leeres $d_{x^2-y^2}$ Orbital (in quadr.-planeren Komplexen) wird zu einem π -Orbital, kann mit π -Donoren wechselwirken kann (z. B. Cl^-)
 - gute π -Donors binden etwas stärker an den ÜZ

4.1 Substitution

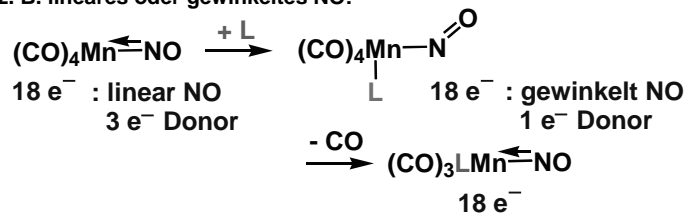
weitere Beispiele assoziativer Substitution

bei ungerader Elektronenzahl



bei Ligandenumwandlung

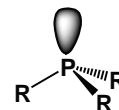
z. B. lineares oder gewinkeltes NO:



4.1 Substitution

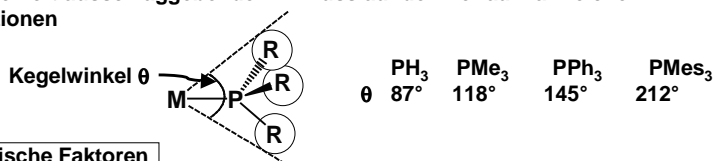
Phosphane – Helfer in der metallorganischen Chemie

Tertiäre Phosphane PR_3 sind wichtig in der metallorganischen Chemie, da ihre sterischen und elektronischen Verhältnisse durch Variation von R gezielt verändert werden können.



Sterische Faktoren

- bestimmt durch die Größe des Substituenten R, Kegelwinkel als Maß für die Größe des Liganden (Tolman-Winkel)
- nehmen oft ausschlaggebenden Einfluss auf den Verlauf zahlreicher Reaktionen



Elektronische Faktoren

- bestimmt durch die Donor- bzw. Akzeptorfähigkeit der Substituenten R

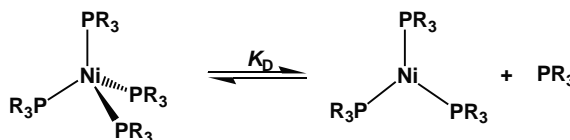
z. B. PBu_3 (130°) guter σ -Donor und P(OiPr)_3 (130°) guter π -Akzeptor
 PMe_3 (118°) und P(o-Tolyl)_3 (145°) sind etwa gleich gute Donoren/Akzep.

4.1 Substitution

Dissoziativer Mechanismus – sterischer Einfluss von Phosphan-Liganden

Abspaltung eines Phosphan-Liganden stellt oft einen entscheidenden Schritt in katalytischen Reaktionen dar (z. B. Wilkinson-Katalysator $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$).

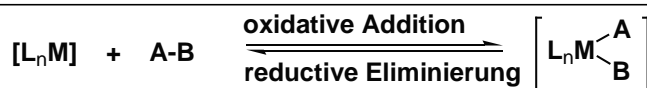
Beispiel: Abspaltung eines Phosphan-Liganden in $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4]$ Komplexen



PR_3	P(OEt)_3	$\text{P(O-}i\text{pTol)}_3$	$\text{P(O}i\text{Pr)}_3$	$\text{P(O-}o\text{Tol)}_3$	PPh_3
θ	109°	128°	130°	141°	145°
K_D	$< 10^{-10}$	6×10^{-10}	2.7×10^{-5}	4×10^{-2}	kein $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$

4.1 Substitution

Oxidative Addition – reduktive Eliminierung



oxidative Addition

Reaktion mit dem Substrat A-B unter Bildung neuer M-A und M-B Bindungen
→ Einschub eines Metalles in eine Substratbindung

- Koordinationszahl (KZ) erhöht sich um 2
- Oxidationsstufe (OZ) des Metals erhöht sich um 2
- Valenzelektronenzahl (VE) erhöht sich um 2

reduktive Eliminierung

umgekehrter Vorgang unter Bildung einer neuen A-B Bindung

- KZ, OZ und VE erniedrigen sich um 2
- in katalytischen Reaktionen führt sie zur Produktbildung

4.2 Oxidative Addition und reduktive Eliminierung

Voraussetzungen für oxidative Addition und reduktive Eliminierung

Voraussetzungen für die oxidative Addition:

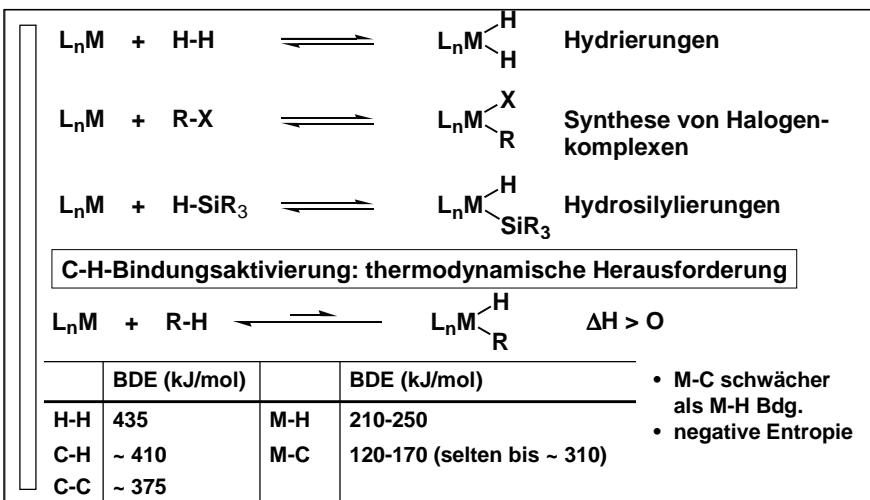
- Metallzentrum muss oxidiert werden können (keine Reaktion, falls das Metall bereits in seiner höchste Oxidationsstufe vorliegt)
z. B. $Co^I < Rh^I < Ir^I$ und $Ru^0 > Rh^I > Pd^{II}$
- beide Oxidationsstufen müssen stabil sein
- es müssen freie Koordinationsstellen vorhanden sein
- möglichst keine 18-Elektronenkomplexe
- Donorliganden stabilisieren den höheren Oxidationszustand

Voraussetzungen für die reduktive Eliminierung:

- Metallzentrum sollte in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen
- Substituenten müssen cis zueinander stehen können

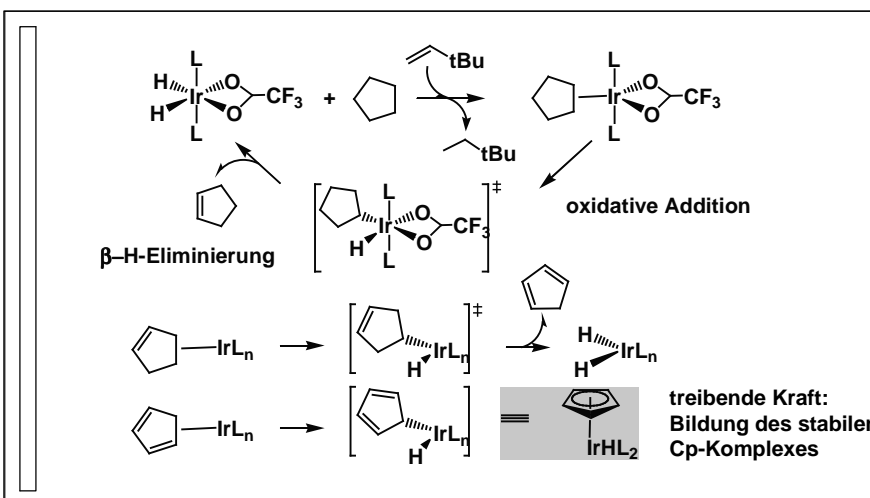
4.2 Oxidative Addition und reduktive Eliminierung

Anwendungen oxidativer Additionen



4.2 Oxidative Addition und reduktive Eliminierung

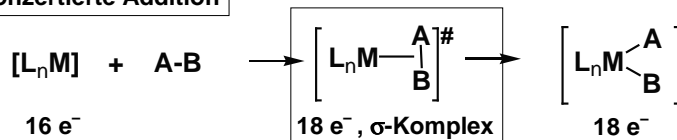
Beispiel einer C-H-Bindungsaktivierungen



4.2 Oxidative Addition und reduktive Eliminierung

Konzertierter Mechanismus einer oxidativen Addition

Konzertierte Addition

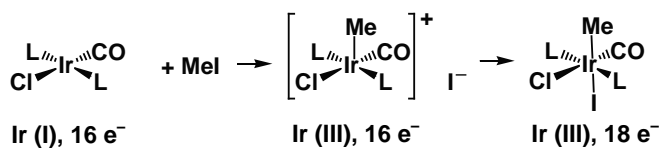


- A-B unpolare Substrate: H₂, O₂ oder Verb. mit C-H oder Si-H Bindg.
- benötigt eine freie Koordinationsstelle: in der Regel 16 e⁻-Komplexe
- 1. Schritt: Bildung eines σ-Komplexes mit A-B (Übergangszustand)
- A und B sind im Produkt cis zueinander
- in der Regel Reaktion 2. Ordnung mit negativer Aktivierungsentropie (geordneter ÜZ)
- kein Einfluss durch die Polarität des Lösungsmittels
- beschleunigt durch Donorliganden L

4.2 Oxidative Addition und reduktive Eliminierung

S_N2-Mechanismus einer oxidativen Addition

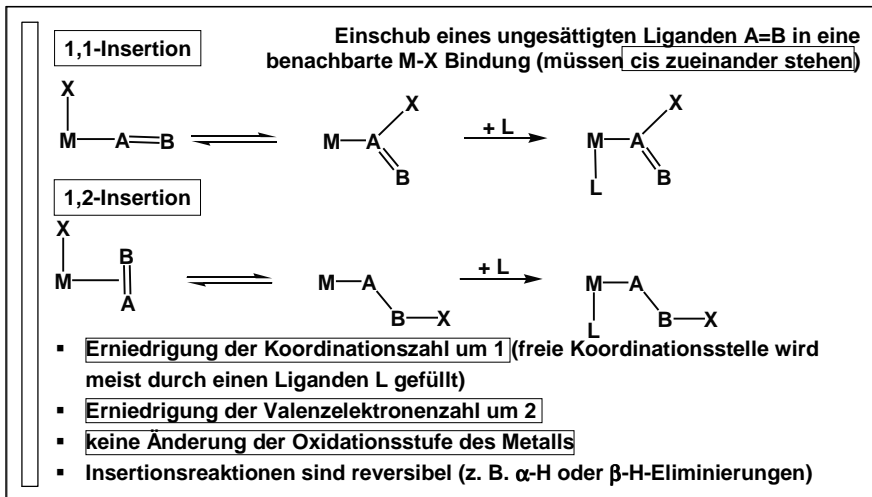
S_N2 Reaction



- A-B polare Substrate: HX, R-X (X = Halogenid), Me₃SnCl
- 1. Schritt: Bildung eines kationischen Metallkomplexes
- in der Regel Reaktion 2. Ordnung mit negativer Aktivierungsentropie (geordneter ÜZ)
- beschleunigt durch polare Lösungsmittels (polarer ÜZ)
- R und X können cis oder trans zueinander sein im Produkt

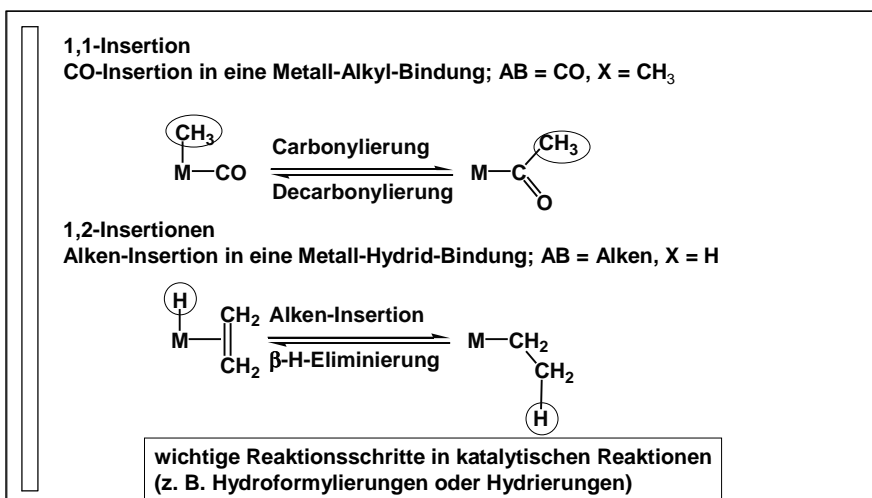
4.2 Oxidative Addition und reduktive Eliminierung

Insertionsreaktionen



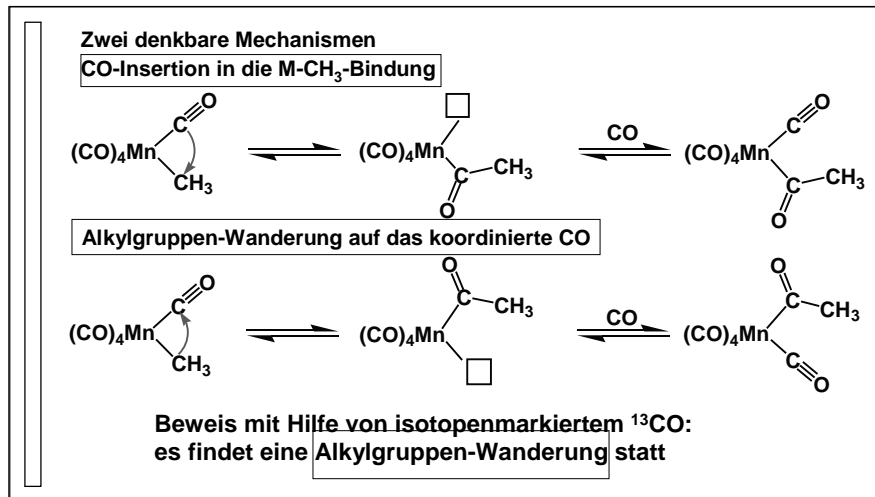
4.3 Insertionsreaktion

Wichtige Insertionsreaktionen



4.3 Insertionsreaktion

Insertionsreaktion am Beispiel der Carbonylierung



4.3 Insertionsreaktion

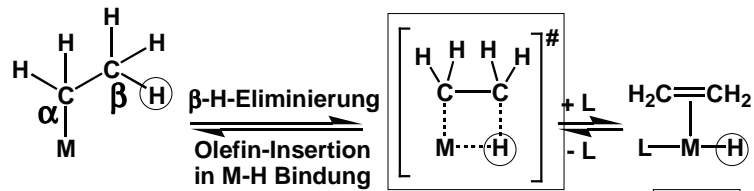
Einflüsse auf die Alkylgruppen-Wanderung

Beschleunigung der Alkylgruppen-Wanderung durch:

- **e⁻-Donoreigenschaften der Alkylgruppe** (gute D. wandern besser)
 - Perfluoroalkyle wandern nur ausnahmsweise und bei hohen Temp.
- **sterischer Anspruch der Alkylgruppe**
 - R-Gruppenwanderung in [CpFe(CO)₂R] (CO Insertion):
(Me₃Si)₂CH >> Me₃CCH > s-Bu > i-Pr > Me₃SiCH₂ > i-Bu > Et > Me
- **von unten nach oben innerhalb einer Triade**
 - Geschwindigkeit: 3d > 4d > 5d
- **Anwesenheit von Lewis-Säuren**

4.3 Insertionsreaktion

β-H-Eliminierung



Übergangszustand:

- Metall-, H- und beide C-Atome liegen in einer Ebene
- bilden einen viergliedrigen Metallzyklus
- Hydrid an M- und C-Atom gebunden

VE +2
KZ +2
OZ +0

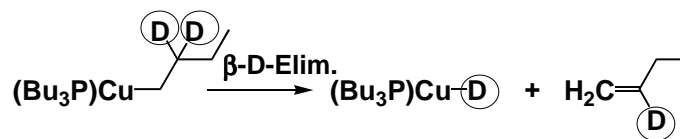
Voraussetzungen für β-H-Eliminierung:

- β-H-Atom
- eine freie Koordinationsstelle (bzw. leeres Orbital) cis zur Alkylgruppe
- es muss geometrisch möglich sein, einen planaren ÜZ zu bilden

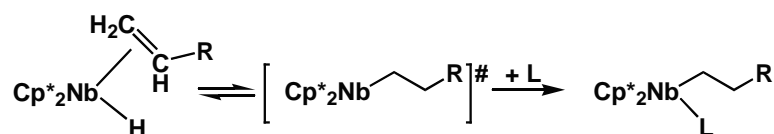
4.4 α- und β-H-Eliminierungen

Experimentelle Beweise für die β-H-Eliminierung

Substitution der β-H Atome durch Deuterium

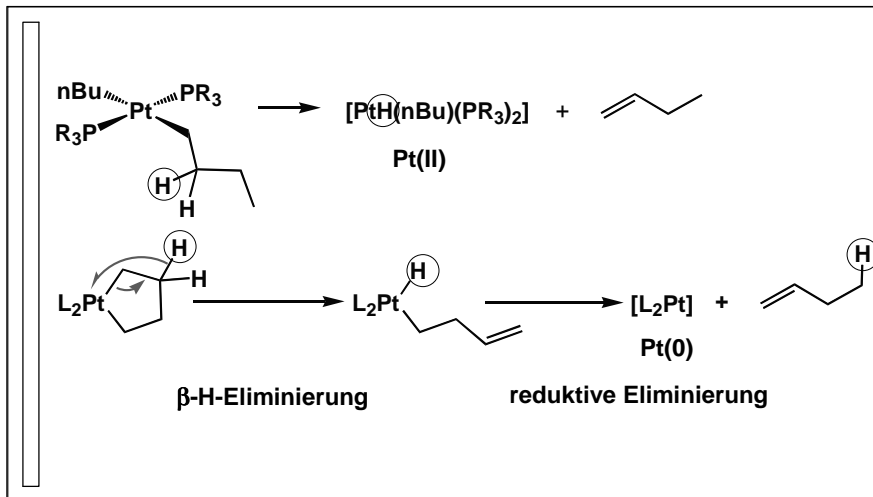


Beeinflussung durch sperrige Gruppen



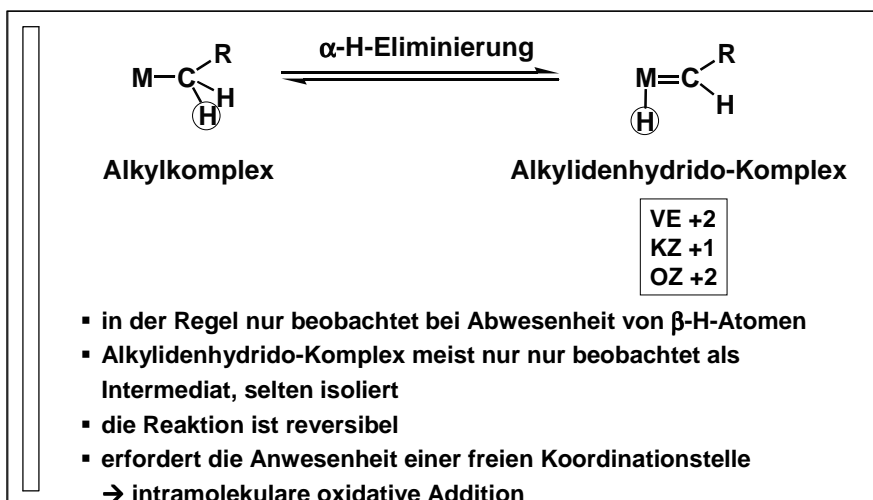
4.4 α- und β-H-Eliminierungen

Beispiele von β -H-Eliminierungen



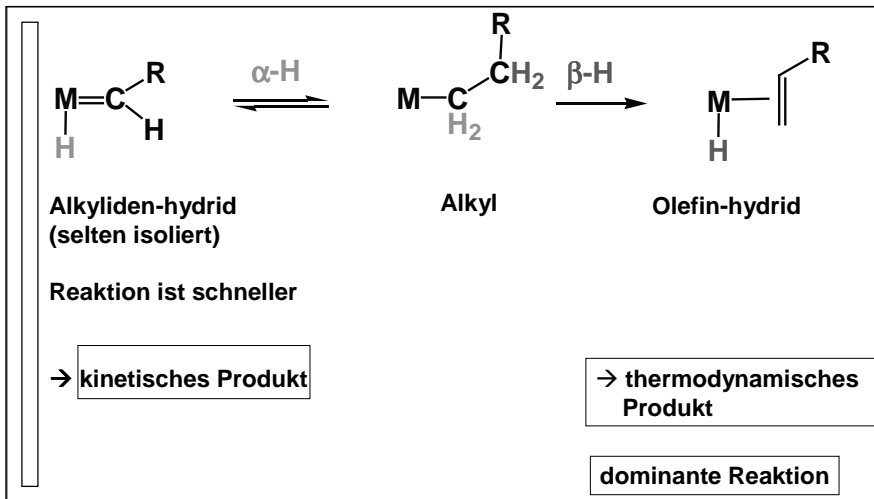
4.4 α - und β -H-Eliminierungen

α -H-Eliminierung



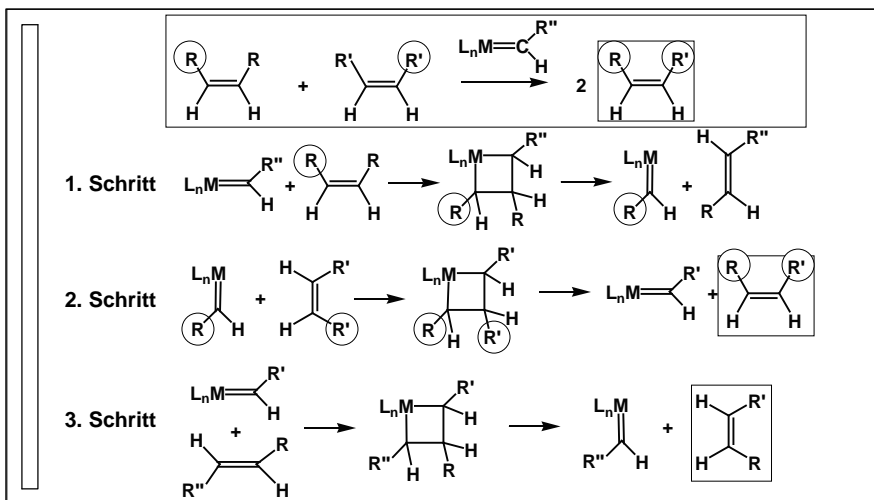
4.4 α - und β -H-Eliminierungen

Konkurrenz zwischen α -H and β -H-Eliminierungen



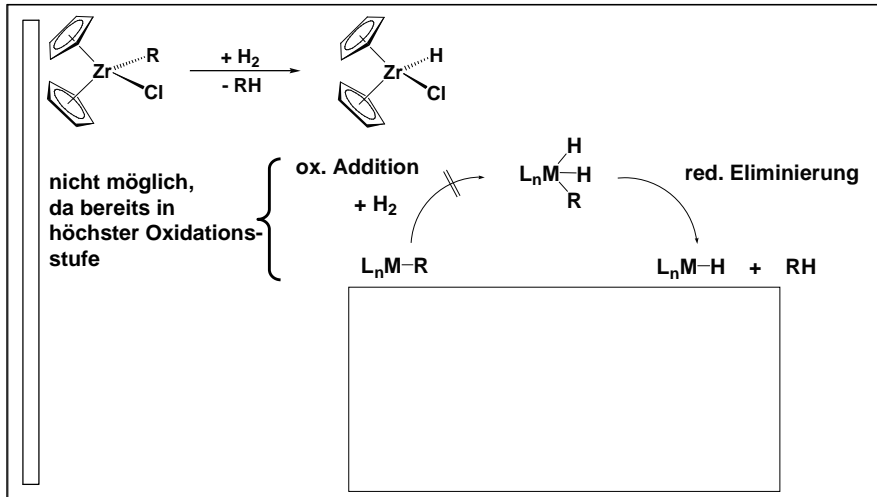
4.4 α - und β -H-Eliminierungen

Olefin-Metathese



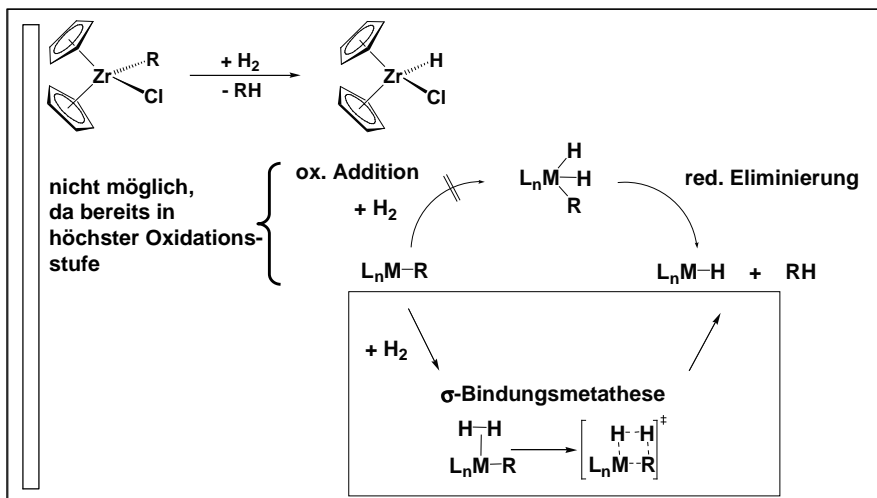
4. Olefin-Metathese

σ-Bindungmetathese



4. σ-Bindungsmetathese

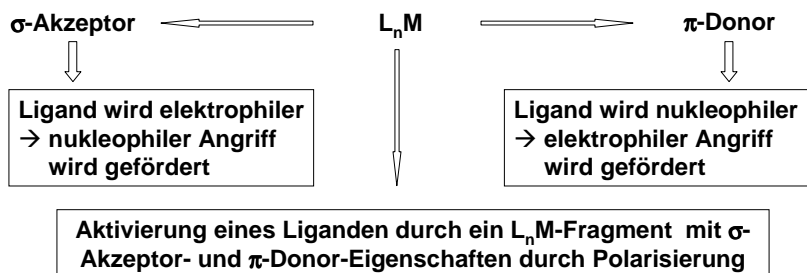
σ-Bindungmetathese



4. σ-Bindungsmetathese

Reaktivität an koordinierten Liganden

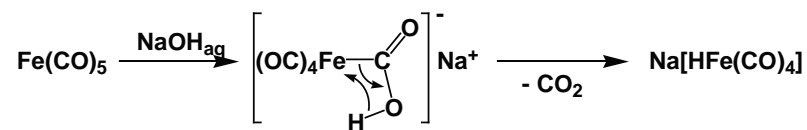
Durch Koordination werden die chemischen Eigenschaften vieler Liganden grundlegend verändert, wodurch Reaktionen am Liganden gezielt durchgeführt werden können oder erst ermöglicht werden.



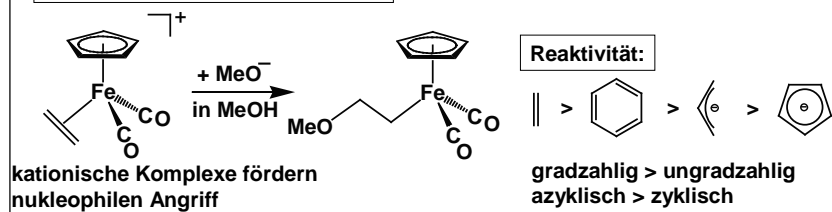
4.4 Reaktivität an koordinierten Liganden

Nukleophiler Angriff an koordinierten Liganden

Nukleophiler Angriff an CO

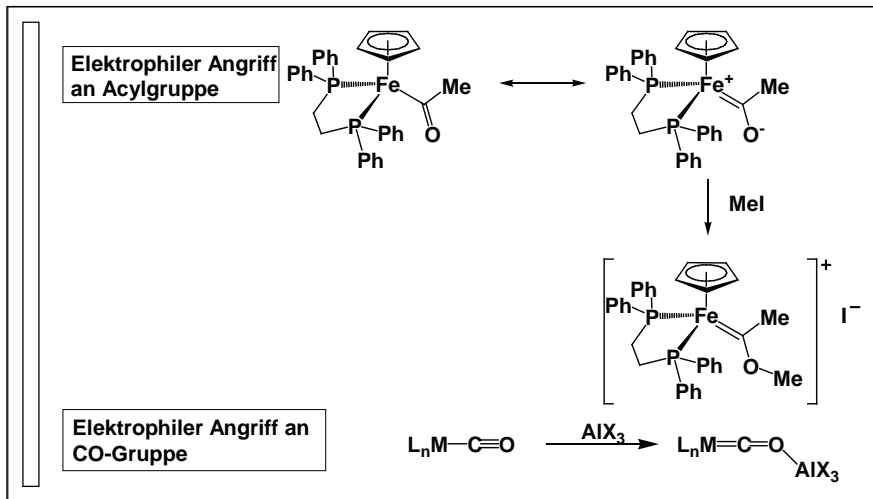


Nukleophiler Angriff an Olefin



4.4 Reaktivität an koordinierten Liganden

Elektrophiler Angriff an koordinierten Liganden



4.4 Reaktivität an koordinierten Liganden