

## Metallorganische Chemie/Grundlagen

### Elektronegativitätsskala

Li 1.0 Be 1.6 B 2.0 C 2.5 N 3.0 O 3.5 F 4.0

Na 0.9 Mg 1.3 Al 1.6 Si 1.9

K 0.8

Rb 0.8

Zn 1.6 Cd 1.7 Hg 2.0

Cs 0.7

### Bindung

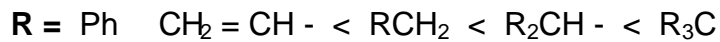
### ca. % Ionencharakter

C H	4
C Hg	11
C Cd	17
C Zn	19
C Mg	27
C Li	32
C Na	35

### Reaktivität von R- Metall

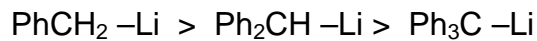
Reaktion	EN des Metalls
Etherspaltung (Et <sub>2</sub> O)	1.0 Li bis Cs
Addition an C=C	< 1.0 meist Li
Carboxylierung mit CO <sub>2</sub>	< 1.5 nicht Zn
Ketonbildung mit RCOCl	< 1.7 incl. Cd
Hydrolyse mit Wasser	< 1.7 ohne Hg

## Abstufung der Reaktivität nach dem Rest R



Oder: Aryl Vinyl < Alkyl (prim < sek < tert)

### Einfluß der Konjugation:



## Allgemeine Trends für Struktur und Reaktivität

### 1. Lösungsmittel:

**Polarität:** PE, Cyclohexan < Benzol, Toluol < Et<sub>2</sub>O < THF, Dioxan < Glycoldimethylether < HMPT, DMSO

### 2. Sterischer Anspruch von R

*tert.* Bu Li: tetramer in Hexan  
Dimer in Ether  
Monomer in THF (bei tiefer Temperatur)

### 3. Hybridisierung und Aggregation

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH - Li tetramer in Ether  
Ph - Li Dimer und Tetramer überwiegen

Höherer s-Charakter verringert Aggregation

### 4. Ladungsverteilung verringert Aggregation

Allyl-Li monomer in THF

### 5. Tiefe Temperatur verringert Aggregation

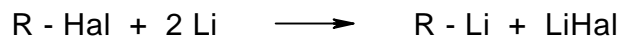
Bu-Li < - 100°C tetramer und dimer

### 6. Komplexbildner

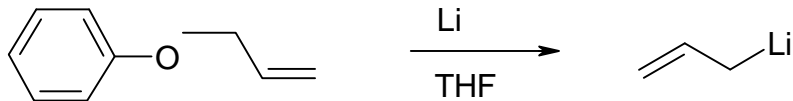
z.B. TMEDA und Kronenether Monomere

# Allgemeine Methoden zur Darstellung metallorg. Verbindungen

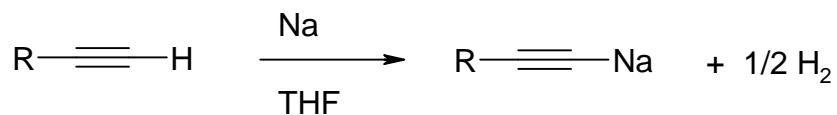
## 1. Organische Halogenide mit Metallen



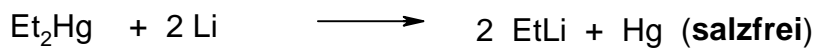
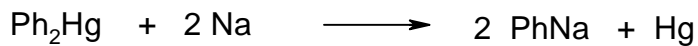
## 2. Spaltung anderer CX-Bindungen mit Metallen



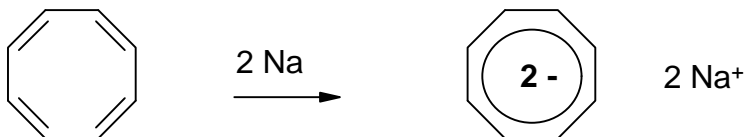
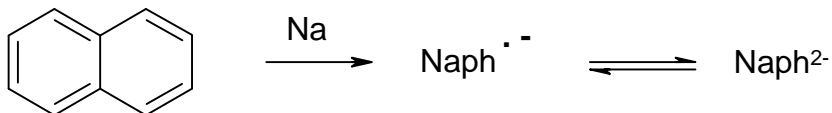
## 3. Direkte Metallierung (H/Metall-Austausch)



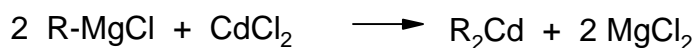
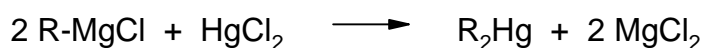
## 4. Metall/Metall-Austausch mit Metallen



## 5. Addition von Metallen an ungesättigte Verbindungen

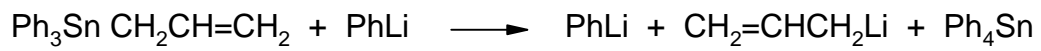
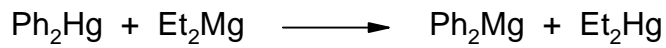


## 6. Metall/Metall-Austausch mit Metallsalzen



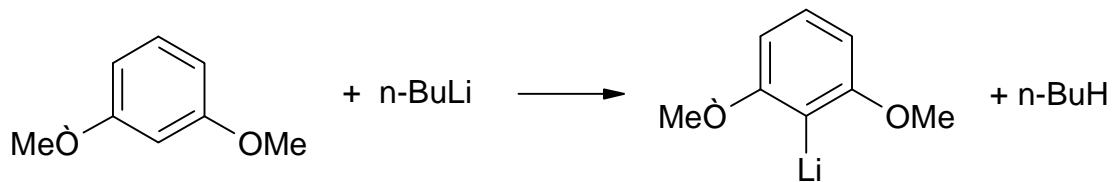
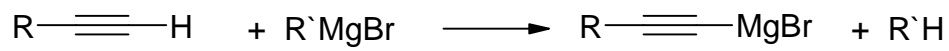
Gleichgewicht: es bildet sich MHal des elektropositiveren Metalls

## 7. Metall/Metall-Austausch mit metallorg. Verbindungen

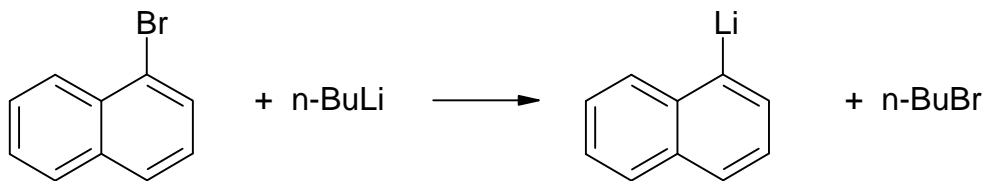


Gleichgewicht: elektropositivstes Metall steht bevorzugt am elektronegativsten organischen Rest

## 8. Metallierung mit metallorganischen Verbindungen (H/Metall-Austausch)



## 9. Halogen/Metall-Austausch



## Reaktionskontrolle: Nucleophil/Base

