

Kapitel 5: Komplexe mit M-C-Einfachbindungen (Alkyl, Aryl)

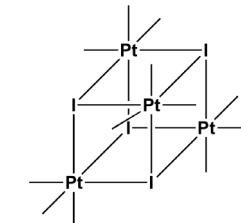
Einleitung, Historie

1848, Frankland: $\text{Et}-\text{I} / \text{Zn} \rightarrow \text{Et}_2\text{Zn}$

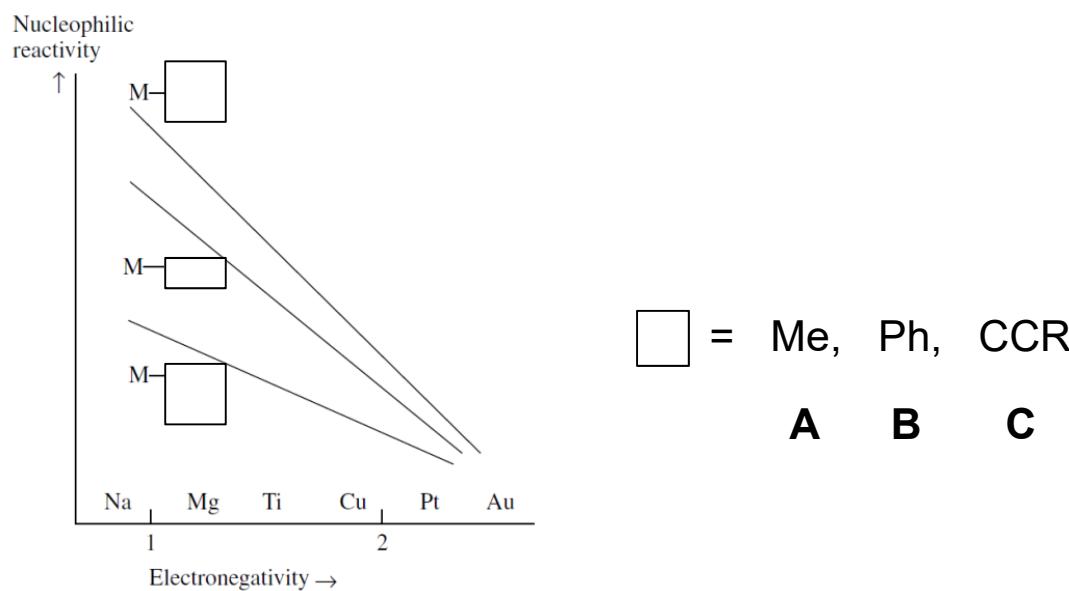
1900, Grignard: $\text{R-X} / \text{Mg} \rightarrow \text{R-MgX}$

1909, Pope & Peachy: $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$ erster ÜM-Alkylkomplex

} hydrolyseempfindlich



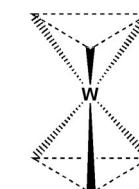
wasserstabil!



Bis 1950er: systematische, weitgehend erfolglose Suche

nach weiteren ÜM-Alkylen;

einzelne highlights: TiMe_4 (1960), WMe_6 (1973, Struktur 1998)



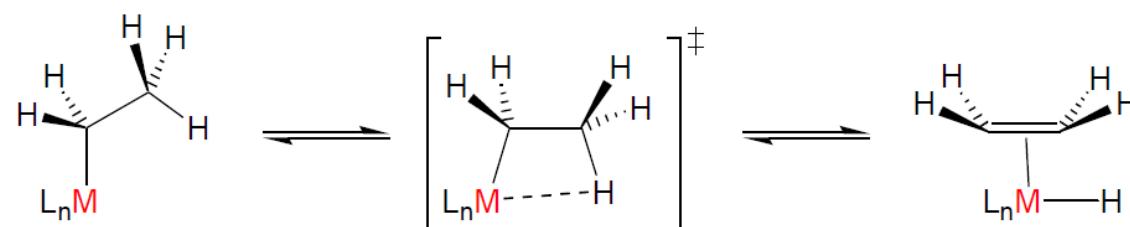
Kapitel 5: Komplexe mit M-C-Einfachbindungen (Alkyl,Aryl)

Nicht mangelnde **thermodynamische** Stabilität ist das Problem,
sondern hohe **kinetische** Labilität

→ leichter Zerfall zu Produkten mit erhöhter Stabilität

- Welche Zerfallswege sind möglich?
- Wie lassen sie sich gezielt blockieren?

a) β -H-Eliminierung

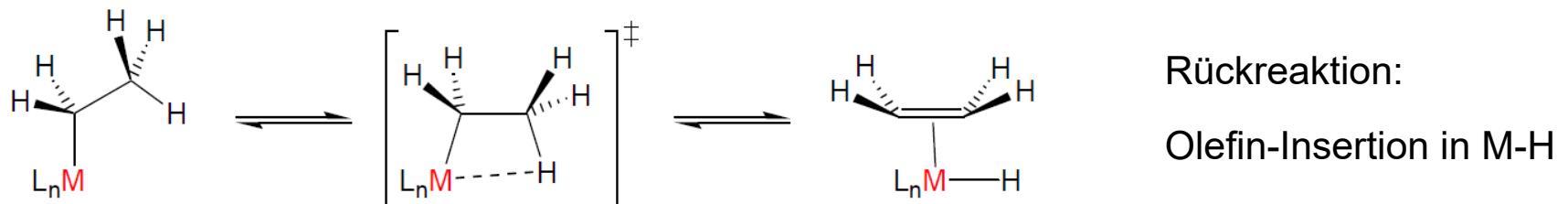


b) reduzierende Eliminierung



Komplexe mit M-C-Einfachbindungen (Alkyl,Aryl)

Wichtige Zerfallsreaktionen: a) β -H-Eliminierung



Voraussetzung:

- freie Koordinationsstelle an M, cis zu Alkyl
- planare MCCH-Anordnung muss möglich sein
- für ÜM i.d.R. schneller als für HG-Metalle, z.B. PbEt_4
- vermutl. konzertierter Verlauf

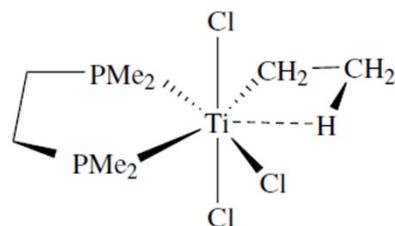
Maßnahmen zur Blockierung der β -H-Eliminierung:

1) Alkylreste ohne β -H

Komplexe mit M-C-Einfachbindungen (Alkyl,Aryl)

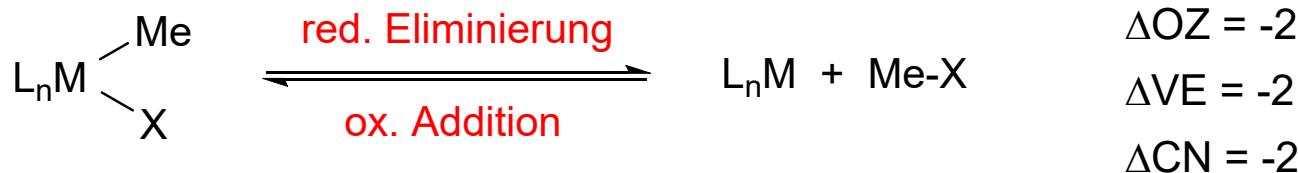
Maßnahmen zur Blockierung der β -H-Eliminierung:

1. Alkylreste ohne β -H
2. Sterische Maßnahmen
 - a) β -H von M fernhalten
 - b) Ringspannung im Produktolefin
3. Koordinativ gesättigte M ohne freie Koordinationsstelle
durch stark gebundene L, z.B. CpFe(CO)₂Et (18 VE)



Komplexe mit M-C-Einfachbindungen (Alkyl,Aryl)

Wichtige Zerfallsreaktionen: b) reduzierende Eliminierung

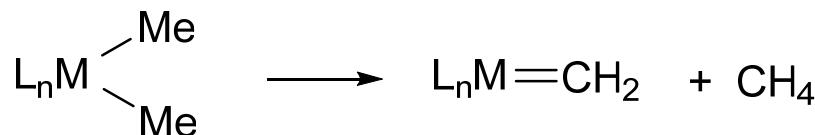


für X = Hal: GG i.d.R. links, stabiler Alkylkomplex

für X = H: GG i.d.R. rechts, wenige stabile Alkyl-Hydrid-Komplexe

für X = Me: GG i.d.R. rechts, aber Reaktion deutlich langsamer

andere Möglichkeit für den Zerfall von MR_2 : α -Eliminierung



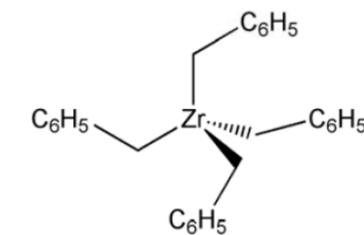
Vgl: ÜM-C: ca. 120 – 350 kJ/mol, schwächer als C-C (350) und C-H (400)

- ÜM-Alkyl schwächer als ÜM-Aryl
- ÜM- CH_3 /- C_6H_5 schwächer als ÜM- CF_3 /- C_6F_5

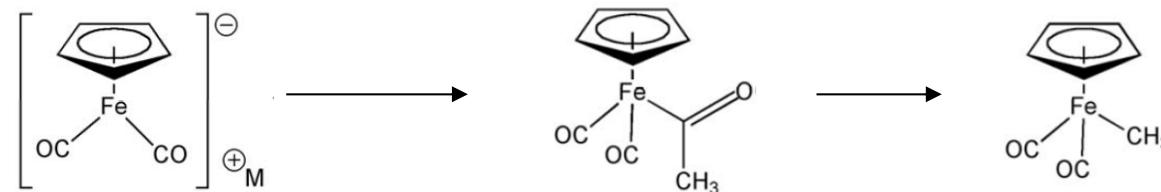
Vgl: $(\text{CO})_4\text{Co-CH}_3$: Zers. > -30 °C, $(\text{CO})_4\text{Co-CF}_3$: bp 90 °C

Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen

a) $\text{MX} + \text{R}^-$: nucleophiler Angriff an M

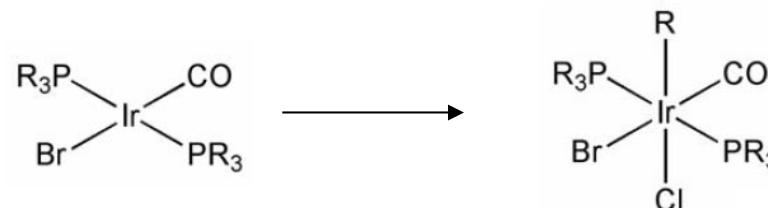


b) $\text{M}^- + \text{R}^+$: elektrophiler Angriff an M

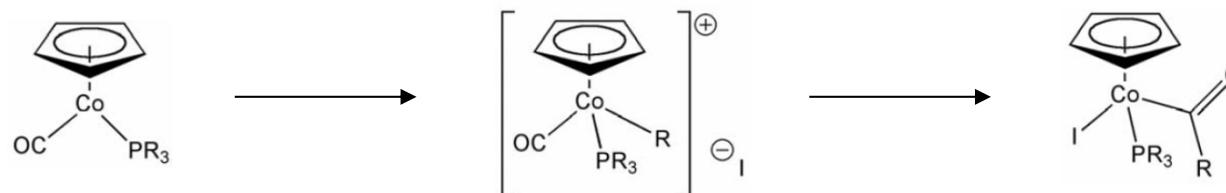


Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen

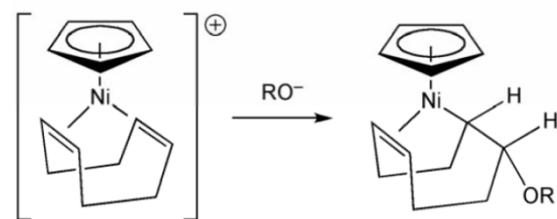
c) oxid. Addition



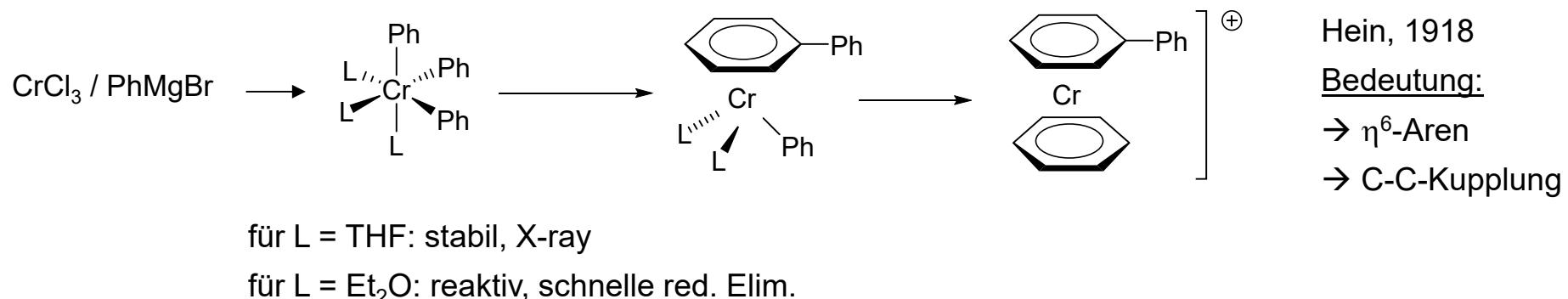
- auch cis möglich, ionischer Mechanismus,
- mit H_2 nur cis (konzertiert)



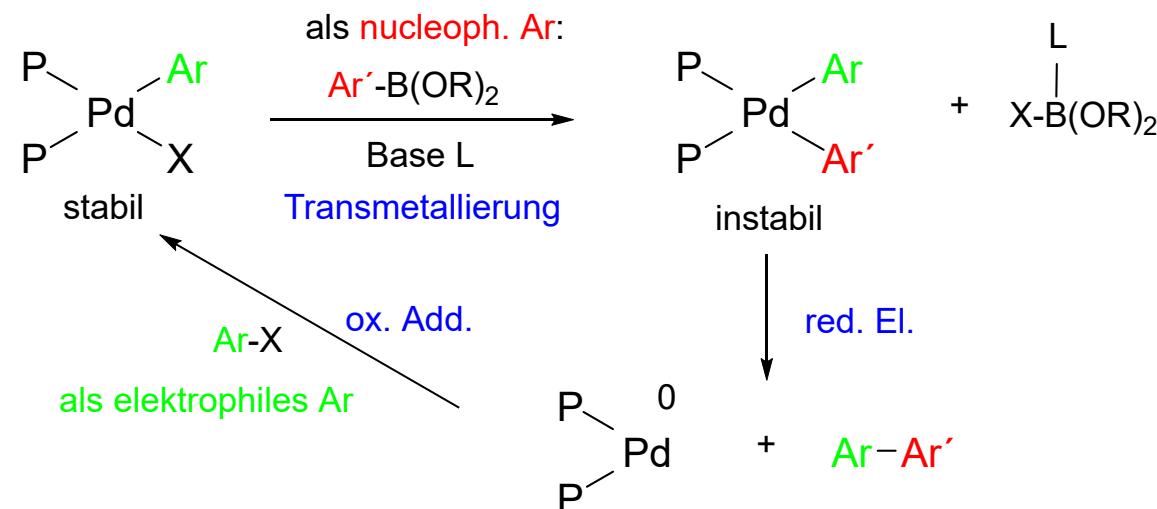
d) nucl. Addition an Olefinkomplexe



Exkurs: Aryl-ÜM-Komplexe



Grundlage für moderne C-C-Kupplungsreaktionen, z.B. Suzuki-Kupplung:



Exkurs: Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen

Andere Namensreaktionen unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Transmetallierungsreagenzien (liefern die nucleophile Komponente):

- Suzuki: Boronsäureester (s.o.)

- Sonogashira-Kupplung

- Stille-Kupplung

- Buchwald-Hartwig-Kupplung

Alkylhalogenide als Elektrophile?

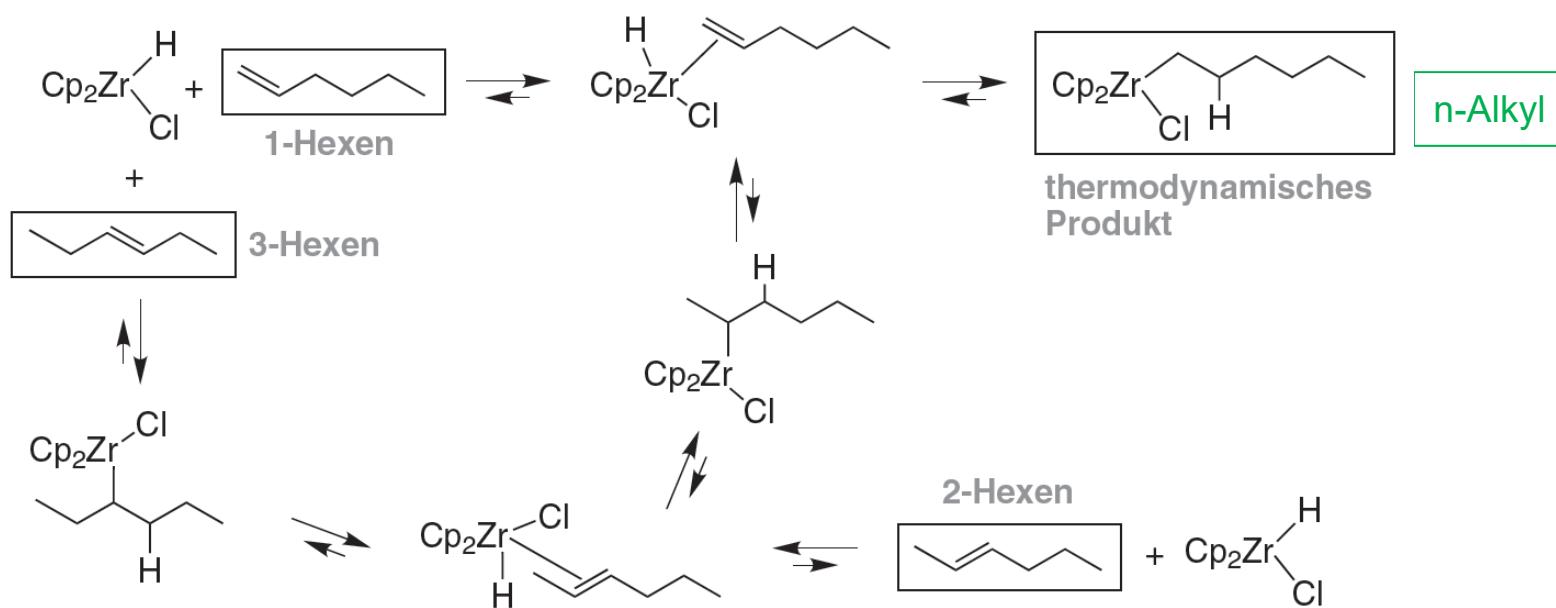
Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen

e) Insertionen



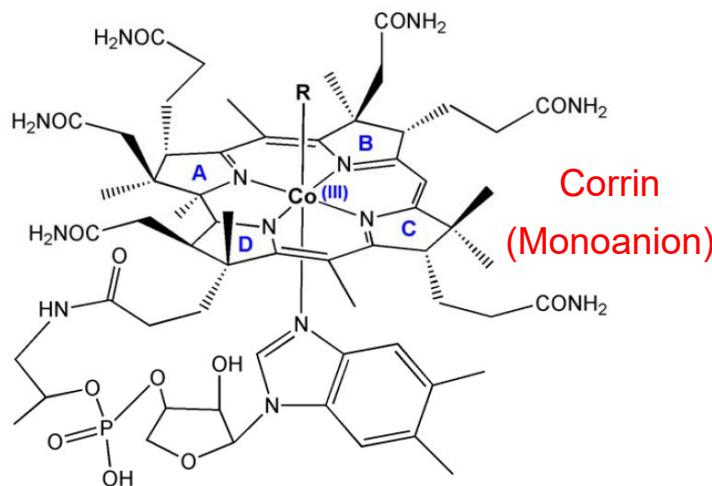
reversible Hydrozirkonierung

Schwartz-Reagenz



Isoalkyl-Komplexe weniger stabil (Sterik)

Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen



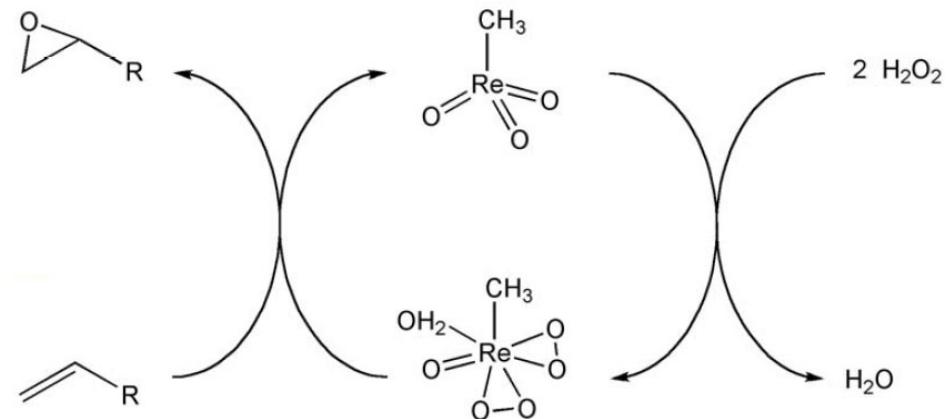
ÜM-C-Bindungen in der Natur

$R = Me$: Methylcobalamin

kann Me als Me^- , Me^+ oder $Me\cdot$ übertragen

$R = CN$: Cyanocobalamin, Vitamin B12

Röntgenstruktur 1955

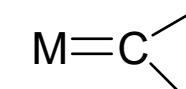


- Alkylgruppen auch brückenständig...

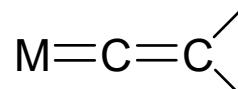
z.B. Al_2Me_6 :

- ... sowie in Metallacyclobutanen:

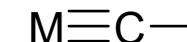
Kapitel 6: Komplexe mit M-C-Mehrfachbindungen



Carben,
Alkyliden

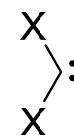
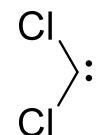
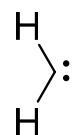


Vinyliden

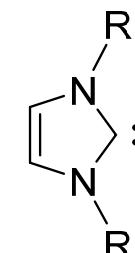


Carbin

elektrophil

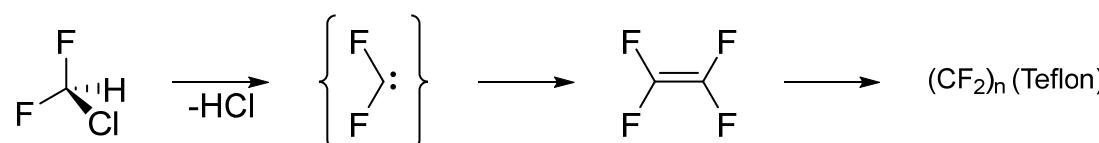
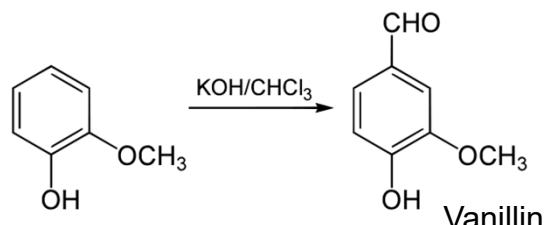


instabil, reaktive Intermediate

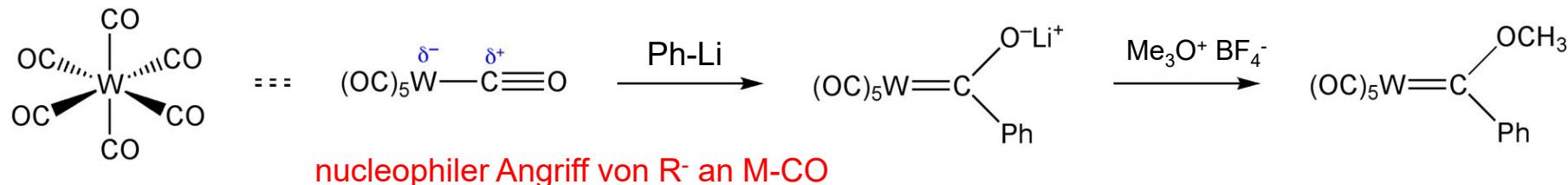


nucleophil

N-heterocyclisches Carben
(NHC), isolierbar,
guter Donorligand



Carben-Komplexe: Synthesen 1

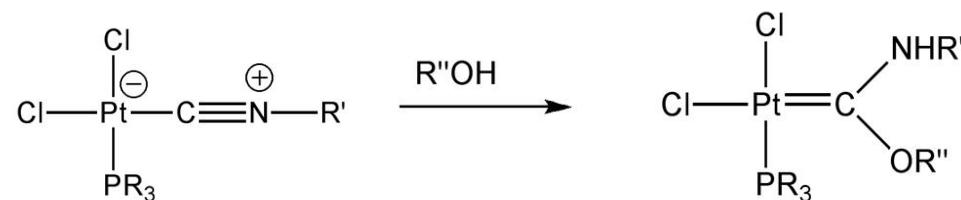
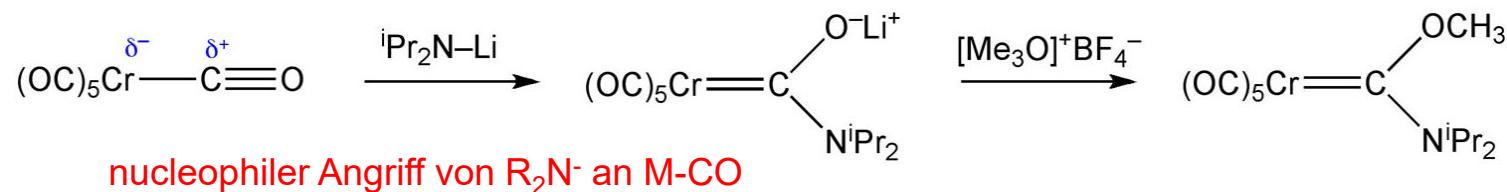


Fischer-Carbene

E.O. Fischer, 1964

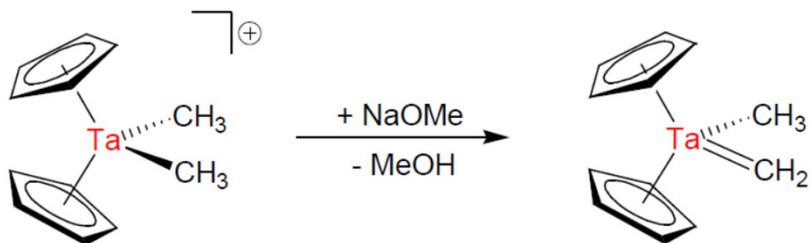


Nobelpreis 1973



nucleophiler Angriff von ROH an Isonitril-Komplex

Carben-Komplexe: Synthesen 2

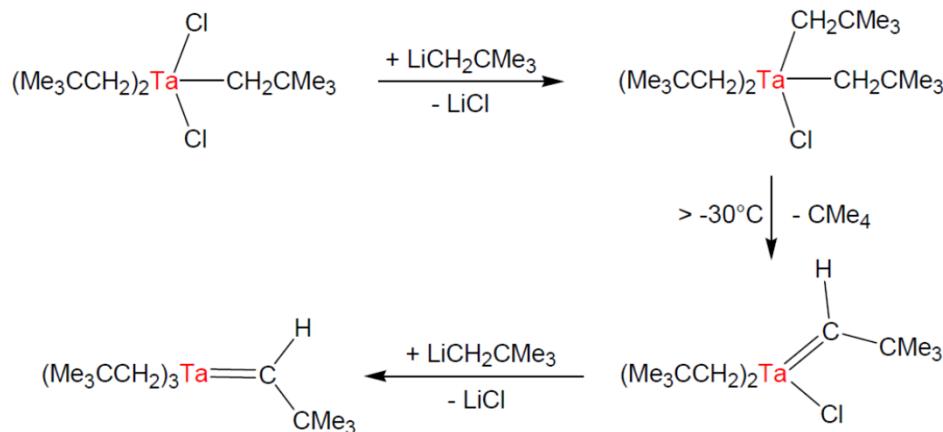


R.R. Schrock, 1974

Nobelpreis 2005

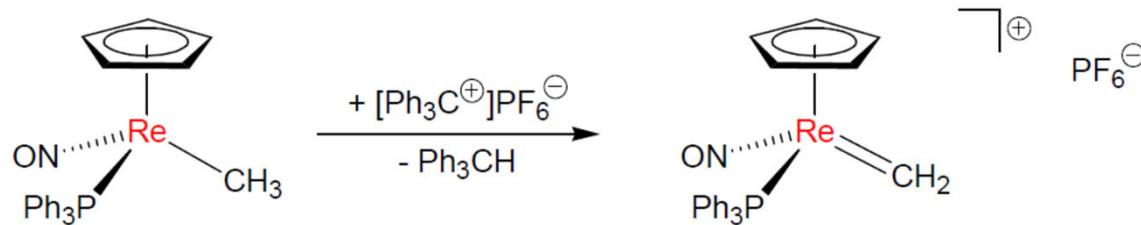
Schrock-Carbene

Deprotonierung von M-Alkyl

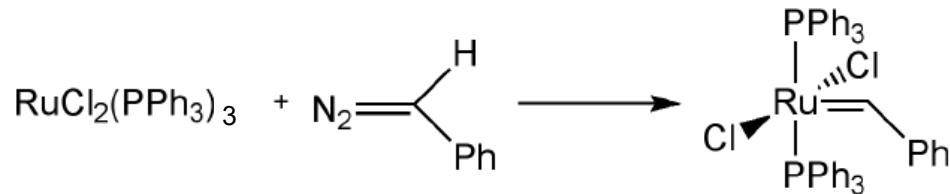
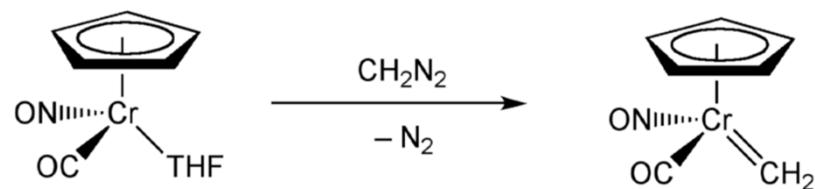


Carben-Komplexe: Synthesen 3

Hydridabspaltung aus M-Alkyl mit Trityl-Kation



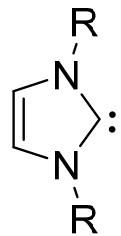
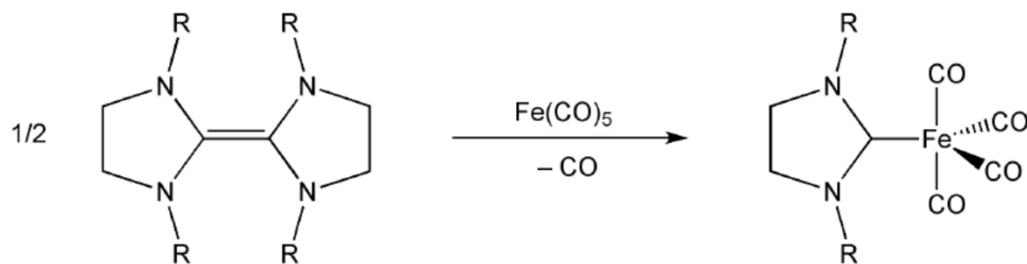
Diazoverbindungen als Carben-Quelle (selten)



Grubbs-Metathesekatalysator
(1. Generation)

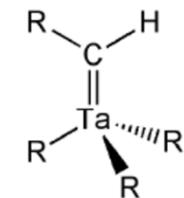
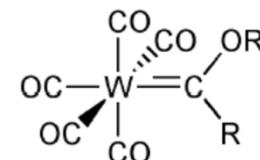
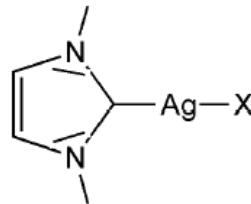
Carben-Komplexe: Synthesen 4

Spaltung von Entetraminen



häufig monomer stabil
N-heterocyclisches Carben (NHC)

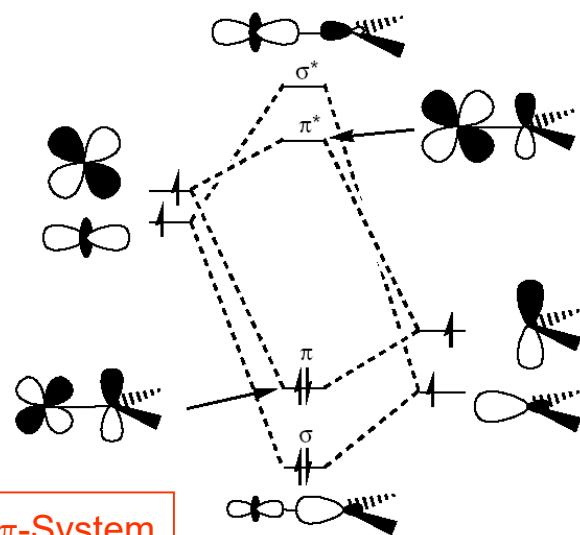
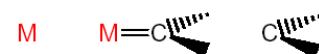
Carben-Komplexe: Klassifizierung



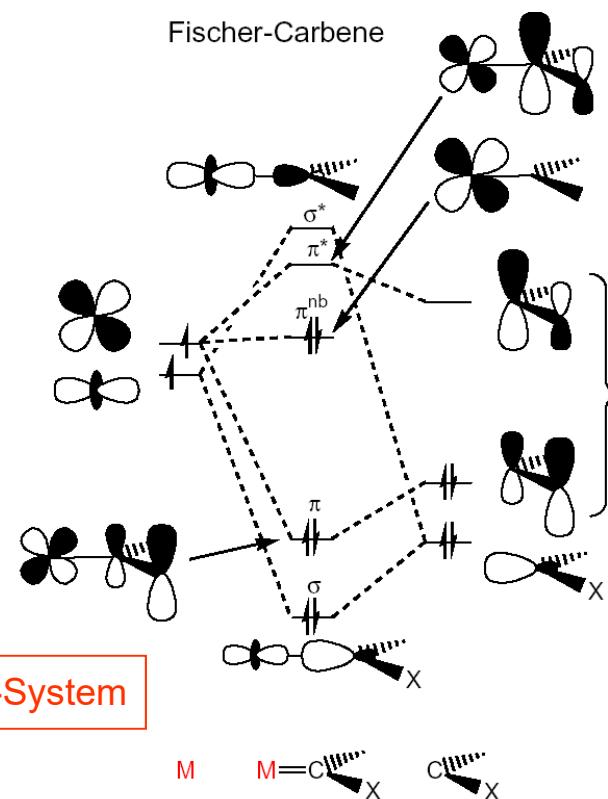
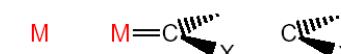
	NHC-Komplex	Fischer-Carbenkomplex	Schrock-Carbenkomplex
OZ Metall	beliebig	niedrig	hoch
Co-Liganden an M	beliebig	π -Akzeptoren (CO)	Donoren (Cp, PR ₃ , Hal)
Reste am Carben-C	1 oder 2 N-Atome	i.d.R. min. 1 Heteroatom	Alkyl, H
Reaktivität am Carben-C			
M-C-Doppelbindungscharakter			
Metall-Carben-Rückbindung			

Carben-Komplexe: Bindungsverhältnisse

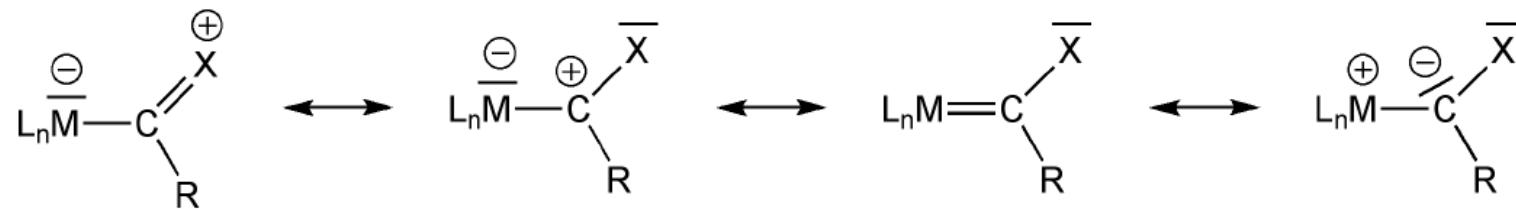
Schrock-Carbene

2 e im π -System

Fischer-Carbene

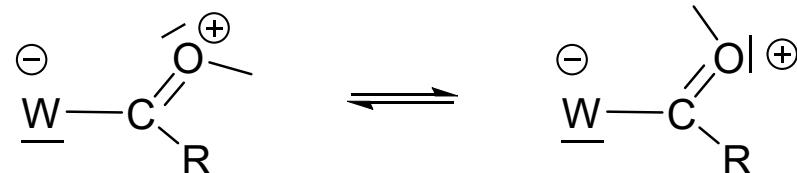
4 e im π -System

Carbenkomplexe – Bindungsverhältnisse und Rückbindungsanteil



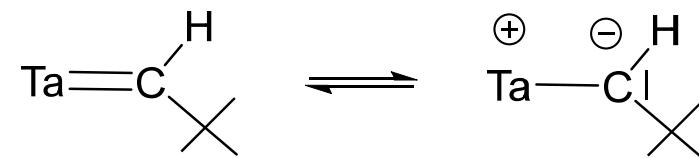
dominant für **Fischer**

dominant für **Schrock**



Carben als neutraler Ligand L

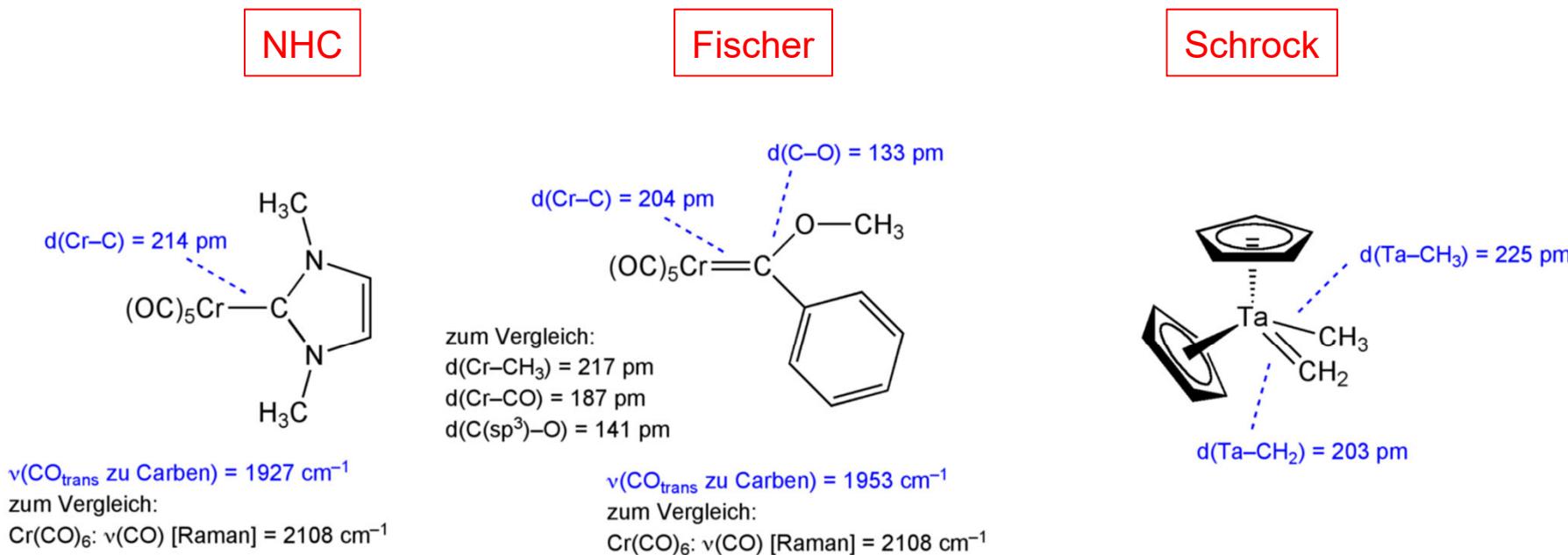
Vgl. Donor-Grenzfall für M-Olefin



Carben als dianionischer X₂-Ligand

Vgl. Cyclopropan-Grenzfall für M-Olefin

Carbenkomplexe – Bindungsverhältnisse und Rückbindungsanteil



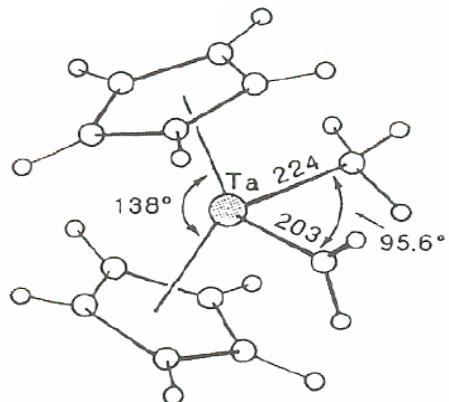
NHC besserer Donor als C(OMe)Ph (beide besser als CO)

→ höhere e-Dichte auf M

→ bessere Rückbindung M → CO

→ Schwächung der C-O-Bindung → kleineres $\nu(\text{CO})$

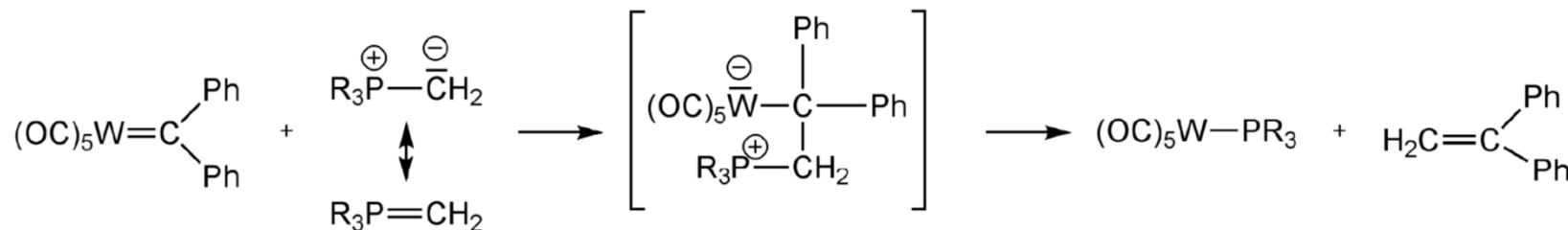
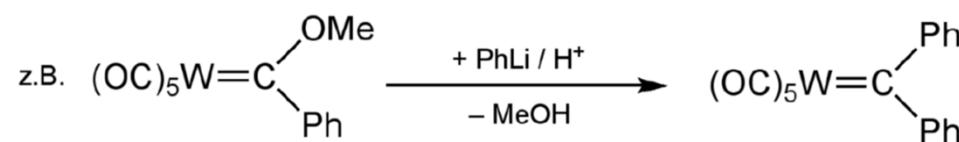
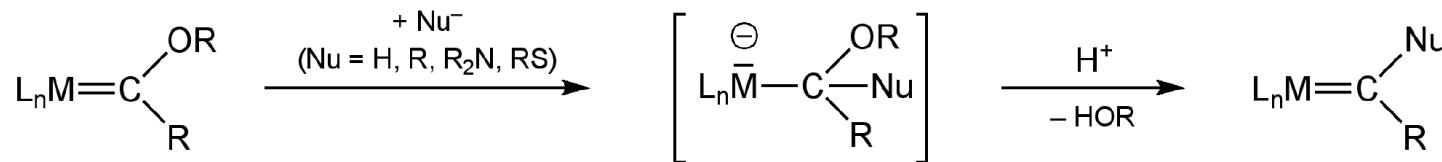
Carbenkomplexe – Bindungsverhältnisse und Rückbindungsanteil



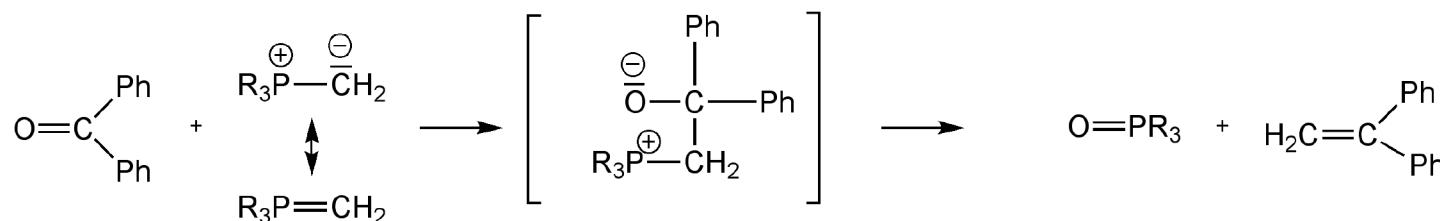
Wie bestimmt man die Barriere der
Rotation um die $\text{Ta}=\text{CH}_2$ -Bindung?

Fischer-Carbenkomplexe – Reaktivität 1

1. nucleophiler Angriff am Carben-C

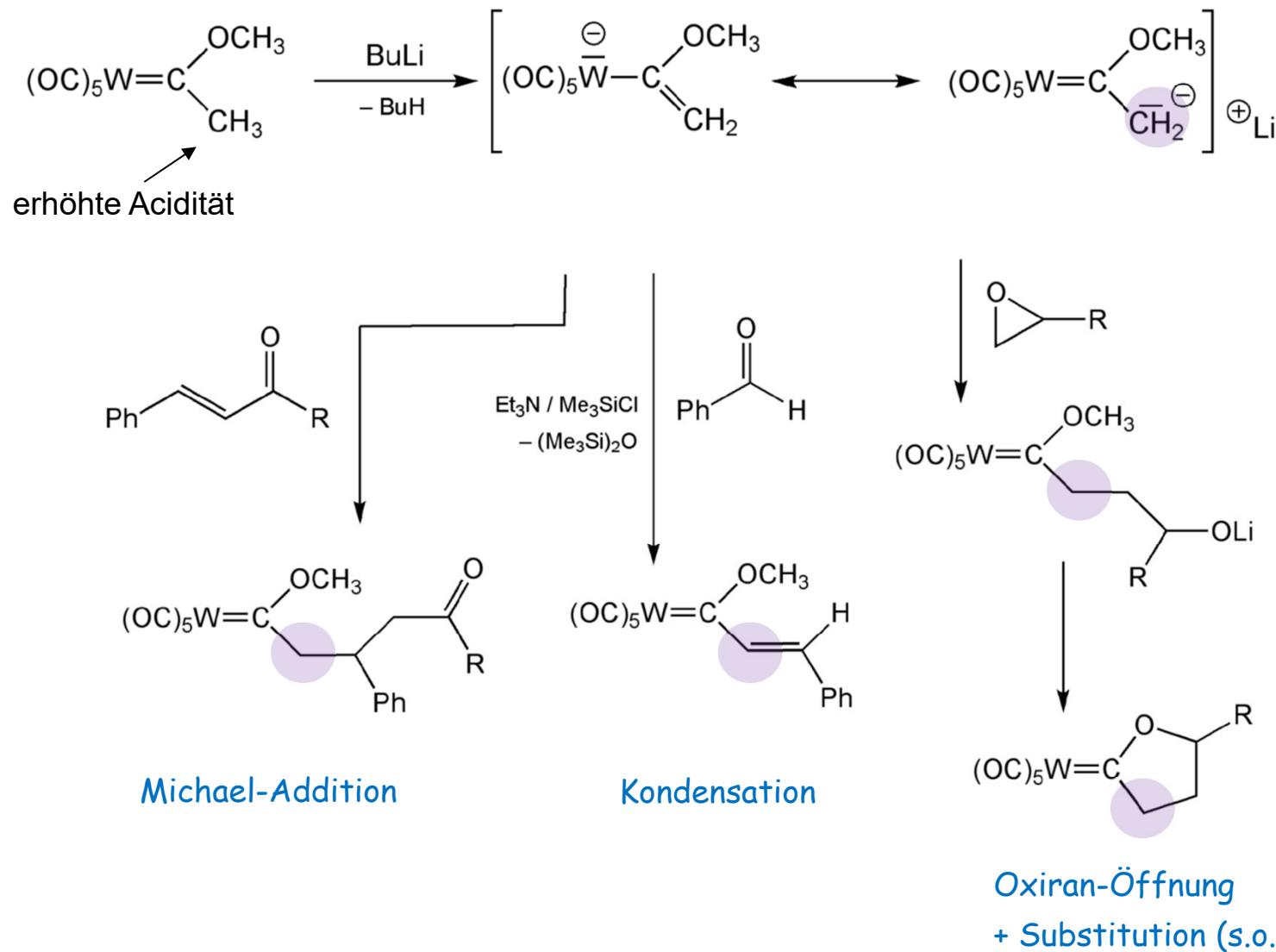


analog zur Carbonylkomponente der Wittig-Reaktion



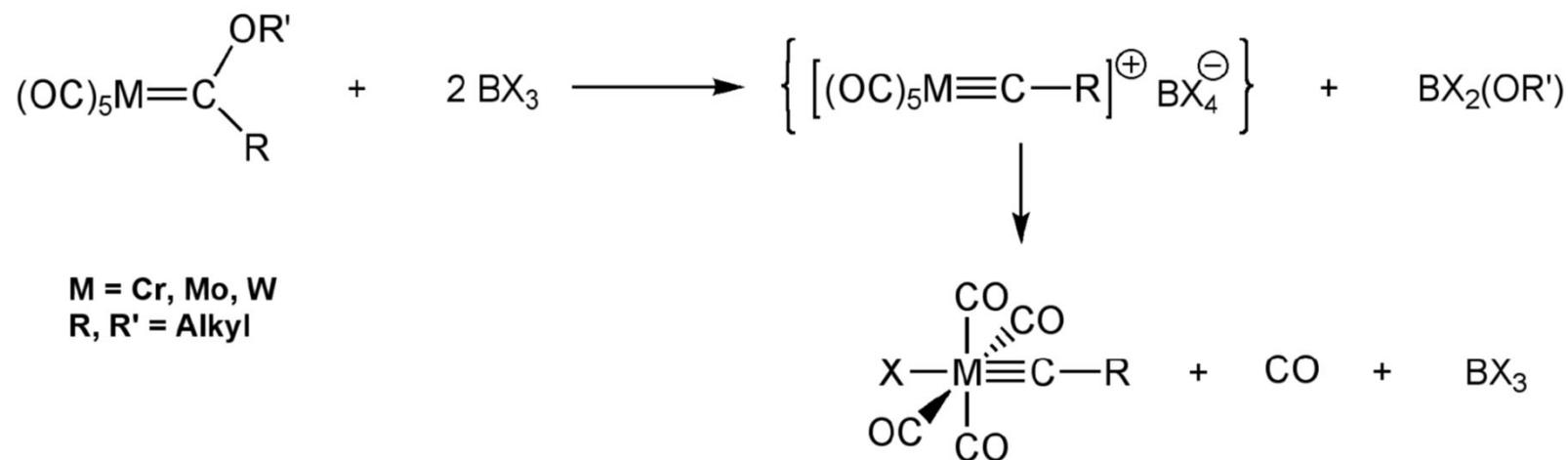
Fischer-Carbenkomplexe – Reaktivität 2

2. Deprotonierung + Elektrophil



Fischer-Carbenkomplexe – Reaktivität 3

3. Abstraktion von RO⁻ durch Lewis-Säuren



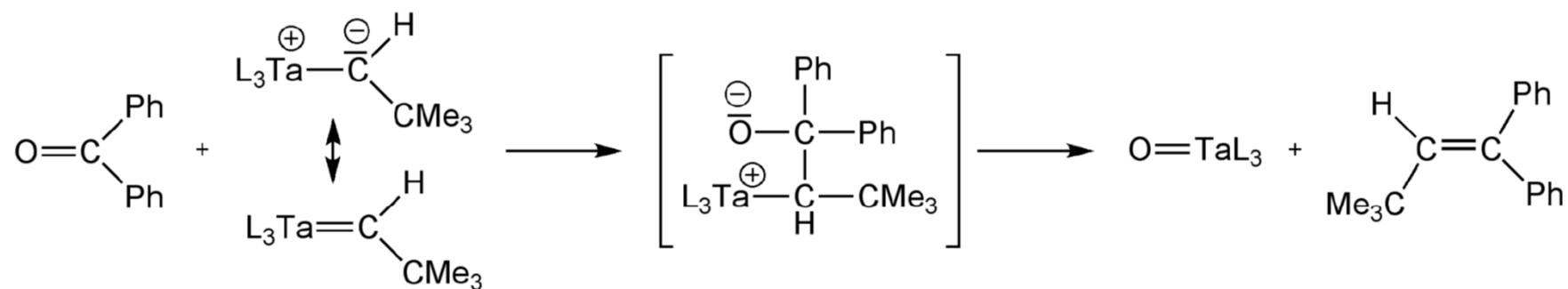
Fischer-Carbin-Komplex

- weniger Bsp. als bei Carbenkomplexen
- M-C-R ca. linear
- M-C kürzer als in Carben

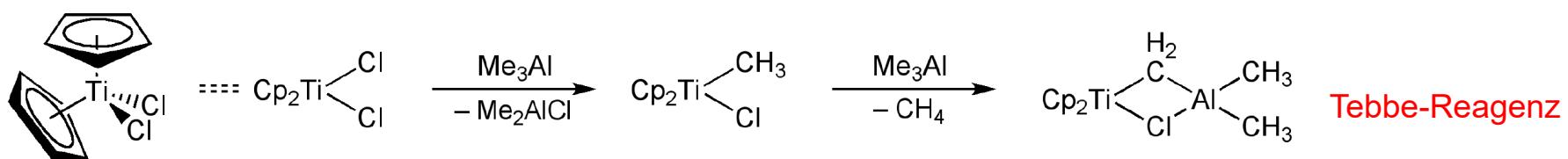
Schrock-Carbenkomplexe – Reaktivität 1

elektrophiler Angriff am Carben-C

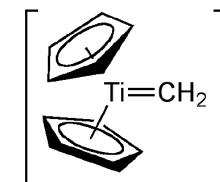
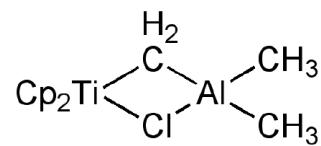
z.B. Olefinbildung mit Ketonen



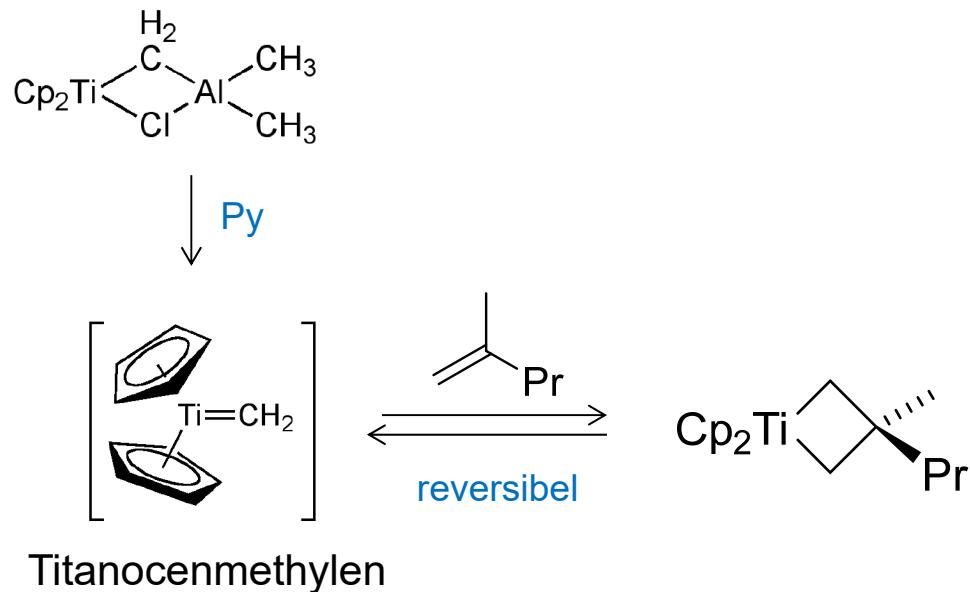
analog zu P-Ylid in der Wittig-Reaktion



gut handhabbare Quelle
für $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$



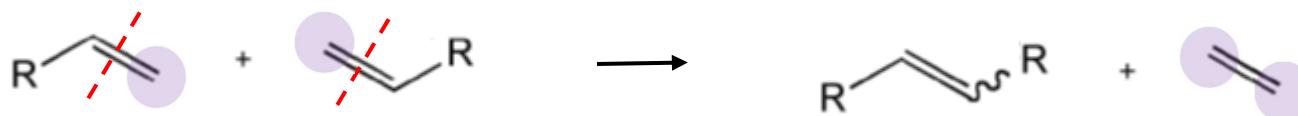
Schrock-Carbenkomplexe – Reaktivität 2



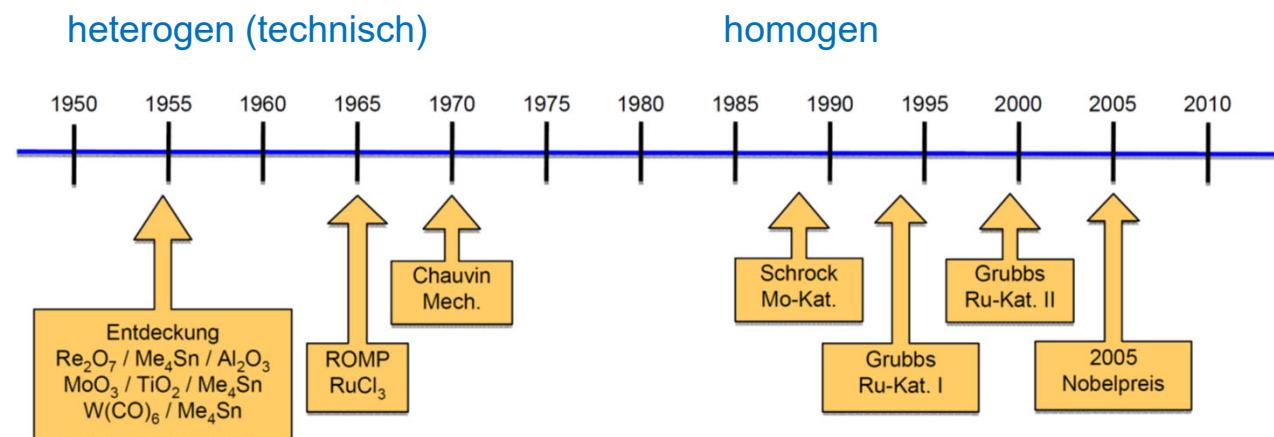
- Titanacyclobutan
- 2+2-Cycloaddition, reversibel
- thermisch aktivierbar
- keine Base nötig

Reaktivität von Carbenkomplexen – Olefinmetathese

Austausch von Alkyliden(Carben)-Fragmenten

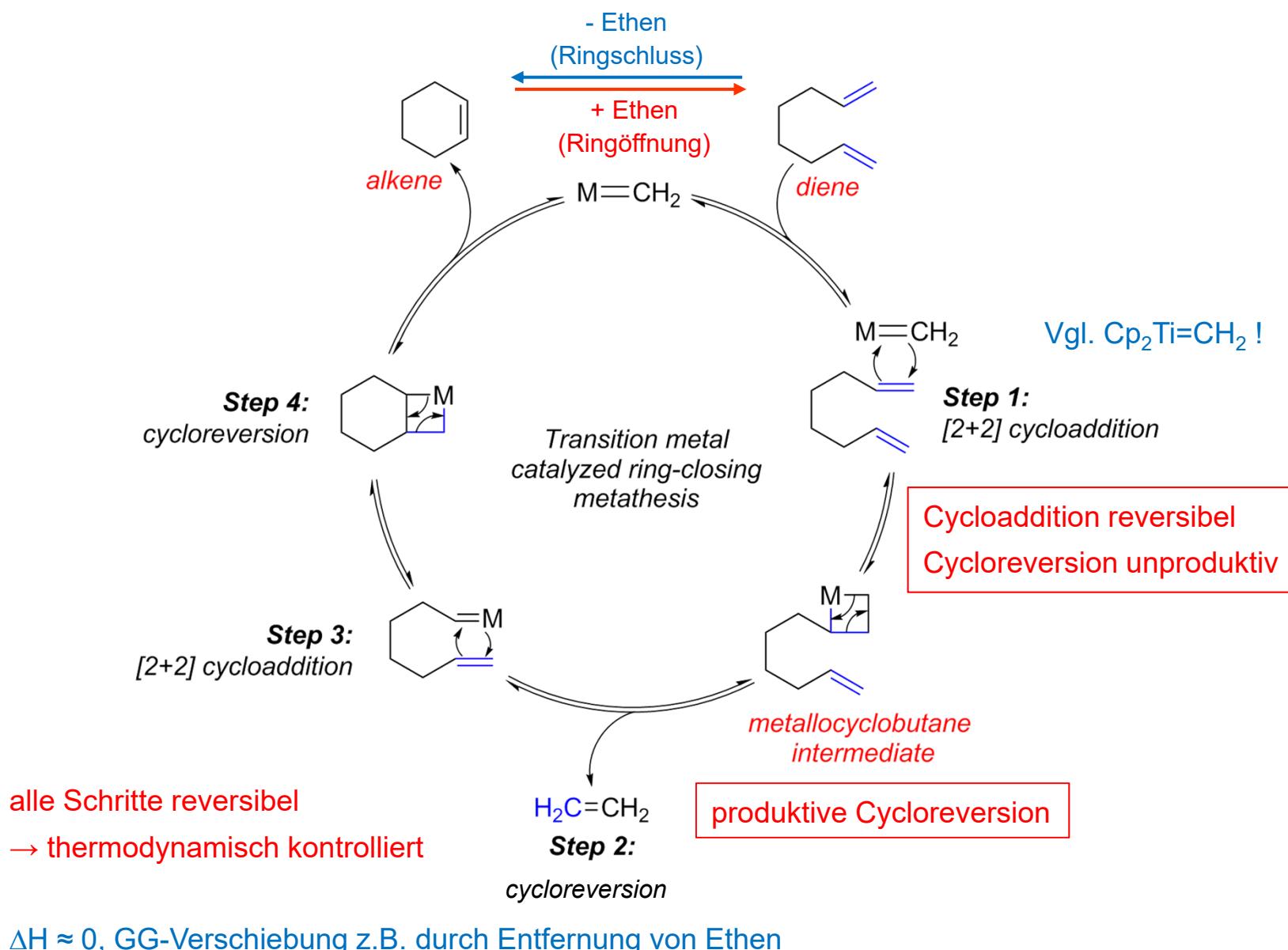


Für R = Me: Phillips-Triolefin-Prozess

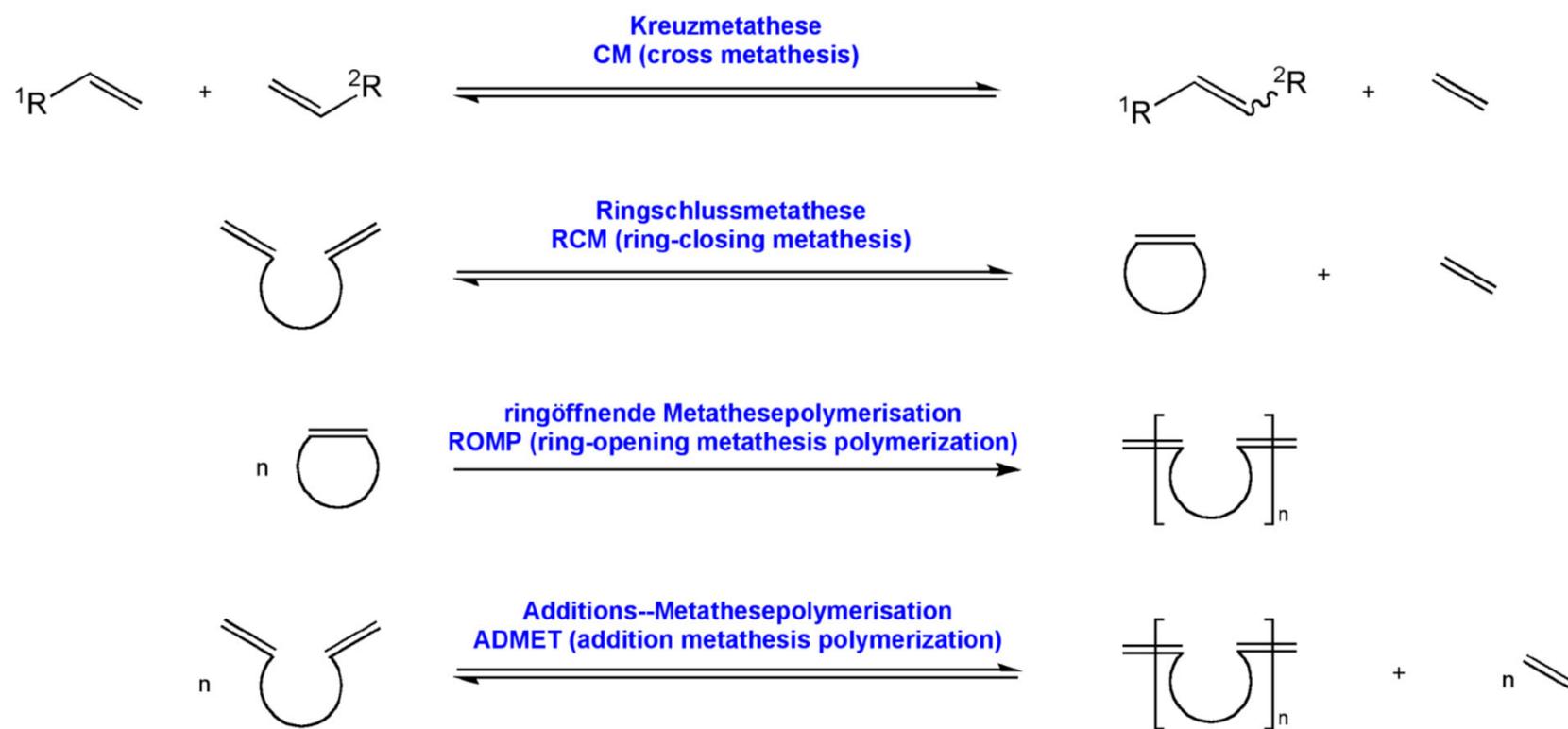


Nobelpreis 2005

Carbenkomplexe in der Olefinmetathese – Chauvin-Mechanismus



Carbenkomplexe in der Olefinmetathese – Varianten



- RCM gegenüber ADMET bei niedriger Eduktkonzentration begünstigt
- RCM nützlich in Naturstoffsynthese (mittlere und große Ringe)
- ROMP technisch interessant, zur Polymerisation gespannter Olefine

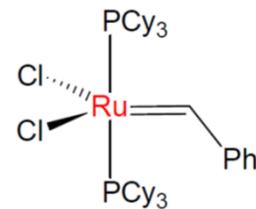


Norbornen

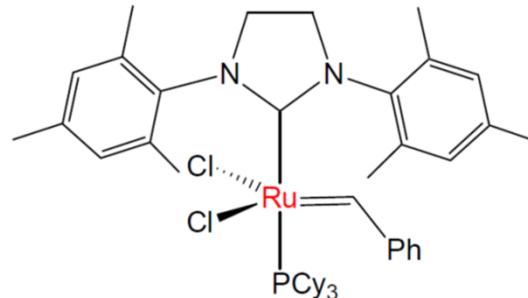


Cyclopentadien-Dimer

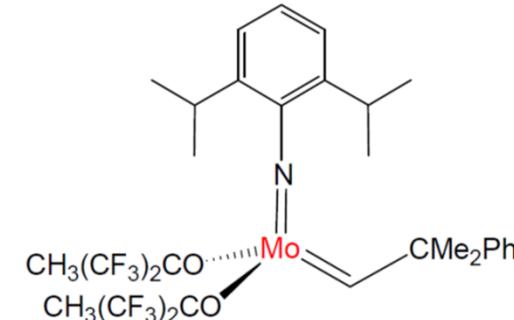
Typische Katalysatoren für die Olefinmetathese



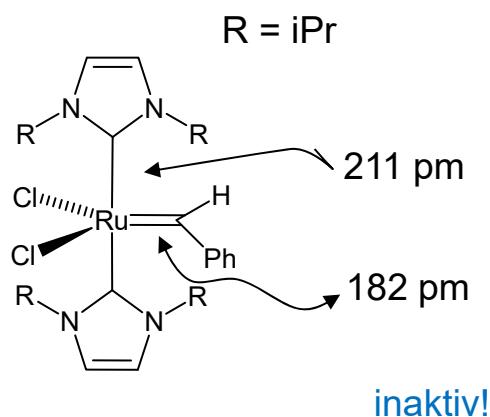
Grubbs I



Grubbs II



Schrock



ca. 100-mal aktiver
als Grubbs I

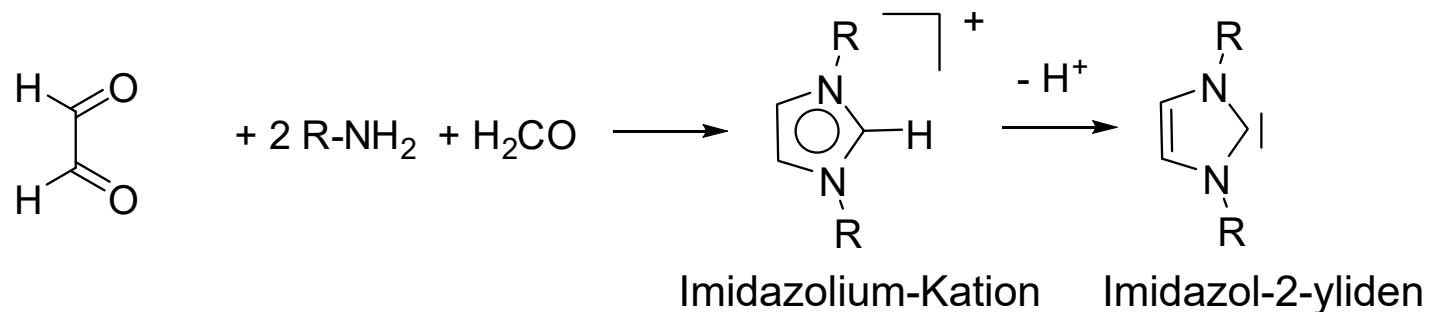
am aktivsten
+ empfindlichsten!

Toleriert polare
Gruppen nicht

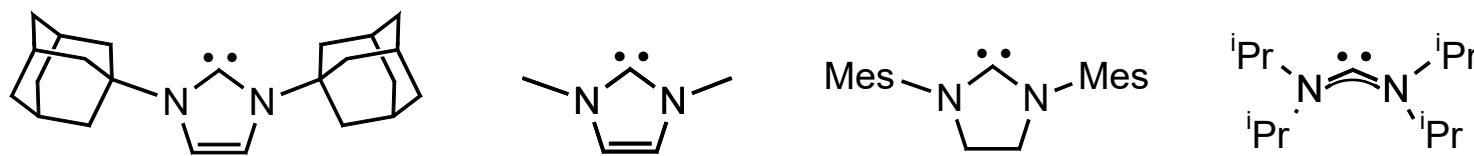
inaktiv!

Stabile Carbene als Liganden

Einfache Darstellung :



N-heterocyclische Carbene, NHC (Arduengo, Bertrand)



Beispiele für N-heterocyclische Carbene

