

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

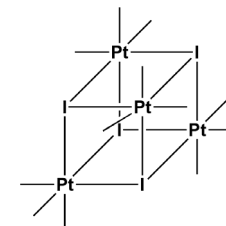
### Einleitung, Historie

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

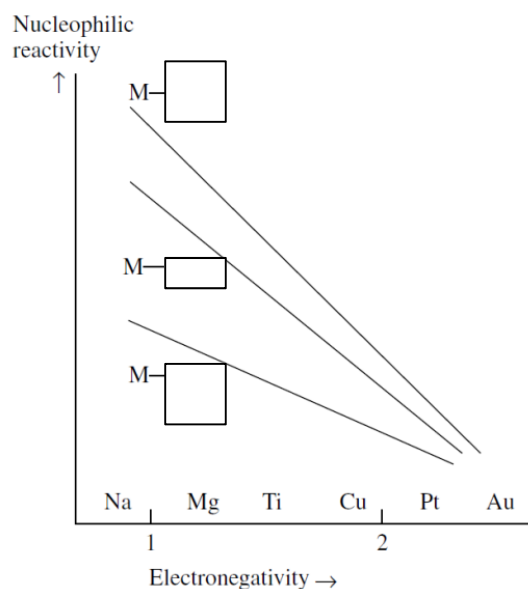
1900, Grignard:  $\text{R-X} / \text{Mg} \rightarrow \text{R-MgX}$

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

} hydrolyseempfindlich



wasserstabil!

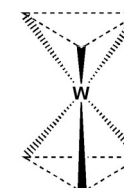


□ = Me, Ph, CCR

**A B C**

Bis 1950er: systematische, weitgehend erfolglose Suche nach weiteren ÜM-Alkylen;

einzelne highlights:  $\text{TiMe}_4$  (1960),  $\text{WMe}_6$  (1973, Struktur 1998)



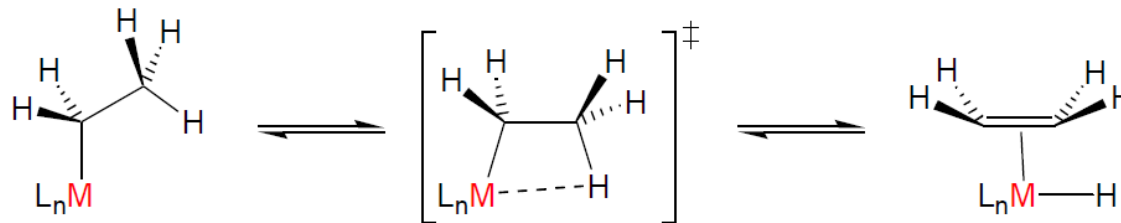
## Kapitel 5: Komplexe mit M-C-Einfachbindungen (Alkyl, Aryl)

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

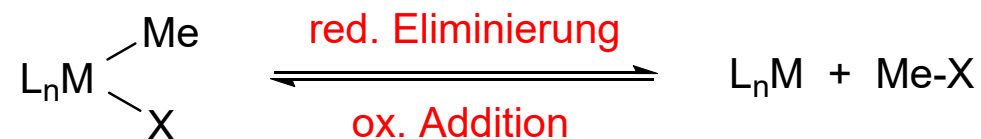
→ leichter Zerfall zu Produkten mit erhöhter Stabilität

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

### a) $\beta$ -H-Eliminierung

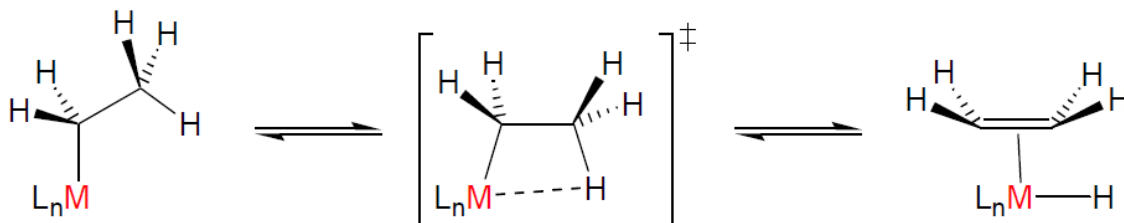


### b) reduzierende Eliminierung



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

### Wichtige Zerfallsreaktionen: a) $\beta$ -H-Eliminierung



Rückreaktion:

Olefin-Insertion in M-H

#### 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 $\beta$ -H-Eliminierung:

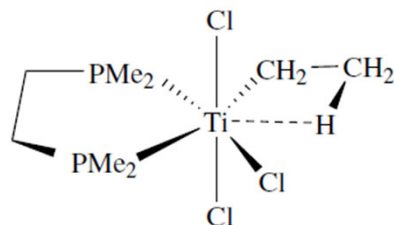
1) Alkylreste ohne  $\beta$ -H

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

---

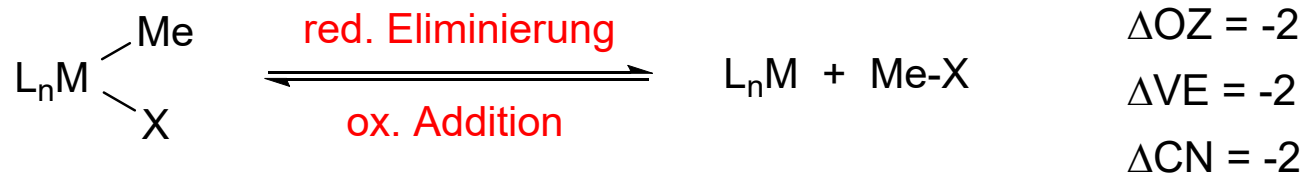
### Maßnahmen zur Blockierung der $\beta$ -H-Eliminierung:

1. Alkylreste ohne  $\beta$ -H
2. Sterische Maßnahmen
  - a)  $\beta$ -H von M fernhalten
  - b) Ringspannung im Produktolefin
3. Koordinativ gesättigte M ohne freie Koordinationsstelle  
durch stark gebundene L, z.B.  $\text{CpFe(CO)}_2\text{Et}$  (18 VE)



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

### Wichtige Zerfallsreaktionen: b) reduzierende Eliminierung

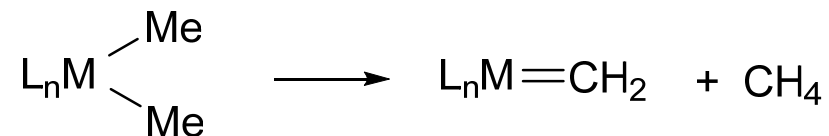


für X = Hal: GG i.d.R. links, stabiler Alkylkomplex

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  $\text{MR}_2$ :  $\alpha$ -Eliminierung



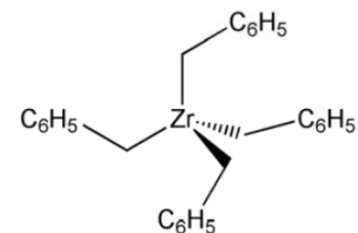
Vgl:  $\text{ÜM-C}$ : ca. 120 – 350 kJ/mol, schwächer als C-C (350) und C-H (400)

- $\text{ÜM-Alkyl}$  schwächer als  $\text{ÜM-Aryl}$
- $\text{ÜM-CH}_3/\text{-C}_6\text{H}_5$  schwächer als  $\text{ÜM-CF}_3/\text{-C}_6\text{F}_5$

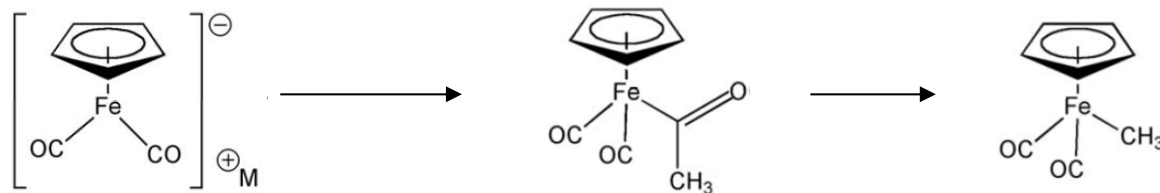
Vgl:  $(\text{CO})_4\text{Co-CH}_3$ : Zers.  $> -30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $(\text{CO})_4\text{Co-CF}_3$ : bp  $90\text{ }^\circ\text{C}$

## Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen

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

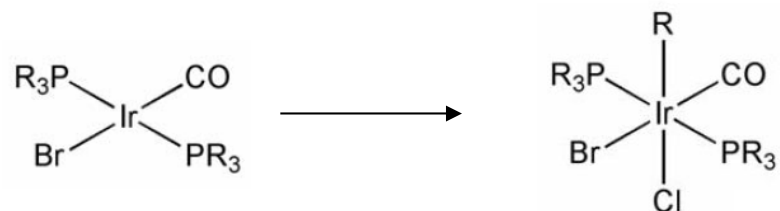


b)  $\text{M}^- + \text{R}^+$  : elektrophiler Angriff an M

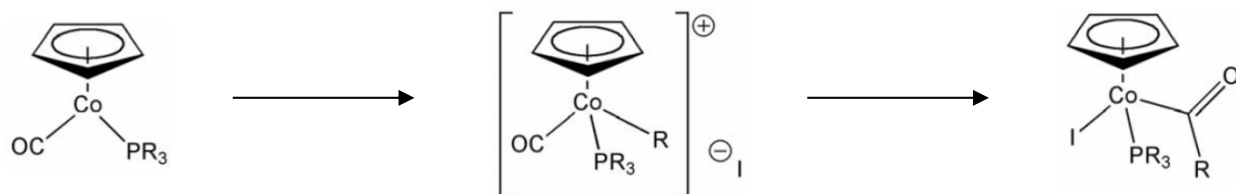


## Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen

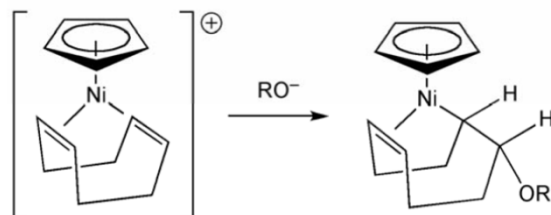
### c) oxid. Addition



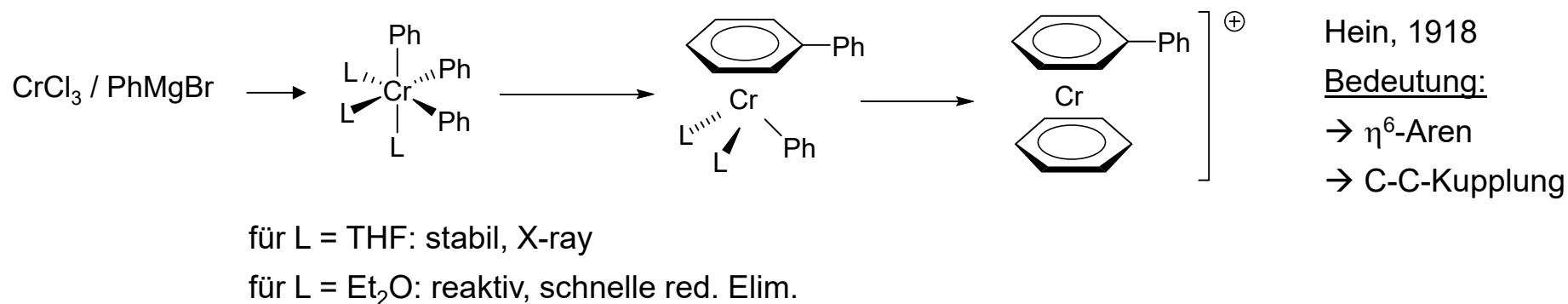
- auch cis möglich, ionischer Mechanismus,
- mit  $\text{H}_2$  nur cis (konzentriert)



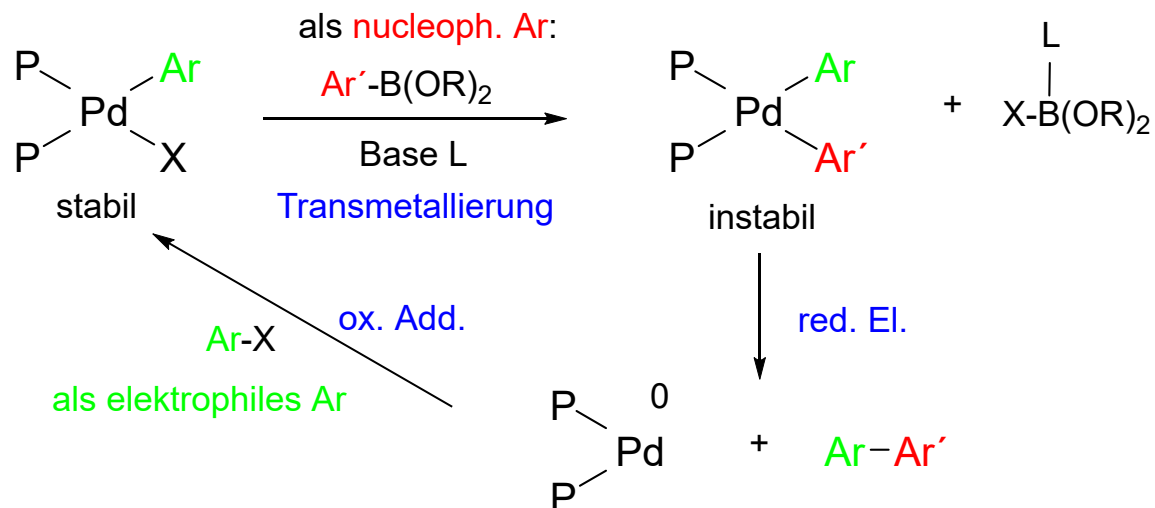
### d) nucl. Addition an Olefinkomplexe



## 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

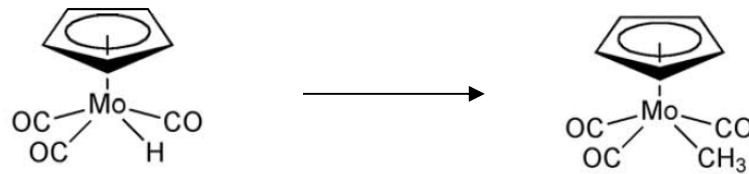
- Stille-Kupplung

- Buchwald-Hartwig-Kupplung

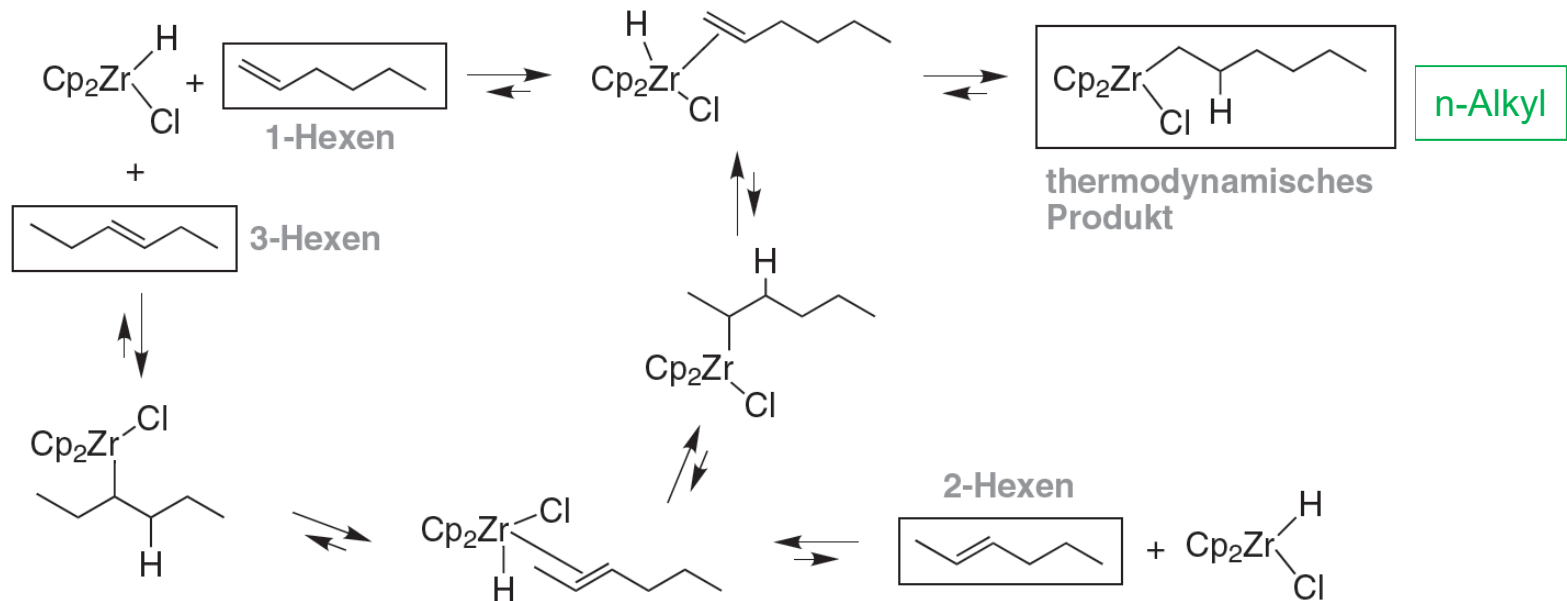
Alkylhalogenide als Elektrophile?

# Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen

e) Insertionen

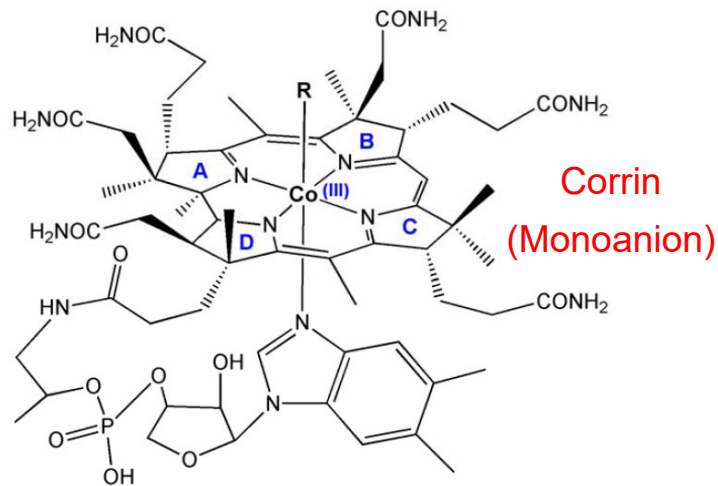


Schwartz-Reagenz



Isoalkyl-Komplexe weniger stabil (Sterik)

## Komplexe mit M-C-Einfachbindungen: Synthesen



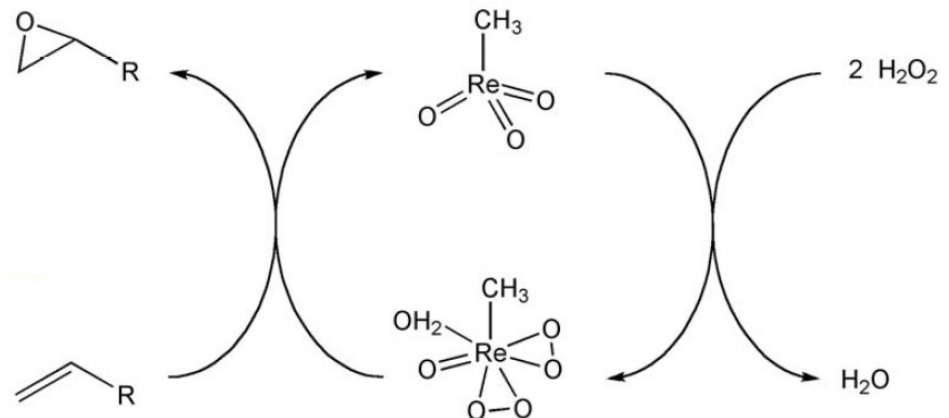
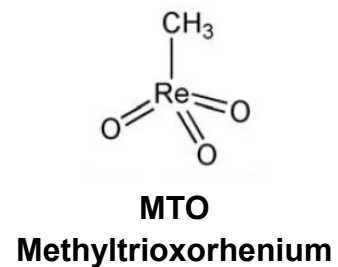
ÜM-C-Bindungen in der Natur

R = Me: Methylcobalamin

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

R = CN: Cyanocobalamin, Vitamin B12

Röntgenstruktur 1955

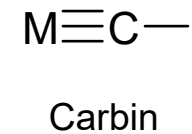
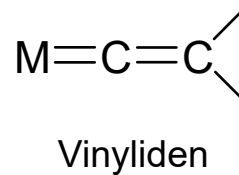
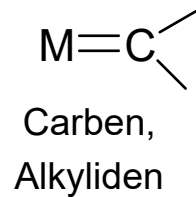


- Alkylgruppen auch brückenständig...

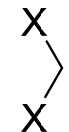
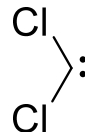
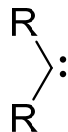
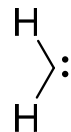
z.B.  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ :

- ... sowie in Metallacyclobutanen:

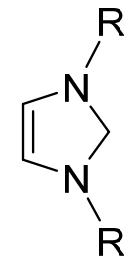
## Kapitel 6: Komplexe mit M-C-Mehrfachbindungen



elektrophil

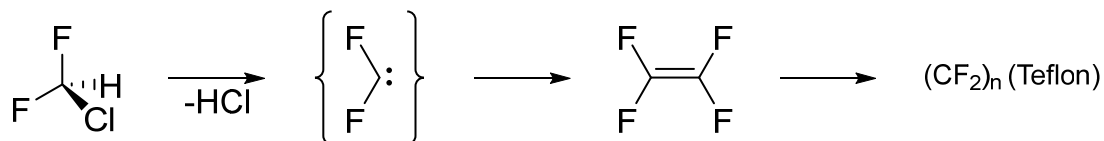
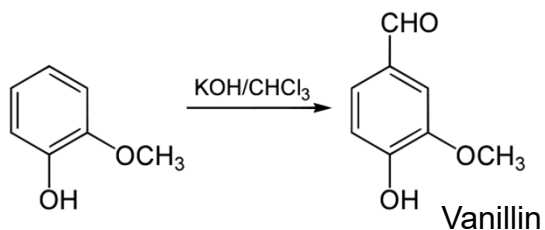


instabil, reaktive Intermediate

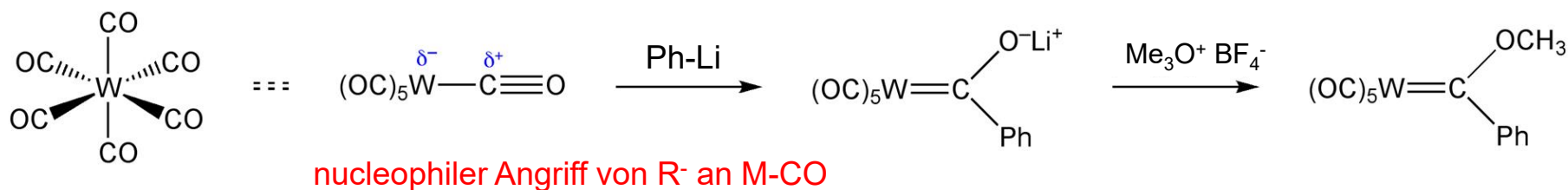


nucleophil

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



## Carben-Komplexe: Synthesen 1

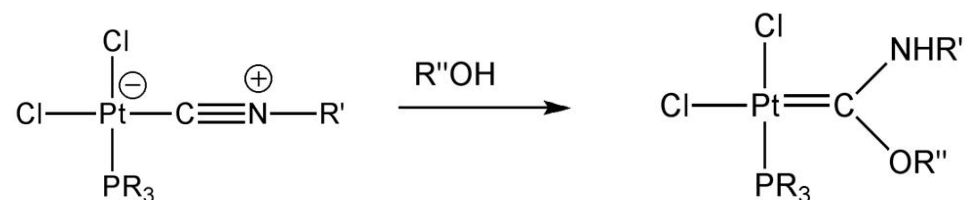
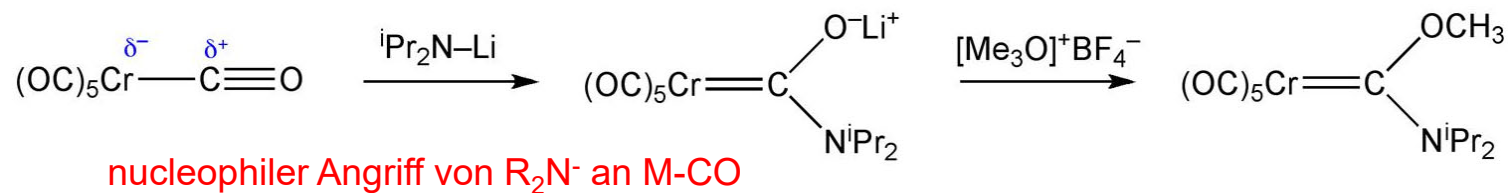


### Fischer-Carbene

E.O. Fischer, 1964

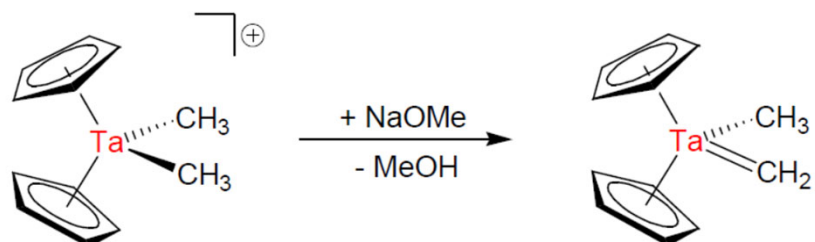


Nobelpreis 1973



nucleophiler Angriff von ROH an Isonitril-Komplex

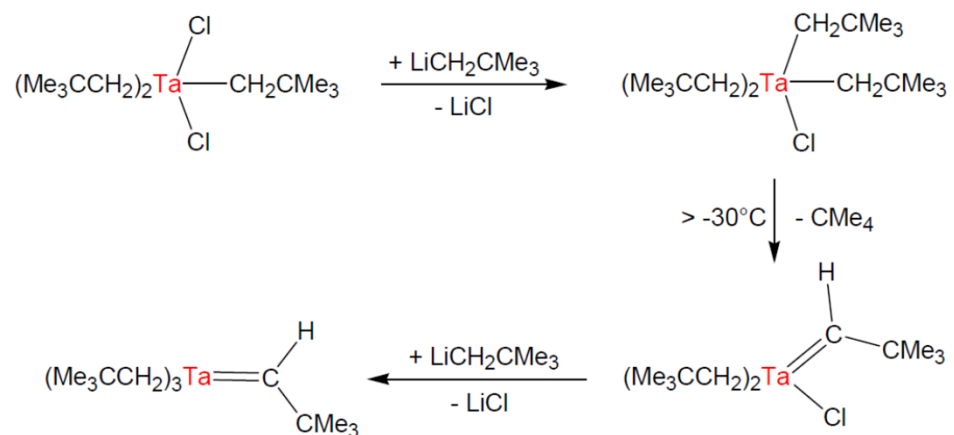
## Carben-Komplexe: Synthesen 2



R.R. Schrock, 1974  
Nobelpreis 2005

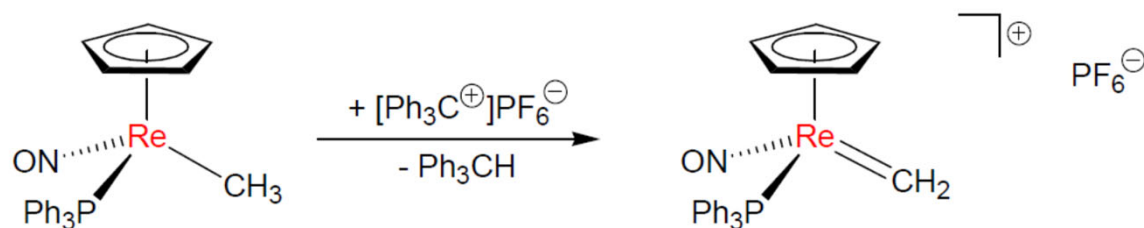
Deprotonierung von M-Alkyl

### Schrock-Carbene

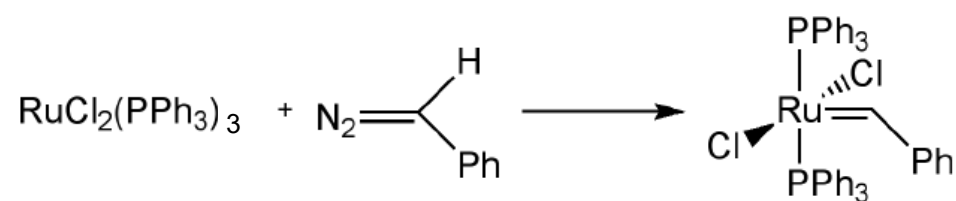
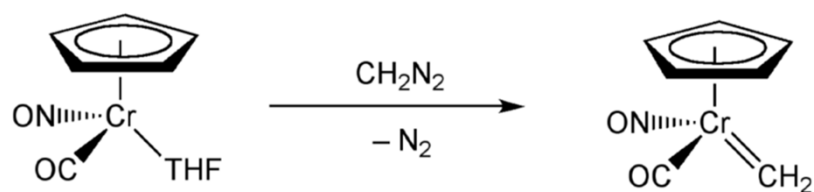


## Carben-Komplexe: Synthesen 3

### Hydridabspaltung aus M-Alkyl mit Trityl-Kation



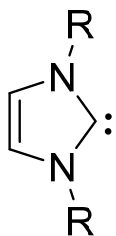
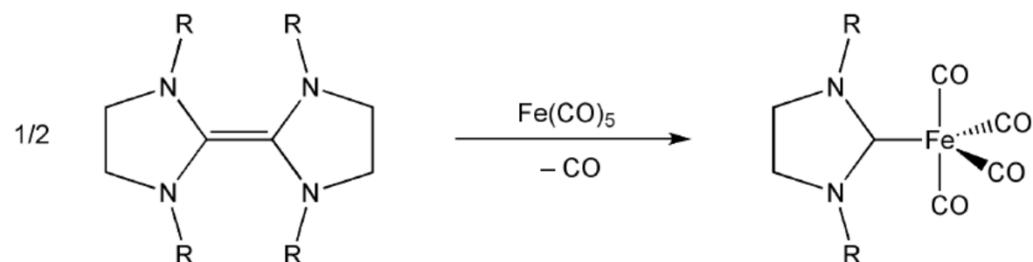
### Diazoverbindungen als Carben-Quelle (selten)



Grubbs-Metathesekatalysator  
(1. Generation)

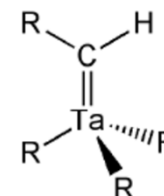
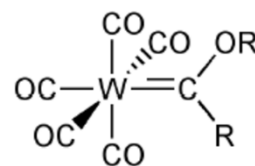
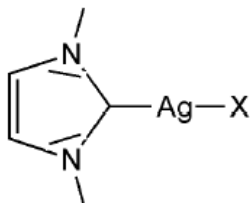
## Carben-Komplexe: Synthesen 4

### Spaltung von Entetraminen



häufig monomer stabil  
N-heterocyclisches Carben (NHC)

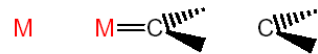
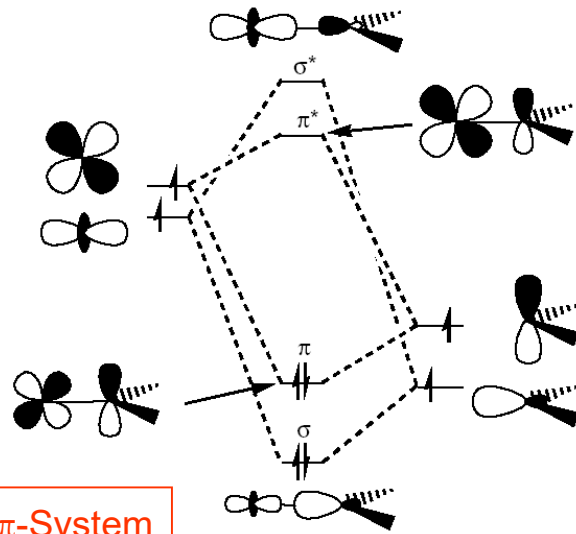
## Carben-Komplexe: Klassifizierung



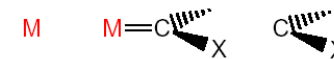
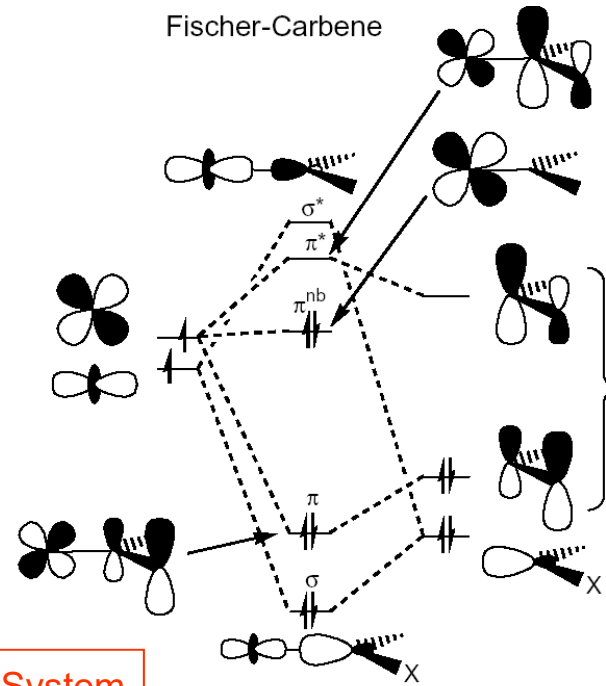
	NHC-Komplex	Fischer-Carbenkomplex	Schrock-Carbenkomplex
OZ Metall	beliebig	niedrig	hoch
Co-Liganden an M	beliebig	$\pi$ -Akzeptoren (CO)	Donoren (Cp, $\text{PR}_3$ , Hal)
Reste am Carben-C	1 oder 2 N-Atome	i.d.R. min. 1 Heteroatom	Alkyl, H
Reaktivität am Carben-C			
M-C-Doppelbindungscharakter			
Metall-Carben-Rückbindung			

# Carben-Komplexe: Bindungsverhältnisse

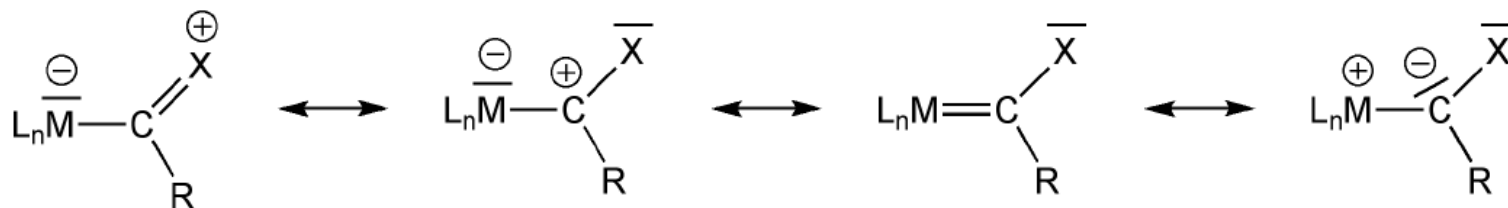
Schrock-Carbene



Fischer-Carbene

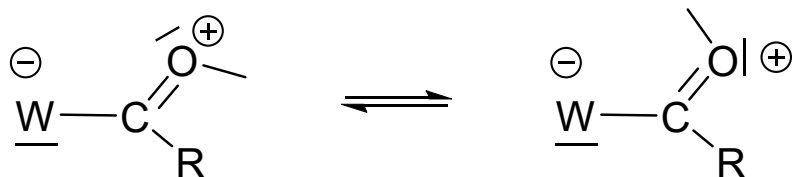


## Carbenkomplexe – Bindungsverhältnisse und Rückbindungsanteil

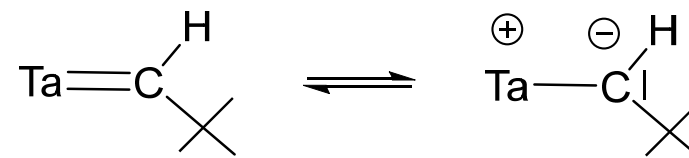


dominant für **Fischer**

dominant für **Schrock**



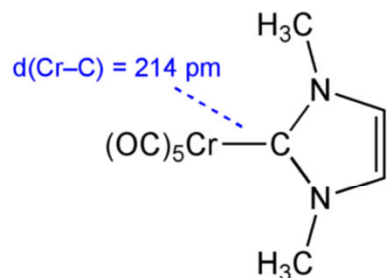
Carben als neutraler Ligand L  
Vgl. Donor-Grenzfall für M-Olefin



Carben als dianionischer X<sub>2</sub>-Ligand  
Vgl. Cyclopropan-Grenzfall für M-Olefin

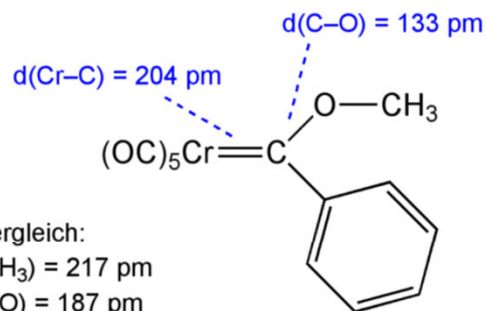
## Carbenkomplexe – Bindungsverhältnisse und Rückbindungsanteil

NHC



$\nu(\text{CO}_{\text{trans}} \text{ zu Carben}) = 1927 \text{ cm}^{-1}$   
zum Vergleich:  
 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ :  $\nu(\text{CO})$  [Raman] =  $2108 \text{ cm}^{-1}$

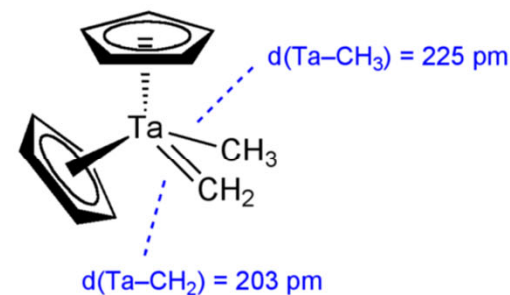
Fischer



zum Vergleich:  
 $d(\text{Cr}-\text{CH}_3) = 217 \text{ pm}$   
 $d(\text{Cr}-\text{CO}) = 187 \text{ pm}$   
 $d(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{O}) = 141 \text{ pm}$

$\nu(\text{CO}_{\text{trans}} \text{ zu Carben}) = 1953 \text{ cm}^{-1}$   
zum Vergleich:  
 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ :  $\nu(\text{CO})$  [Raman] =  $2108 \text{ cm}^{-1}$

Schrock



NHC besserer Donor als  $\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$  (beide besser als CO)

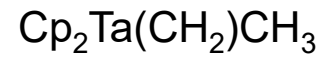
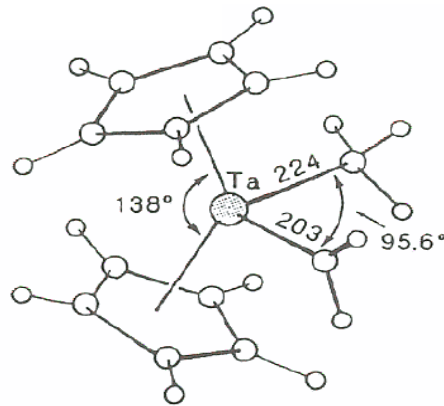
→ höhere e-Dichte auf M

→ bessere Rückbindung  $\text{M} \rightarrow \text{CO}$

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

## Carbenkomplexe – Bindungsverhältnisse und Rückbindungsanteil

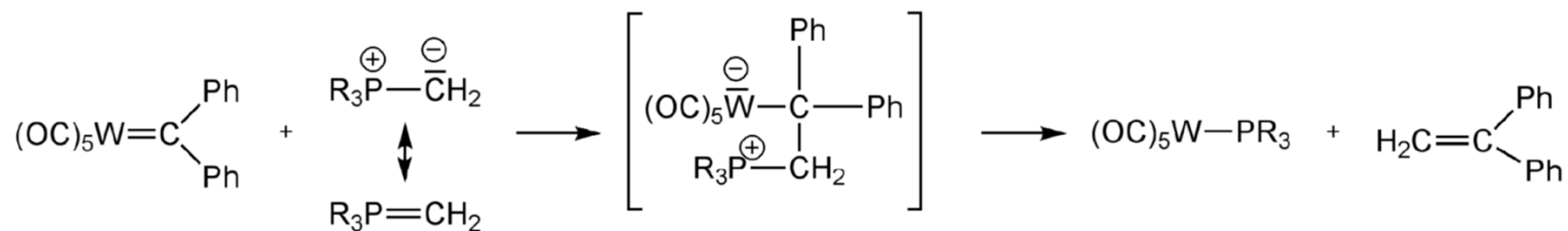
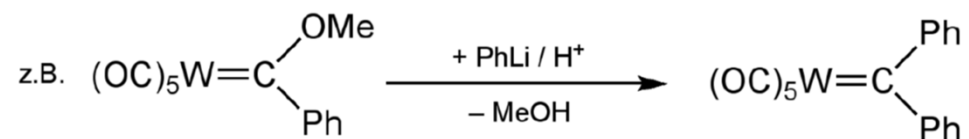
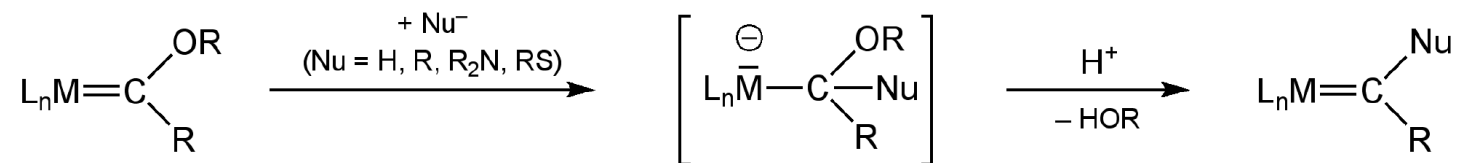
---



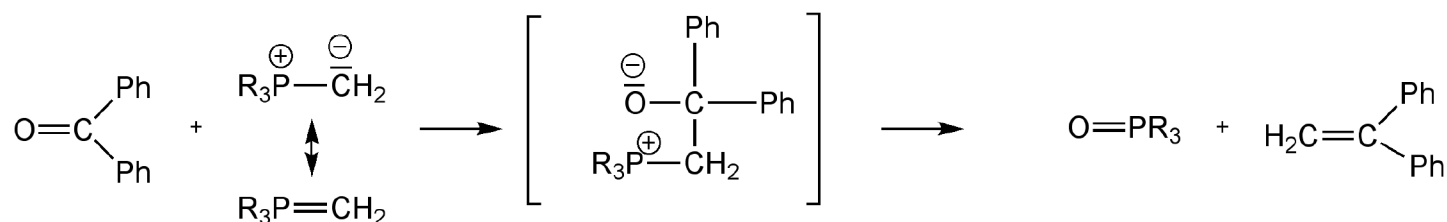
Wie bestimmt man die Barriere der Rotation um die  $\text{Ta}=\text{CH}_2$ -Bindung?

## Fischer-Carbenkomplexe – Reaktivität 1

### 1. nucleophiler Angriff am Carben-C

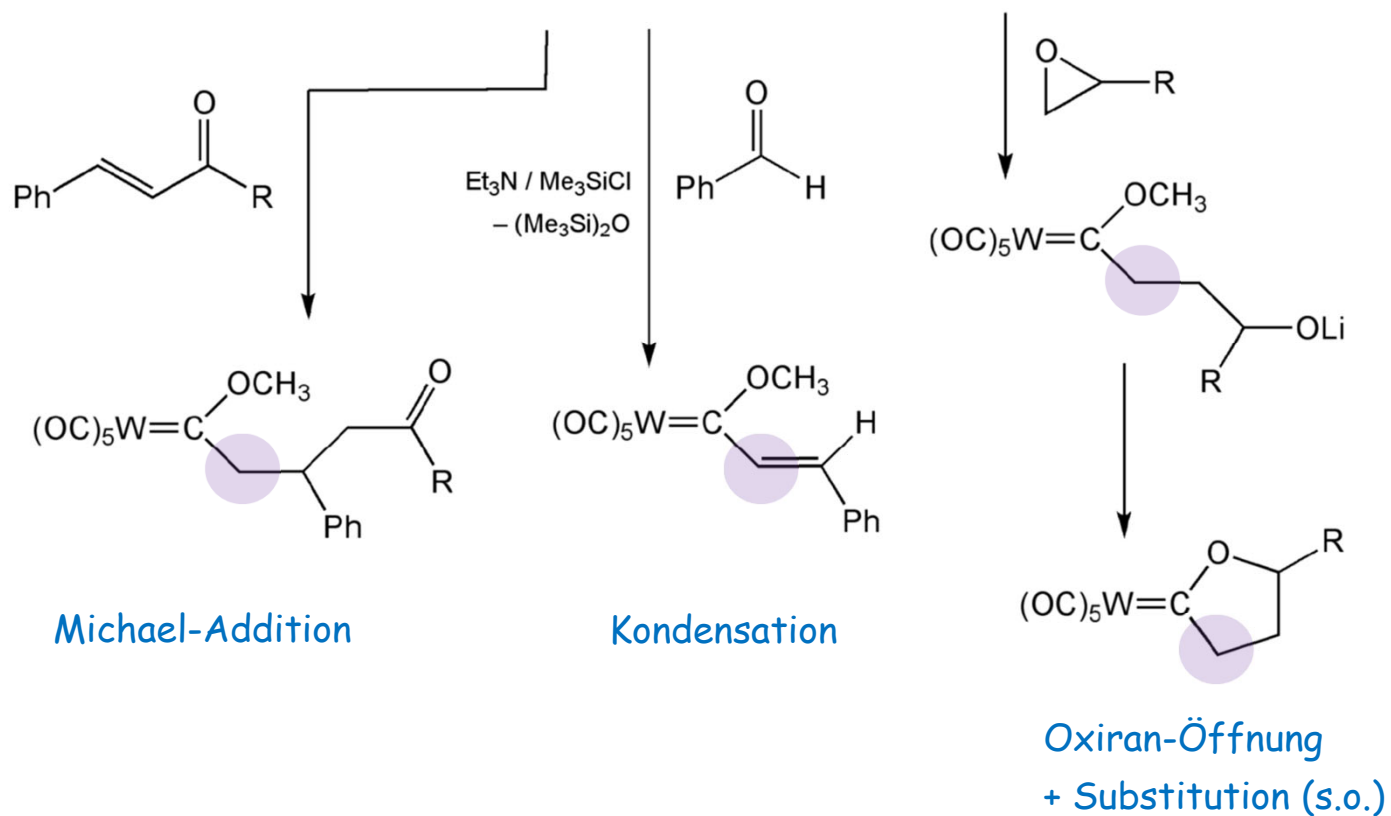
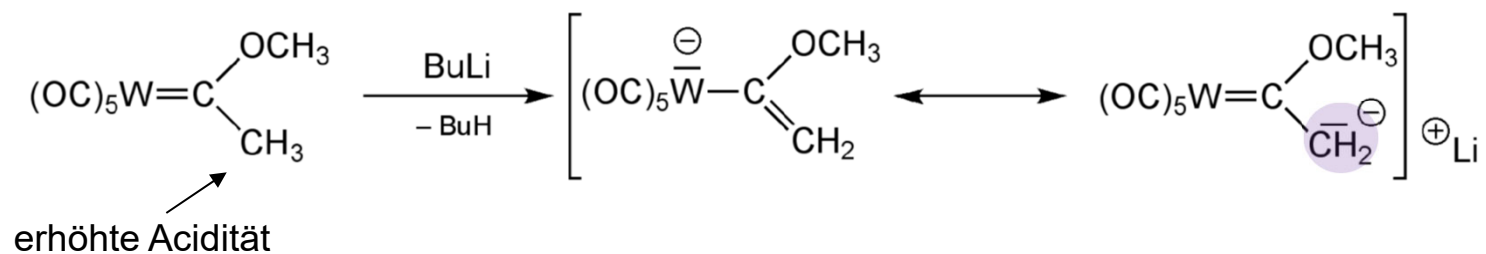


analog zur Carbonylkomponente der Wittig-Reaktion



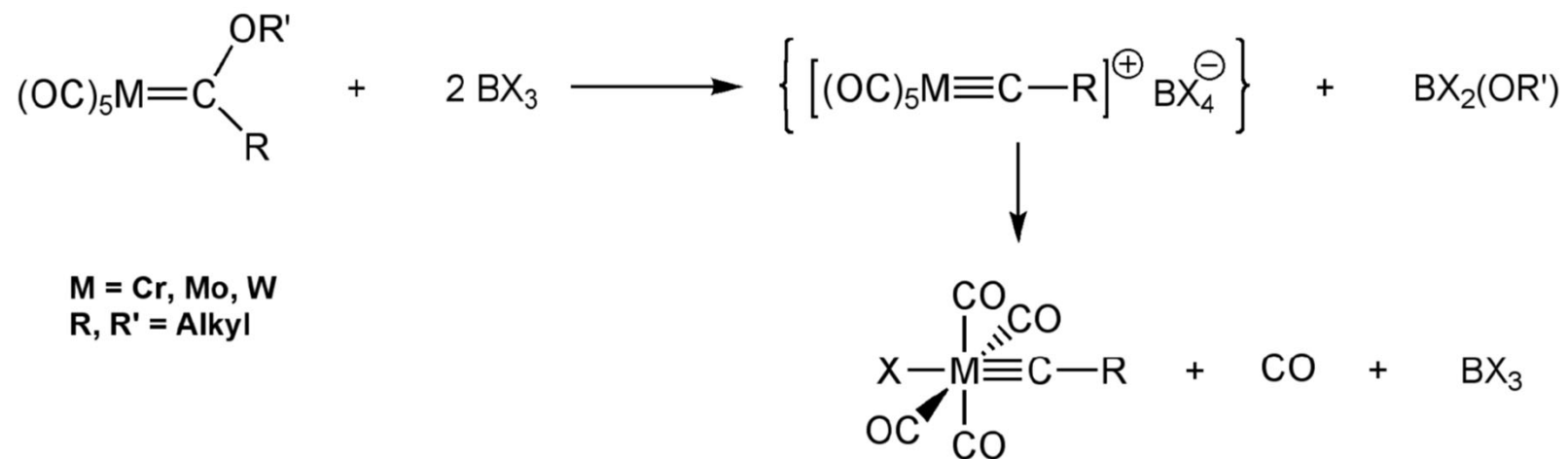
## Fischer-Carbenkomplexe – Reaktivität 2

### 2. Deprotonierung + Elektrophil



## Fischer-Carbenkomplexe – Reaktivität 3

### 3. Abstraktion von RO<sup>-</sup> durch Lewis-Säuren

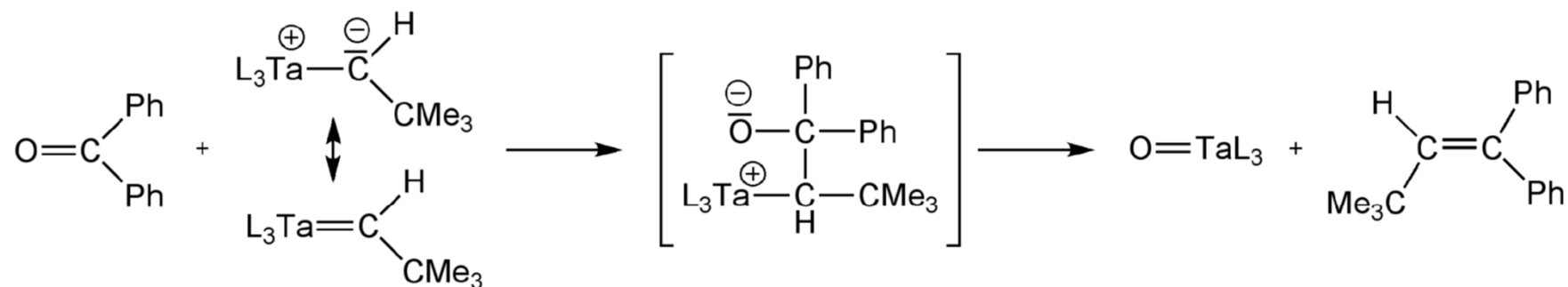


### Fischer-Carbin-Komplex

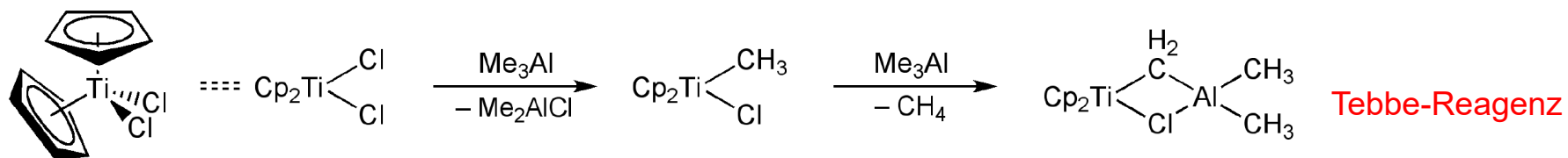
- weniger Bsp. als bei Carbenkomplexen
- M-C-R ca. linear
- M-C kürzer als in Carben

## Schrock-Carbenkomplexe – Reaktivität 1

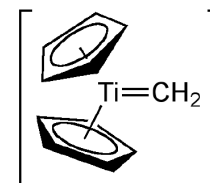
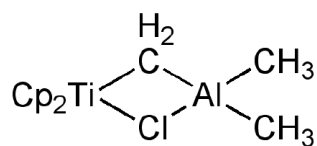
elektrophiler Angriff am Carben-C      z.B. Olefinbildung mit Ketonen



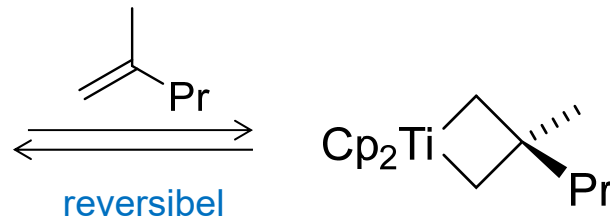
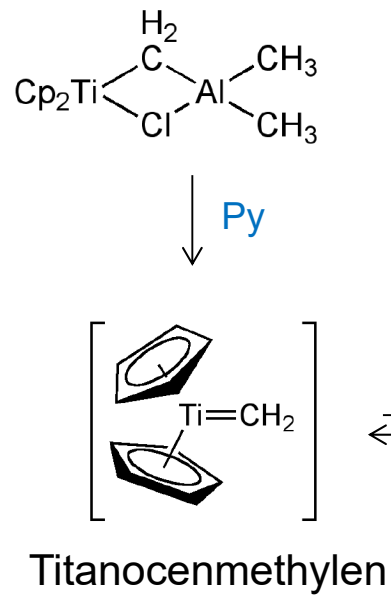
analog zu P-Ylid in der Wittig-Reaktion



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



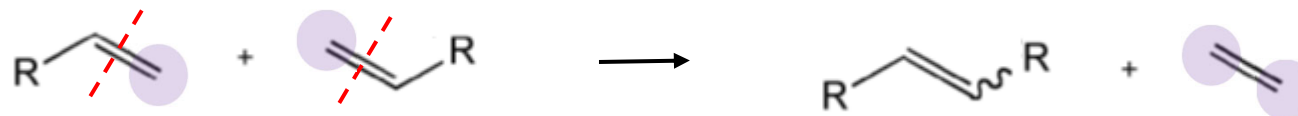
## Schrock-Carbenkomplexe – Reaktivität 2



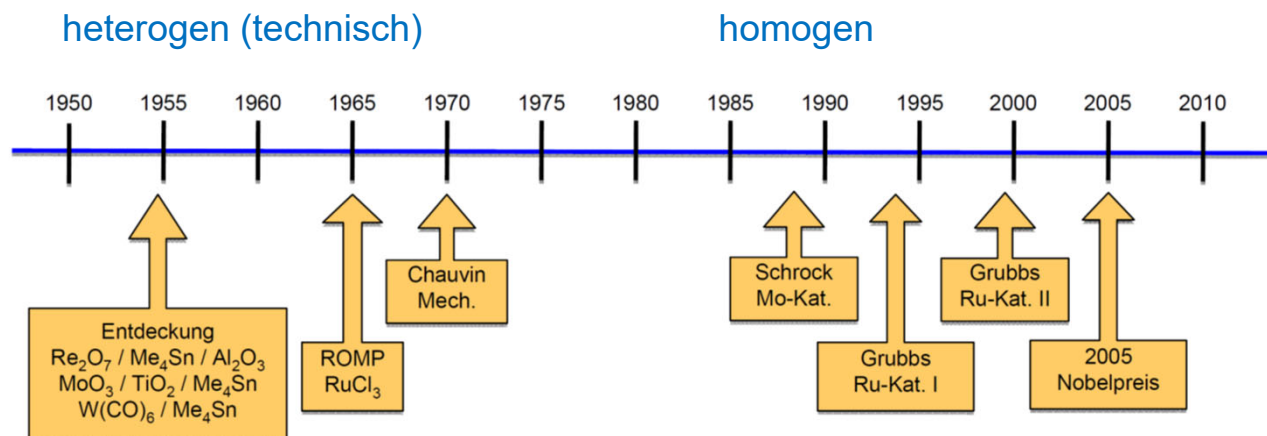
- Titanacyclobutan
- 2+2-Cycloaddition, reversibel
- thermisch aktivierbar
- keine Base nötig

## Reaktivität von Carbenkomplexen – Olefinmetathese

Austausch von Alkyliden(Carben)-Fragmenten



Für R = Me: Phillips-Triolefin-Prozess



Y. Chauvin



R.R. Schrock

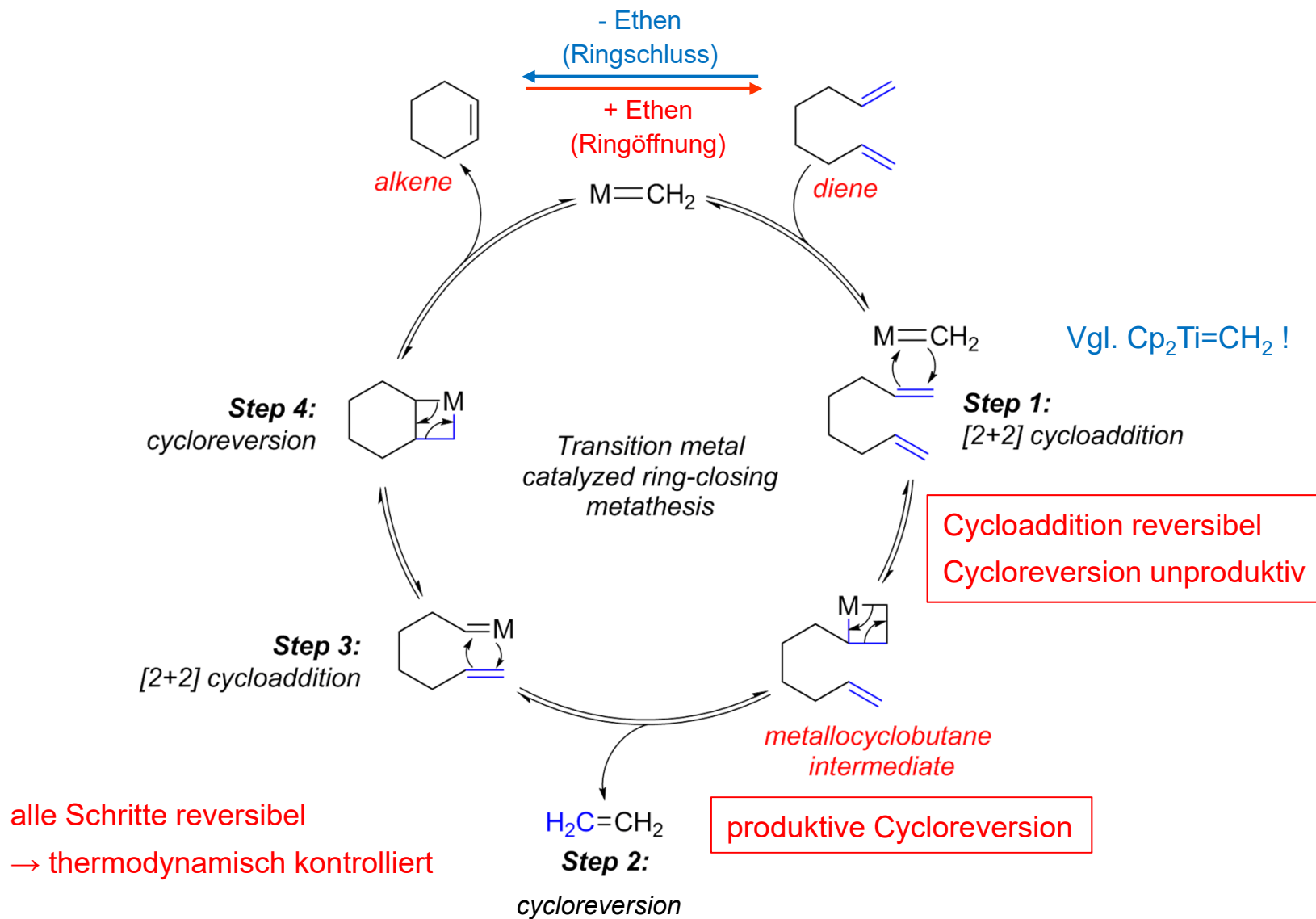


R.H. Grubbs



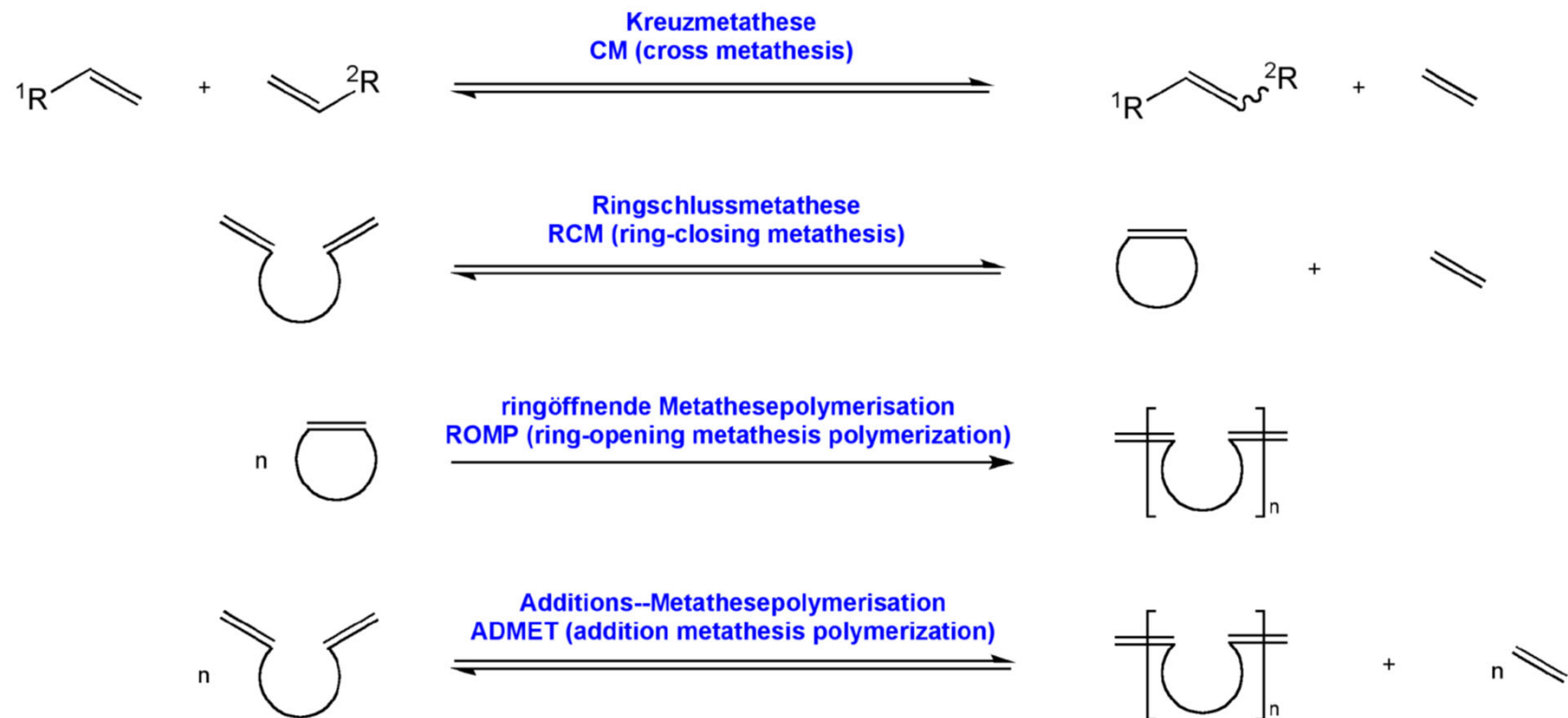
Nobelpreis 2005

# Carbenkomplexe in der Olefinmetathese – Chauvin-Mechanismus



$\Delta H \approx 0$ , GG-Verschiebung z.B. durch Entfernung von Ethen

## 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

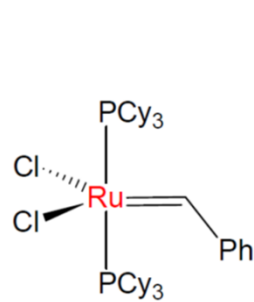


Norbornen

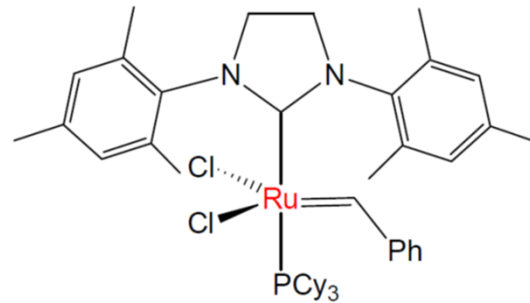


Cyclopentadien-Dimer

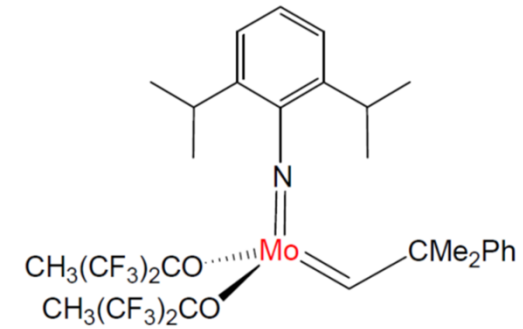
## Typische Katalysatoren für die Olefinmetathese



Grubbs I



Grubbs II



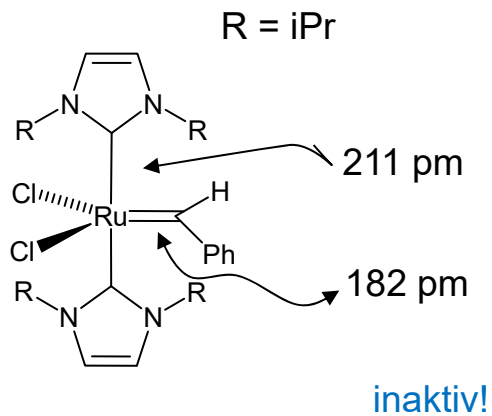
Schrock

ca. 100-mal aktiver  
als Grubbs I

am aktivsten  
+ empfindlichsten!

aktiv in Wasser!

Toleriert polare  
Gruppen nicht



$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} + 2 \text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ | \\ \text{R} \end{array}^+ \xrightarrow{-\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$

Imidazolium-Kation      Imidazol-2-yliden

The image displays four chemical structures of ligands used in the synthesis of the catalysts. From left to right: 1,2-bis(adamantan-1-yl)imidazole, 1,2-dimethylimidazole, 1,2-dimethylimidazolidine, and 1,2-bis(isopropyl)aziridine.

## Beispiele für N-heterocyclische Carbene

