

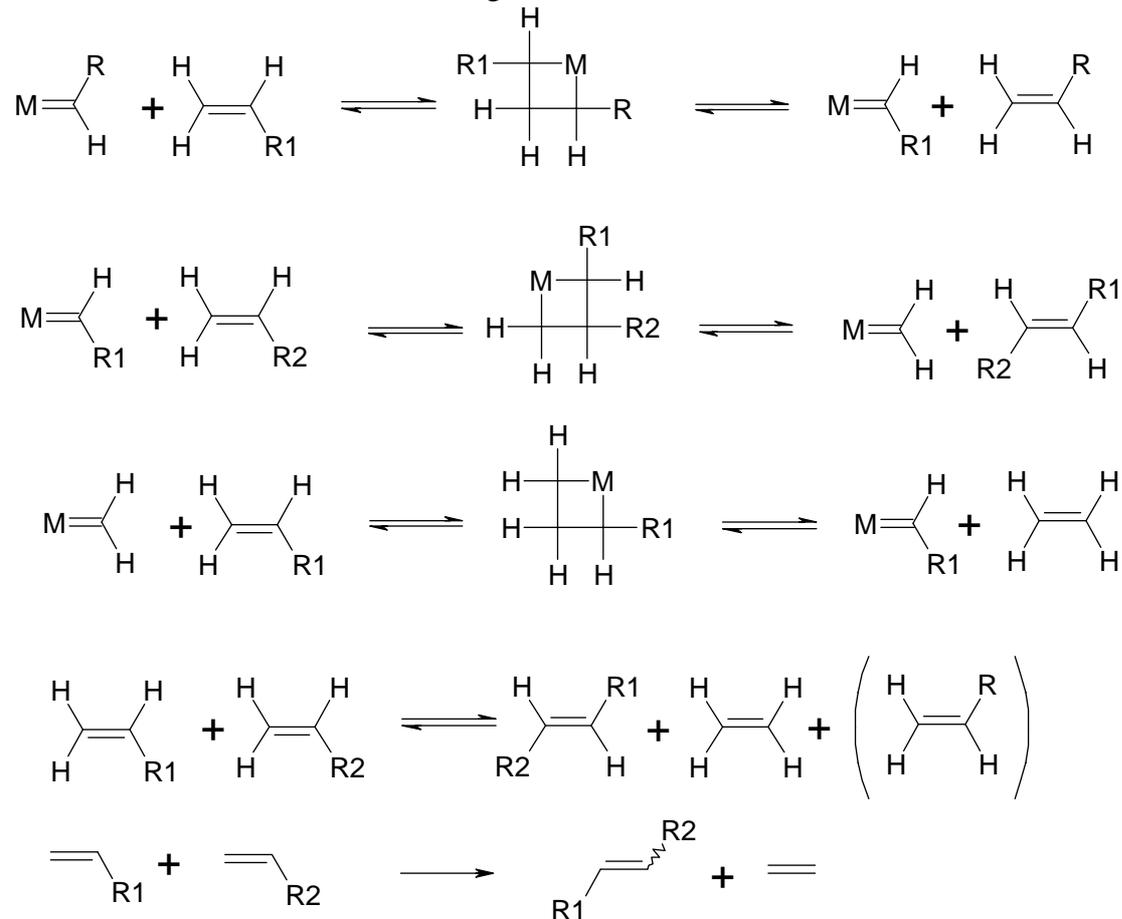
Alkenmetathese

Referenten:
 Oliver Schön
 Ondrej Burkacky

Allgemein

Die Alken Metathese ist ein katalytischer Prozess, bei dem der wichtigste Schritt eine Reaktion zwischen einem Olefin und einem Alkenyl-Übergangsmetallkomplex ist.

Der Mechanismus läuft nach dem folgenden Schema ab:



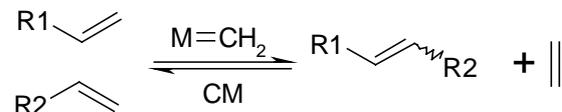
Als wichtigste Katalysatoren werden Komplexe von Mo, W und Ru verwendet, da bei diesen die Bindung im Komplex nicht zu polar ist und somit nicht so anfällig für O_2 und protische Reagenzien (z.B. H_2O). Des weiteren sollten die Liganden ziemlich groß sein, damit eine Dimerisation vermieden werden kann.

Wegen der hohen Reaktivität werden die endgültigen Katalysatoren zumeist in situ hergestellt.

Alken Metathese

Man kann folgende Arten von Metathesen unterscheiden:

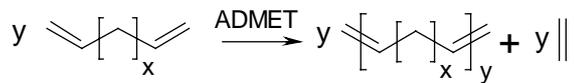
Kupplung (cross methasis)



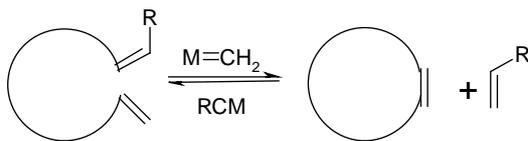
wenn R1=R2 Homo-Kupplung

wenn R1≠R2 Cross-Kupplung

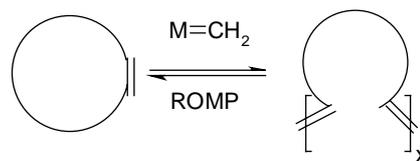
Polymerisation (acyclic diolefin metathesis)



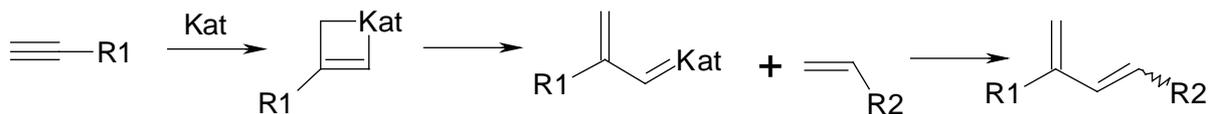
Ringschließung (ring closing metathesis)



Ringöffnung (ring opening metathesis)



Dreifachbindungen



Speziell

Katalysatoren

Früher: *Ill-Defined*: $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ oder $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$

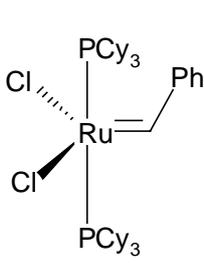
Heute: *Well-Defined*

Besonderheiten:

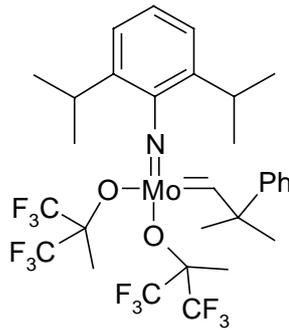
- Tolerieren funktionelle Gruppen
- späte Übergangsmetalle da Konfiguration d^0 weniger empfindlich gegen Sauerstoff, protische Lösemittel und Wasser (weniger oxophil), geringere Neigung zur Polymerisation
- Zumeist Komplexe von Molybdän, Wolfram, Ruthenium und manchmal Zirkonium
- Oxo-Alkyliden Komplexe
- Imido-Alkyliden Komplexe
- Reaktivität ist stark von Liganden und Substituenten am Alken(R) beeinflusst
- selten isolierbar, daher meist in situ hergestellt

Alken Metathese

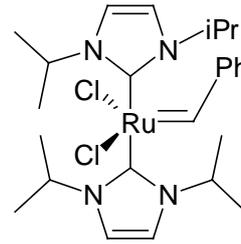
Bekannte/häufige Katalysatoren



Grubbs Komplex



Schrock's Komplex



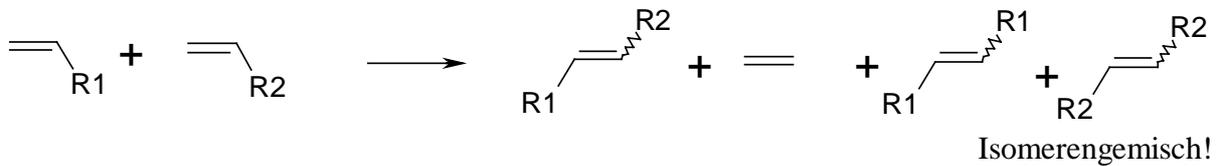
Herrmann

Umsatz beschränkt durch:

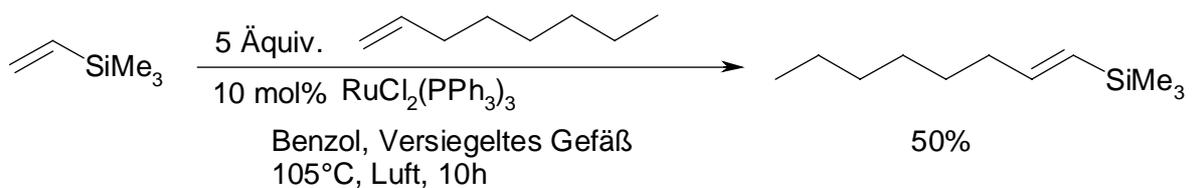
- Das Olefin ist zu reaktionsträge
- Cyclobutanderivat (Zwischenstufe) stabil
- Katalysator-Komplex wird von Donor-Base abgefangen
- Zerstörung des Komplexes durch Sauerstoff, Wasser, protische Lösemittel etc

Kupplung (cross metathesis)

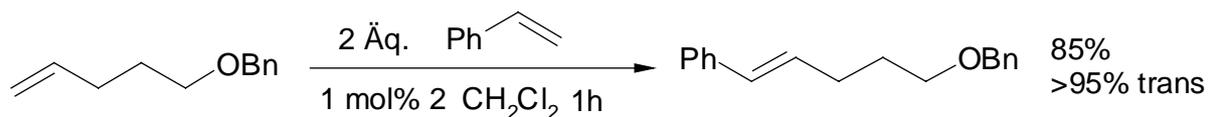
Probleme



Beispiel mit Ill-Defined Katalysator



Beispiel mit Well-Defined Katalysator



Die Ringöffnung ist ein Spezialfall der CM und wird nicht gesondert behandelt.

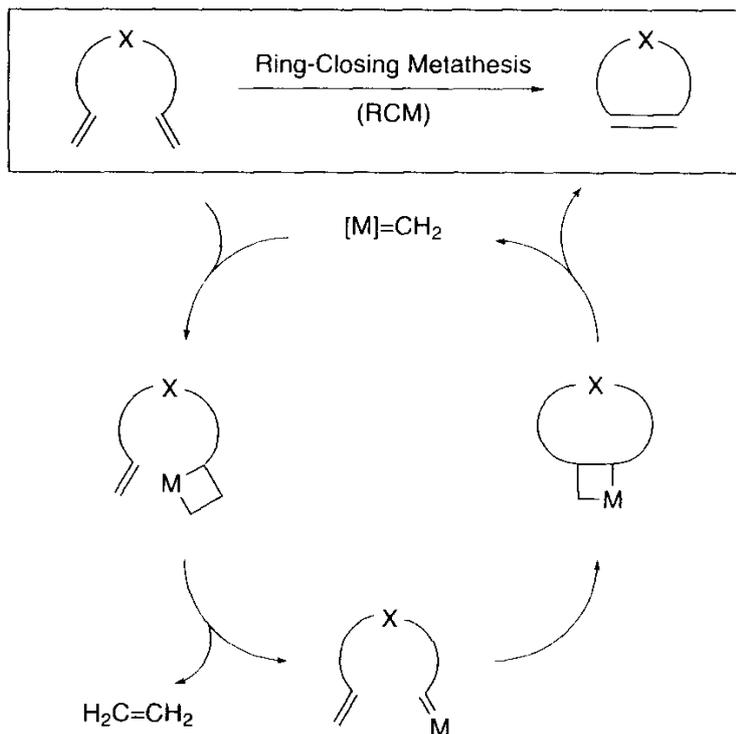
Ring-Schließungs-Reaktionen (ring closing metathesis)

Vorteile der RCM

- der weitgehende Verzicht auf Schutzgruppen und die relativ leichte Durchführbarkeit der Reaktionen
- meist leicht herstellbare Edukte, aus denen ein ungesättigter Ring gebildet wird, der dann weiter umgesetzt werden kann
- Nur eine kleine Menge an Katalysatoren wird benötigt, mit meist nur leicht flüchtigen Alkenen (z.B. Ethylen als Nebenprodukt) und die Reaktionen können somit in einem Topf durchgeführt werden
- Die Reinigung gestaltet sich zumeist als nicht allzu schwierig oder kann ganz entfallen

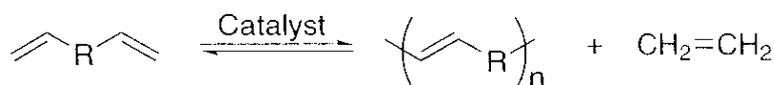
Mechanismus

Wie bei den anderen Reaktionen ist auch hier der Entropiegewinn durch die Bildung von Ethen die treibende Kraft.

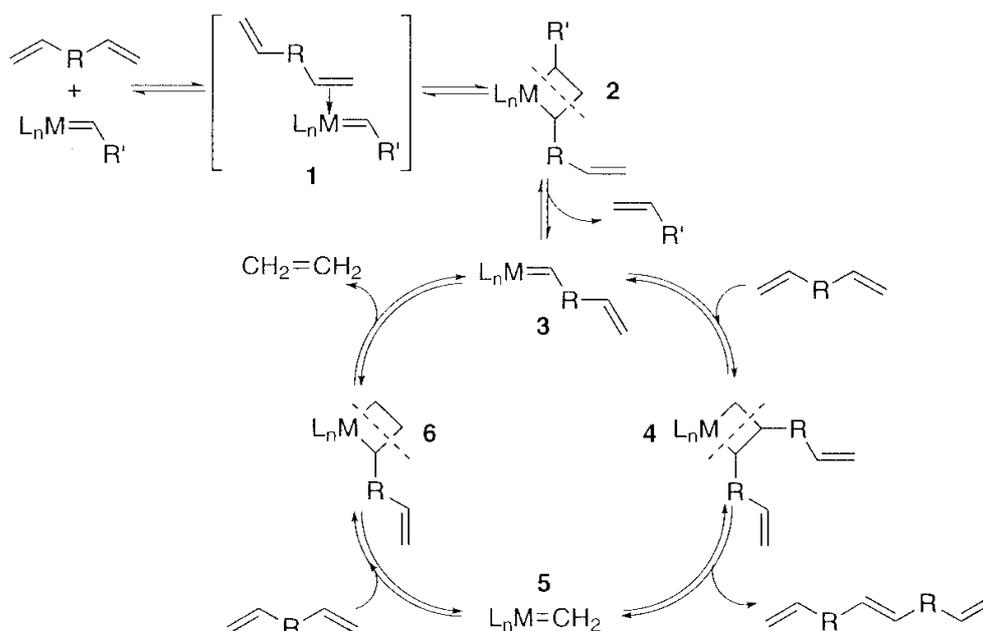


Polymerisation (acyclic diolefin metathesis)

Im allgemeinen besteht die azyklische Dien Metathese aus der katalysierten Polymerisation eines Diens.



Der Mechanismus ist sehr ähnlich zu dem der anderen Metathesen:



(1) Bildung eines π- Komplexes, (2) Metall-cyclobutan-Ring, (3) Bildung des Polymerisationsstarters

Nachteile:

- das Alken muss ein terminales Dien sein
- funktionelle Gruppen nur bedingt einsetzbar
- Abstand der funktionellen Gruppe zur terminalen Doppelbindung muss mindestens zwei Kohlenstoffeinheiten betragen

gerade aus diesen Gründen kommt der ADMET als Standardmethode nur eine geringe Bedeutung zu, in einigen Spezialfällen ist sie jedoch die Methode der Wahl

Literatur:

Fürstner, Alois [Hrsg.] ; Gibson, Susan E.
Alkene metathesis in organic synthesis; Springer, 1998

Die Folien und das Handout (auch vieler anderer Referate) ist online unter www.chemiestudent.de verfügbar

FROHE WEIHNACHTEN!