

Olefinmetathese

Vortrag zum organisch-chemischen Seminar für Fortgeschrittene
Leibniz Universität Hannover, WS 2008/2009

Michaela Jahn

08.12.2008

Inhaltsverzeichnis:

- Nobelpreisverleihung
- Olefinmetathese
- Mechanismus
- Gegenüberstellung Schrock-Fischer-Carbene
- Fischer Carbene
- Schrock Carbene

Nobelpreisverleihung:

Im Jahre 2005 haben Yves Chauvin, Robert H. Grubbs und Richard R. Schrock den Nobelpreis für Chemie erhalten. Die Chemiker erhielten die Auszeichnung für ihre Forschungen auf dem Gebiet Metathese in der organischen Chemie.

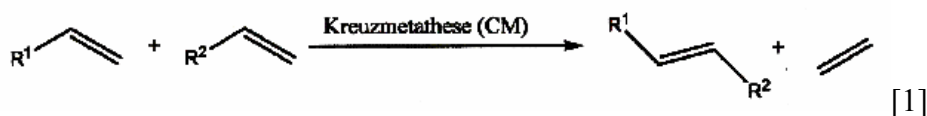
Olefinmetathese:

Im allgemeinen handelt es sich bei der Olefinmetathese um eine Reaktion bei der Alkylidengruppen zwischen zwei Alkenen mit Hilfe eines Metallkatalysators ausgetauscht werden.

Es gibt verschiedene Metathesearten, diese sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

-Kreuzmetathese:

Als Edukte liegen unterschiedliche Olefine vor, welche die Alkylidengruppen im Verlauf der Reaktion austauschen.



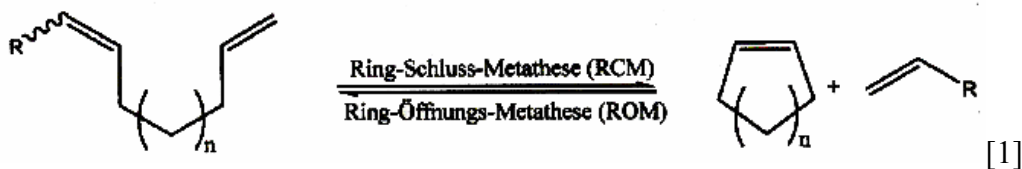
-Ringschlussmetathese:

Als Triebkraft der Reaktion ist hier die Bildung von Ethylen zu nennen, da dieses durch Erhitzen der Lösung aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann.

Es können sich sowohl kleine, mittlere und große Ringe bilden.

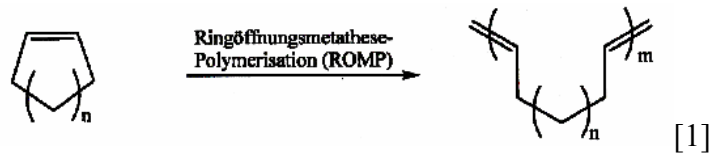
-Ringöffnungsmetathese:

Mittels dieser Reaktion können monosubstituierte Diolefine gebildet werden.



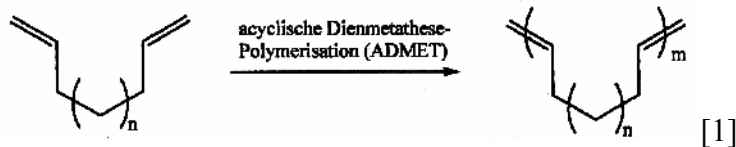
-Ringöffnungsmetathese Polymerisation:

Bei der Umsetzung von gespannten Cycloolefinen kann es bei der Öffnung zur Polymerisation kommen.



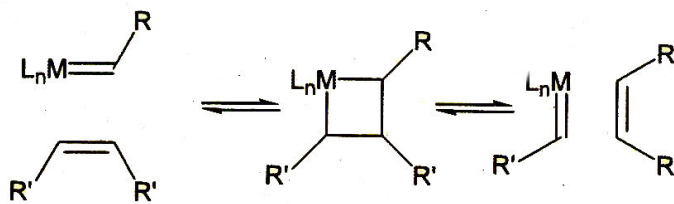
-acyclische Dienmetathese-Polymerisation:

Bei bestimmten Faktoren (Verdünnung, Katalysator, Ringgröße, Reaktionsmedium) kann anstatt einer Ringschlussmetathese eine acyclische Dienmetathese-Polymerisation stattfinden.



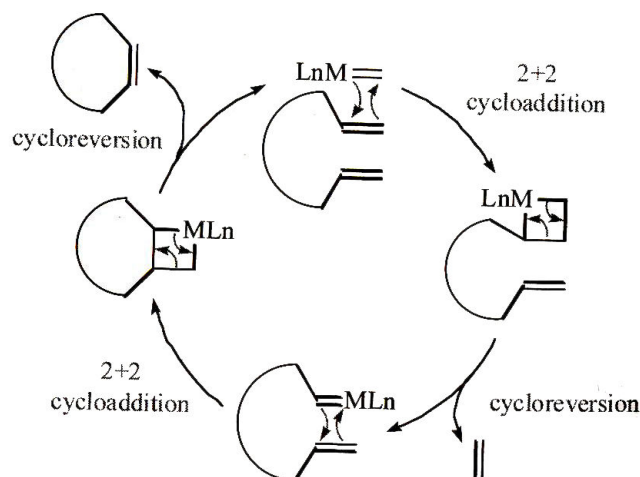
Mechanismus:

Die Reaktion verläuft über den Chauvin-Mechanismus, d.h. es kommt zu einer [2+2] Cycloaddition bzw. Cycloreversion zwischen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und einem Alkyldenmetallkomplex. Im Übergangszustand liegt ein Metallcyclobutan vor.



[2]

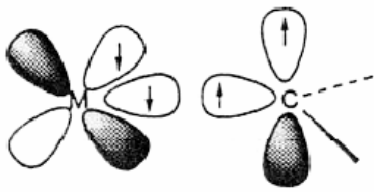
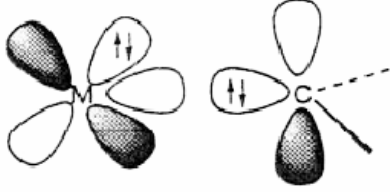
Beispielhaft folgt der Mechanismus der Ringschlussmetathese:



[3]

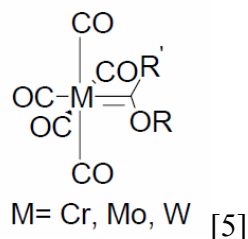
Bei dieser Metathesereaktion erfolgt die Cycloaddition/Cycloreversion zweimal nacheinander und es wird Ethylen abgespalten.

Gegenüberstellung Schrock-/Fischer-carbene:

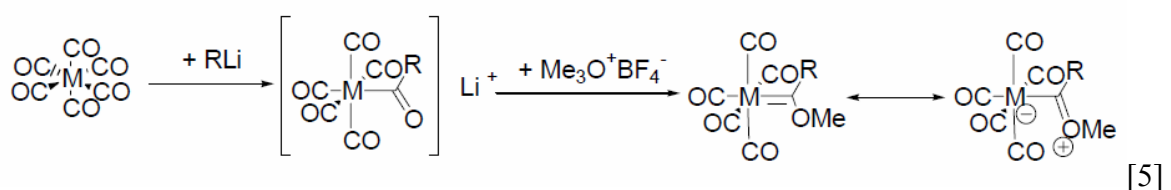
Schrockcarbene	Fischer-carbene
$M=CR_2 \longleftrightarrow M^{\oplus}-\overset{\ominus}{C}R_2$	$M=C \begin{matrix} \bar{X} \\ / \\ R \end{matrix} \longleftrightarrow M^{\ominus}-C \begin{matrix} \oplus \\ / \\ X \\ R \end{matrix} \longleftrightarrow M^{\ominus}-C^{\oplus} \begin{matrix} X \\ / \\ R \end{matrix}$
<p>Bei den Schrockcarbenen handelt es sich um ein Carbanion bei dem das Kohlenstoffatom nucleophil ist.</p> <p>Es handelt sich bei M um ein frühes Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe.</p> <p>Der Triplettzustand liegt vor, d.h. die σ-Hin- und die π-Rückbindung wird durch jeweils ein Elektron des Metalls und ein Elektron des Liganden gebildet.</p>	<p>Bei den Fischer-carbenen handelt es sich um Carbeniumionen bei dem das Kohlenstoffatom elektrophil ist.</p> <p>Es handelt sich bei M um ein spätes Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe.</p> <p>Der Singulettzustand liegt vor, d.h. die σ-Hinbindung wird durch ein doppelt besetztes Carbenorbital und die π-Rückbindung wird durch ein doppelt besetztes Metallorbital gebildet.</p>
 <p style="text-align: center;">$M \begin{matrix} \pi \\ \sigma \end{matrix} C$ [4]</p>	 <p style="text-align: center;">$M \begin{matrix} \pi \\ \sigma \end{matrix} C$ [4]</p>

Fischer-carbene:

Der allgemeine Aufbau eines Fischer-carbens besteht aus einem Alkylidenmetallals, als Metallatom kommt z.B. Mo, Cr oder W zum Einsatz und fünf Kohlenstoffmonoxidliganden.



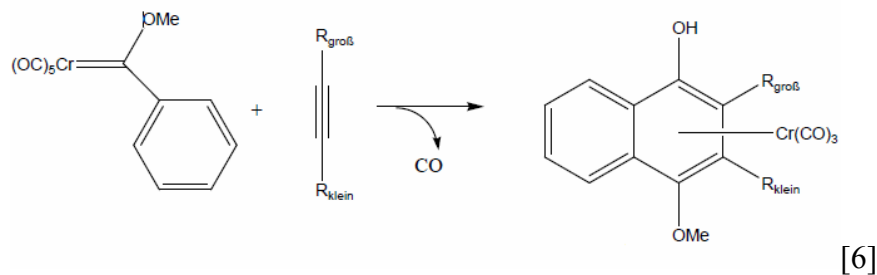
Dargestellt werden können die Fischer-carbene aus einem Metallhexacarbonyl, welches mit einer Organolithiumverbindung umgesetzt wird, dabei erfolgt ein nucleophiler Angriff auf eine der sechs Carbonylgruppen. Das anionische Acylmetallat wird mittels Meerwein-Salz, welches ein hartes Methylierungsmittel darstellt, abgefangen und es entsteht der Carbenkomplex.



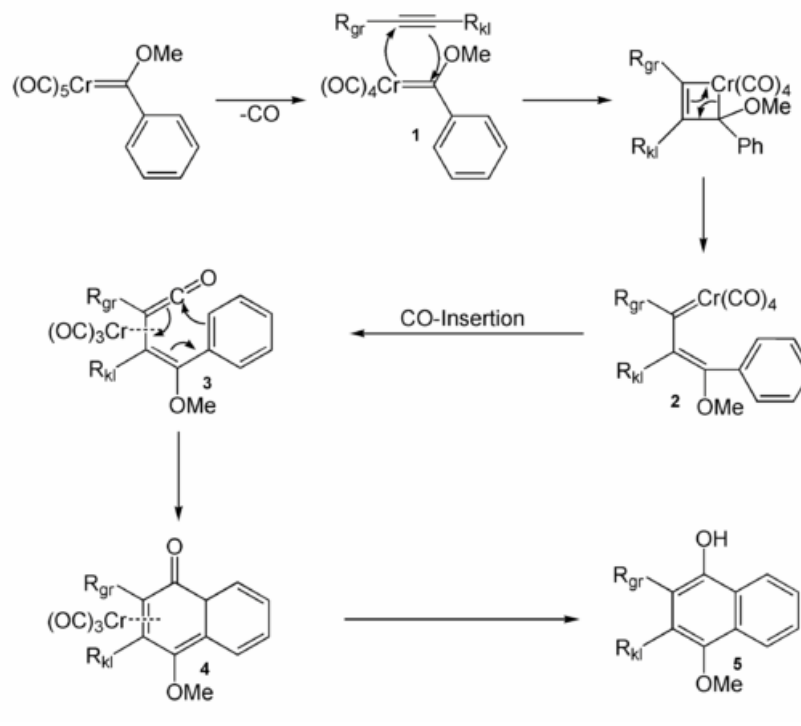
Dötzreaktion:

Eine Anwendung der Fischer-carbene stellt die Dötzreaktion dar. Mittels dieser Reaktion können hochsubstituierte aromatische Systeme bei guter Kontrolle der Regiochemie hergestellt werden.

Die Reaktion verläuft zwischen einem Katalysator mit α -ständiger Doppelbindung und einem Alkin.



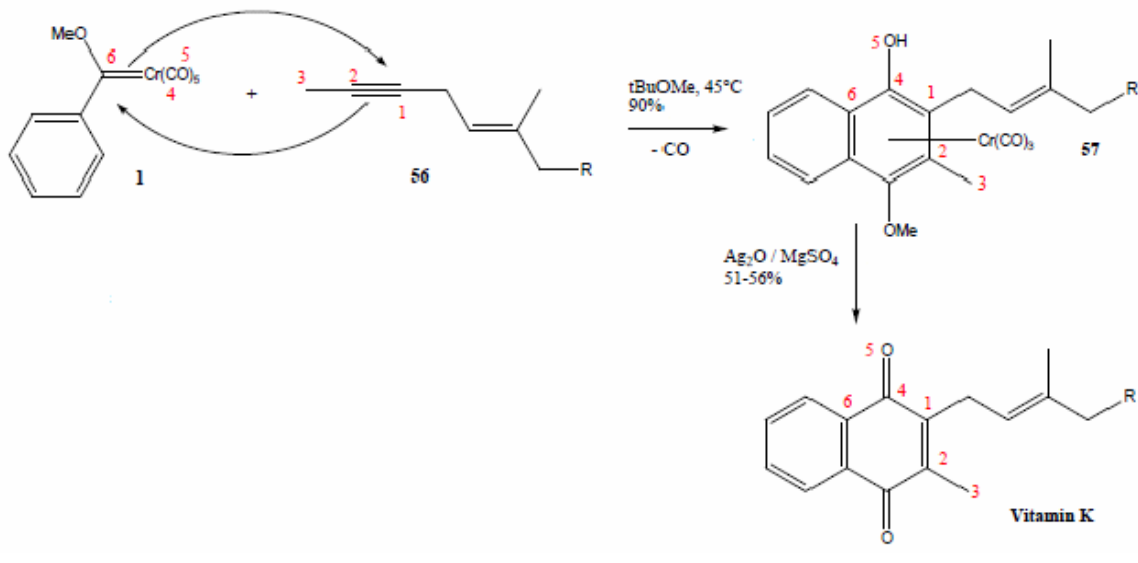
Der Mechanismus lässt sich in sieben Schritten erklären:



Als erstes wird ein Carbonylligand abgespalten, dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Im zweiten Schritt koordiniert das Alkin an die frei gewordene Koordinationsstelle, dabei zeigt der sterisch anspruchsvollere Substituent des Alkins auf die dem Carbensubstituenten entgegengesetzte Seite (1). Im dritten Schritt bildet sich über eine [2+2]-Cycloaddition der Chrombutanring aus. Anschließend kommt es zur Öffnung des Rings, was zu einem Vinylcarbenkomplex (2) führt. Das Metallatom ist in diesem Zustand koordinativ ungesättigt. Der fünfte Schritt besteht aus der Insertion eines CO-Liganden, d.h. der CO-Ligand wird mit dem anderen Carbenliganden zu einer Ketengruppe verknüpft. Das Tricarbonyl-Chrom-Molekül koordiniert an die zwei Doppelbindungen. Es entsteht ein Vinylketen-Komplex (3). Im sechsten Schritt kommt es zur Cyclisierung und es entsteht ein cyclisches Keton (4). Zum Schluss erfolgt die Keto-Enol-Tautomerie.

Um den Tricarbonyl-chrom-Komplex zu entfernen kann mit Druck und Kohlenstoffmonoxid oder mittels einer Oxidation aufgearbeitet werden.

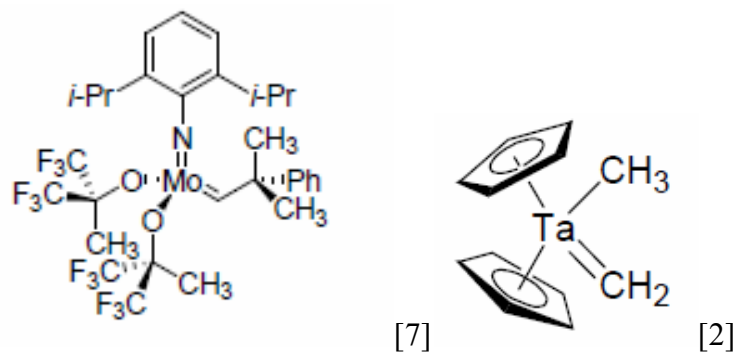
Ein praktisches Beispiel der Dötzreaktion ist die Darstellung von Vitamin K, bei der ein Methoxy(phenyl)carbenkomplex mit einem Enin umgesetzt wird.



Weitere Anwendungen der Dötzreaktionen sind die Vitamin E Darstellung und die Kendomycin (Antibiotika) Synthese.

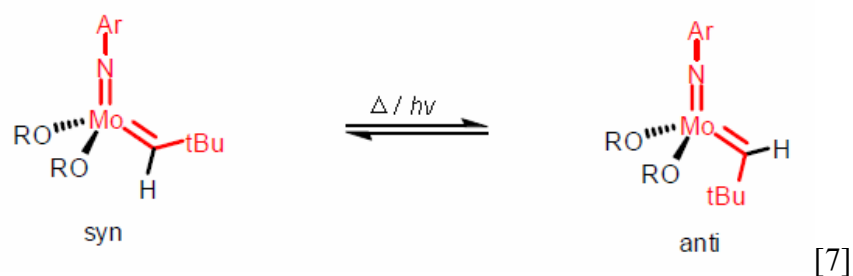
Schrockcarbene:

Die Carbanione besitzen Metalle wie z.B. Ta, Mo oder Ru.

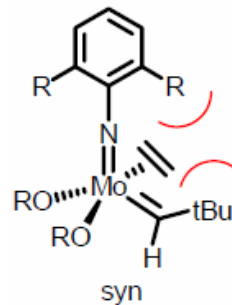


Bei dem Mo-Carben handelt es sich um eine Pseudodreifachbindung (180°) zwischen N-Mo-C.

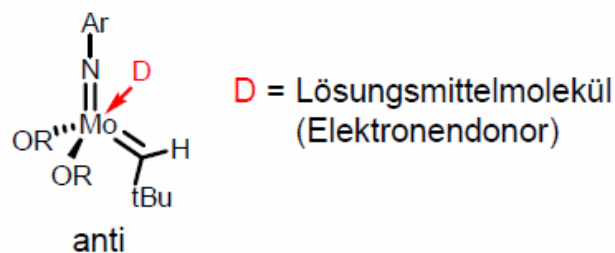
Das Carben kann als syn- oder anti-Isomer vorliegen, die Geschwindigkeit der Umwandlung ist abhängig von der Art der Liganden.



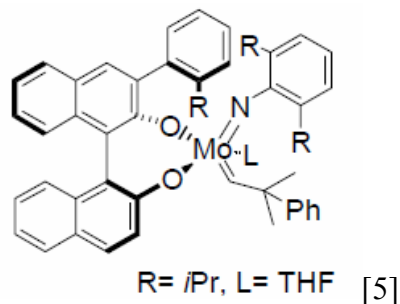
Die Katalysatoraktivität ist abhängig von der Stereoisomerie. Liegt kein basisches Lösungsmittel vor, so ist das Synisomer stabiler, d.h. weniger reaktiv. Dies beruht auf der sterischen Hinderung.



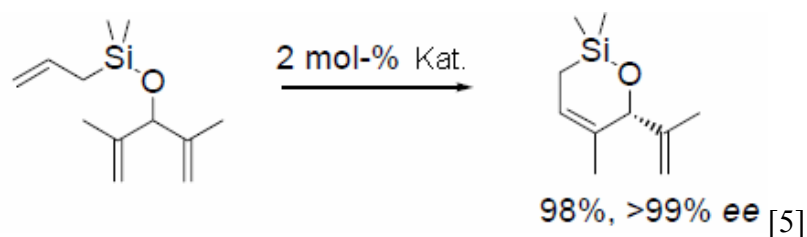
Liegt ein basisches Lösungsmittel vor so ist das Antiisomer stabiler und weniger reaktiv, da es zur Komplexierung mit dem Lösungsmittel kommt. Diese Komplexierung verhindert die Koordination eines Olefins an das Metall.



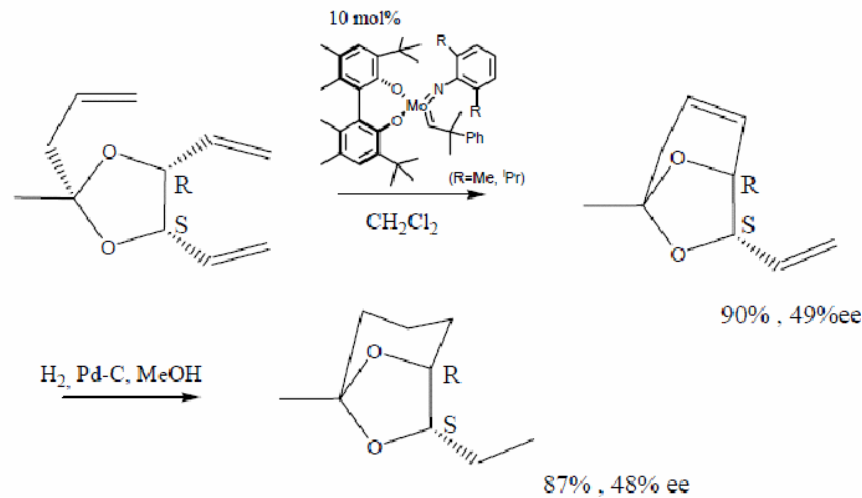
Um bei der Metathese einen hohen Enantiomerenüberschuss zu erhalten, wurden chirale Liganden eingeführt.



Bei der folgenden Reaktion wurde ein Enantiomerenüberschuss von über 99% beobachtet.



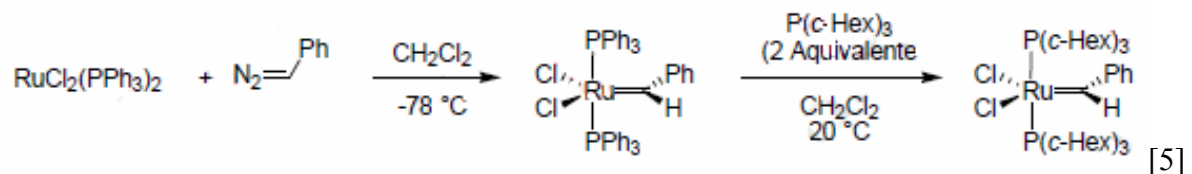
Eine Anwendung dieser chiralen Schrockcarbene ist die Darstellung von (+)-endo-Brevicomin, ein Borkenkäfer-Pheromon. Die Reaktion verläuft über eine Ringschlussmetathese.



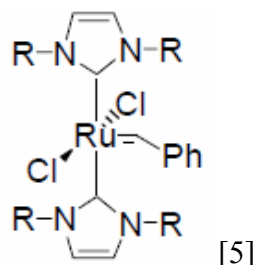
Grubbs-Katalysatoren:

Die Grubbs-Katalysatoren sind Rutheniumcarbeniumkomplexe, die stabiler gegenüber Luft und Feuchtigkeit im Vergleich zu anderen Schrockcarbenen sind. Außerdem sind diese Katalysatoren beständig gegenüber protischen Lösungsmitteln. Ein Nachteil ist die geringere Metatheseaktivität.

Es gibt mehrerer Generationen von Grubbs-Katalysatoren. Um den Grubbs-Katalysator der ersten Generation darzustellen, wird $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit Phenyldiazomethan bei -78°C umgesetzt, es entsteht ein Carben. Anschließend werden die Triphenylphosphinliganden durch Tricyclohexylphosphinliganden ersetzt, um eine größere Metatheseaktivität zu erreichen.

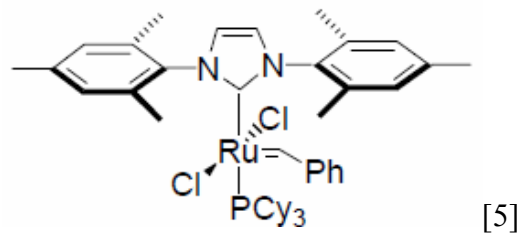


Die Aktivität der Rutheniumkatalysatoren beruht größtenteils auf den elektronischen und sterischen Neutralliganden. Um den Katalysator thermisch stabiler und reaktiver zu gestalten, wurden basischere und sterisch anspruchsvollere Liganden eingefügt, z.B. N-heterocyclischen Carbenliganden.



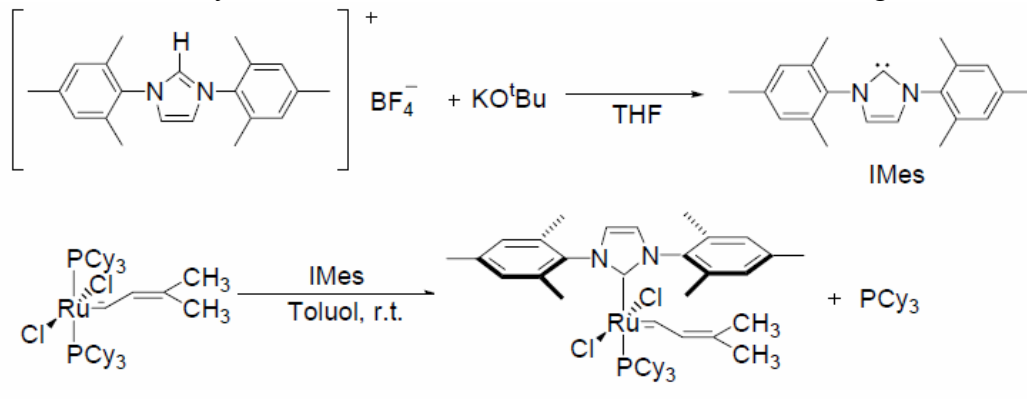
Die Liganden befinden sich nahe am Metallzentrum, da es sich um eine kurze Metall-Ligand-Bindung handelt, d.h. der Katalysator wird stabilisiert.

Dieser Katalysator war jedoch nicht reaktiv genug, aus diesem Grund wurde nur ein N-heterocyclischer Carbenligand und ein koordinativ labileres Phosphin eingeführt.



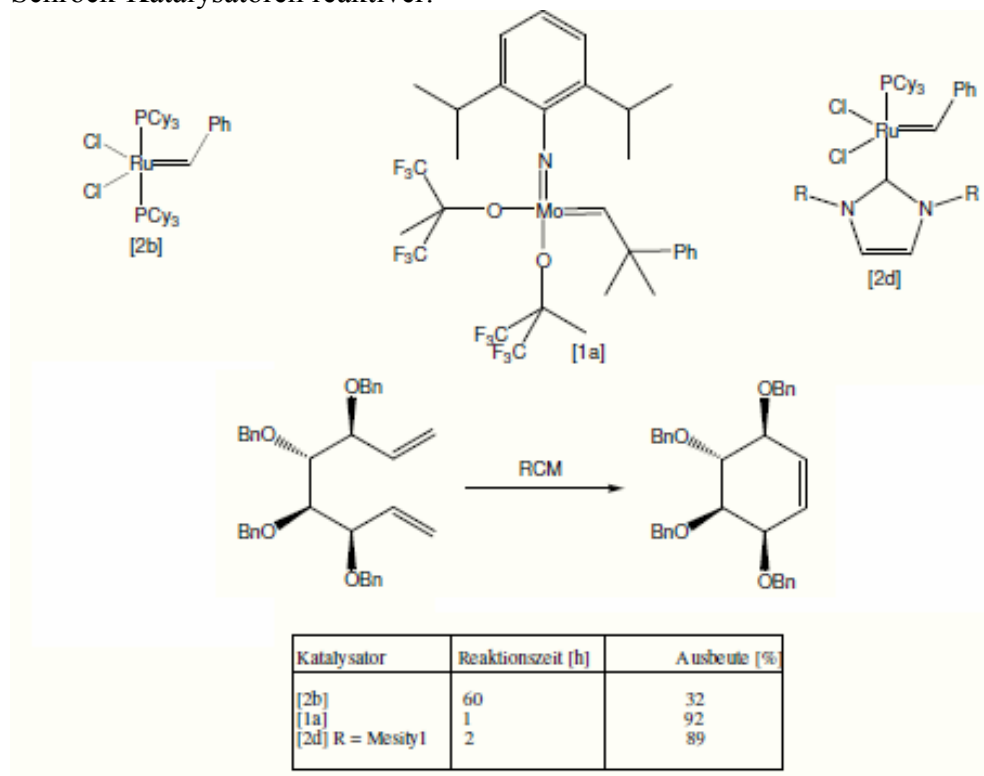
Dieser Grubbs-Katalysator der zweiten Generation ist reaktiv, aber auch thermisch stabiler als der Grubbs-Katalysator der ersten Generation.

Die Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation lassen sich wie folgt darstellen:

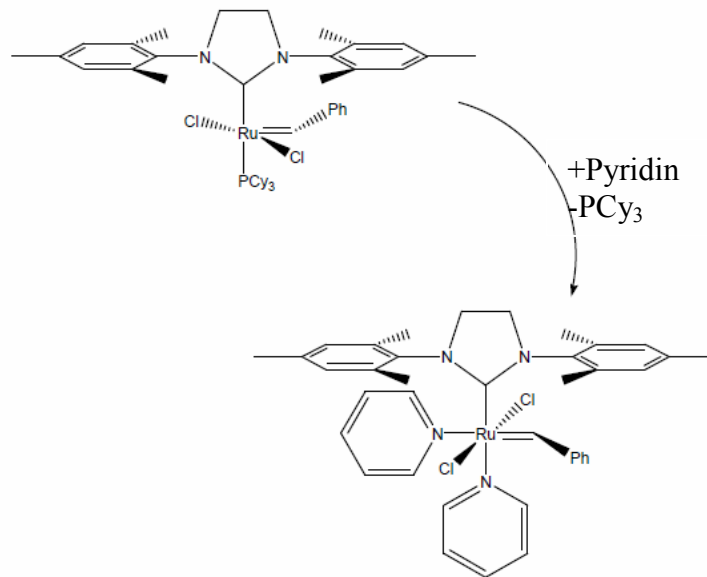


Imidazolium-Salze werden mittels Base deprotoniert und es entsteht das NHC-Carben. Dieses wird mit dem Diphosphinkomplex umgesetzt und es wird ein Ligand ersetzt.

Mittels Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation lässt sich zwar ein höherer Enantionmerenüberschuss erhalten, als mittels der ersten Generation, jedoch sind die Schrock-Katalysatoren reaktiver.



Die Grubbs-Katalysatoren der dritten Generation sind thermisch stabiler und reaktiver, als die Grubbs-2-Katalysatoren. Sie werden hergestellt indem der Grubbs-2-Katalysator mit im Überschuss vorliegendem Pyridin umgesetzt.



Literaturverzeichnis:

- [1]http://www.oci.uni-hannover.de/AK_Kalesse/OCF-vortraege04SS/10.05.04_Olefinmetathese.pdf
- [2]http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/heinze/katja/moc/5_3_carben_carbin_komplexe.pdf
- [3] http://www.oci.uni-hannover.de/AK_Kalesse/OCF-vortraege03WS/brevicommin.pdf
- [4] http://www.kfunigraz.ac.at/~kleinaxe/MO_Kapitel10.pdf
- [5]<http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/heinze/katja/seminar/metathese1.pdf>
- [6] http://www.oci.uni-hannover.de/AK_Kalesse/OCF-vortraege05WS/Doetz_Reaktion.pdf
- [7]<http://www.chm.tu-dresden.de/oc/bauer/OCII/Studentenscripte%20WS%202006-2007/Olefinmetathese.pdf>
- [8] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/index.html
- [9] Dötz, K.H., *Angew. Chem.*, 1984, 96, 573-594
- [10] R.H. Grubbs, *Angew. Chem.*, 2006, 118, 3832-3844
- [11] Y. Chauvin, *Angew. Chem.*, 2006, 118, 3825-3831
- [12] White, Sottos, Geubelle, Moore, *Nature*, 2001, 409, 794-797