

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	5
2.1 Das Bindungsmodell der Metall-Carben-Bindung	5
2.1.1 Allgemeine Betrachtungen	5
2.1.2 Fischer-Carben-Komplexe	5
2.1.3 Schrock-Carben-Komplexe	6
2.1.4 NHC-Komplexe	7
2.1.5 Ruthenium-Cumulenylyden-Komplexe	7
2.2 Carben-Komplexe	9
2.2.1 Heteroatom-substituierte Carben-Komplexe aus Carbonyl-Komplexen	9
2.2.2 Reaktionen am Kohlenstoffatom C ¹ von Alkyl-Komplexen	10
2.2.3 Umsetzung von Metall-Komplexen mit Carbenoiden	12
2.2.4 Additionsreaktionen an längere Cumulenylyden-Liganden	12
2.3 Vinyliden-Komplexe	13
2.3.1 Addition von Elektrophilen an Alkynyl-Komplexe	13
2.3.2 Direkte Aktivierung von terminalen Alkinen und oxidative Addition	14
2.3.3 Der 1,2-H-Shift bei der direkten Aktivierung terminaler Alkine	16
2.4 Allenylyden-Komplexe	18
2.4.1 Lewis-Säure-katalysierte Alkoholabspaltung aus Amino(vinyl)carben-Komplexen	18
2.4.2 Alkynyl-Orthoamid-Methode	18
2.4.3 Abspaltung von Wasser oder Alkoholen	19

2.5	Reaktivität von Vinyliden- und Allenyliden-Komplexen	21
2.5.1	Umsetzung mit Sauerstoff-Nukleophilen	21
2.5.1.1	Intermolekulare Addition von Sauerstoff-Nukleophilen	21
2.5.1.2	Spezialfälle O ₂ und H ₂ O: Entstehung von Carbonyl-Komplexen	22
2.5.1.3	Intramolekulare Cyclisierung nach Umsetzung mit ω -Alkinolen	23
2.5.2	Umsetzung mit Stickstoff-Nukleophilen	24
2.5.3	Unterschiedliche Reaktivität des Allenyliden-Liganden mit Nukleophilen	25
2.5.4	Isomerisierung des Diphenylallenyliden-Liganden	27
2.6	Metathese von Olefinen	28
2.6.1	Der Chauvin-Mechanismus	28
2.6.2	Testreaktionen für die Metatheseaktivität	29
2.6.3	Aufbau und Eigenschaften von Ruthenium-Metathesekatalysatoren	30
2.7	Der κ^3 -facial koordinierende tripodale Ligand „Tp“	34
2.7.1	Allgemeine Betrachtungen	34
2.7.1.1	Der Cyclopentadienyl-Ligand	35
2.7.1.2	Der Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat-Ligand	35
2.7.1.3	Der Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Ligand	36
2.7.2	Aus der Chemie der Ruthenium-Tp-Komplexe	37
2.7.2.1	Vorstufen für die Synthese von Cumulenylden-Komplexen	37
2.7.2.2	Benzylden-Komplexe	37
2.7.2.3	Vinyliden-Komplexe	38
2.7.2.4	Cyclische Oxycarben-Komplexe	38
2.7.2.5	Aminocarben-Komplexe	39
2.7.2.6	Carbonyl-Komplexe	41
2.7.2.7	Allenyliden-Komplexe	42
2.7.3	Katalytische Reaktionen mit Tp-Komplexen	43
2.7.3.1	Olefin-Metathese	43
2.7.3.2	Dimerisierung von terminalen Alkinen	44
2.7.3.3	Synthese von Nitrilen	45

3 Motivation und Aufgabenstellung	47
3.1 Motivation	47
3.2 Aufgabenstellung	48
4 Ergebnisse und Diskussion	49
4.1 Isomerie in Komplexen mit Heteroskorpionat-Liganden	49
4.1.1 Der <i>trans</i> -Einfluss des tripodalen Liganden	49
4.1.2 Mögliche Isomere hinsichtlich der Position der Koordination	50
4.1.3 Isomerie hinsichtlich der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung	51
4.2 Vorstufen für die Synthese von bpza-Cumulenylden-Komplexen	53
4.3 Benzyliden-Komplexe	54
4.3.1 Vorbemerkung	54
4.3.2 Synthese der Benzyliden-Komplexe ausgehend von $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$	54
4.3.3 Röntgenstrukturanalysen der Benzyliden-Komplexe B1 und B2b	58
4.3.4 Synthese der Benzyliden-Komplexe ausgehend von $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2]$	60
4.3.5 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)]$ (B4a)	63
4.4 Vinyliden-Komplexe	65
4.4.1 Vorbemerkung	65
4.4.2 Synthese von aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexen	65
4.4.3 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(=\text{C}=\text{CHToI})(\text{PPh}_3)]$ (V2)	69
4.4.4 Synthese von aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplexen	72
4.4.5 Bildung von Vinyliden-Komplexen: Aromat vs. Aliphat	75
4.4.6 Reaktivität des bpza-Komplexes und Reaktionszeiten	77
4.5 Cyclische Fischer-Carben-Komplexe	78
4.5.1 Vorbemerkung	78
4.5.2 Synthese von oxacyclischen Fischer-Carben-Komplexen	79

4.5.3	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}\{\overline{\text{C}}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}(\text{PPh}_3)]$ (O2a)	83
4.5.4	Reaktivität der Vinyliden-Komplexe mit Methanol	85
4.6	Allenyliden-Komplexe	86
4.6.1	Vorbemerkung	86
4.6.2	Synthese der Allenyliden-Komplexe mit Phenylsubstituenten	87
4.6.3	Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (A1a und A1b)	91
4.6.4	Synthese der Allenyliden-Komplexe mit <i>para</i> -Tolylsubstituenten	93
4.6.5	Umsetzung des bpza-Komplexes $[\text{Ru}(\text{bpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ mit Propargylalkohol	95
4.6.6	Die intensive Farbe der Allenyliden-Komplexe	96
4.6.7	Reaktivität des Allenyliden-Liganden aus theoretischer Sicht	98
4.7	Der Carbonyl-Komplex	100
4.7.1	Vorbemerkung	100
4.7.2	Entstehung und Synthese des Carbonyl-Komplexes $[\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$	100
4.7.3	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (C1)	102
4.8	Aminocarben-Komplexe	104
4.8.1	Vorbemerkung	104
4.8.2	Synthese von Aminocarben-Komplexen ausgehend vom Vinyliden-Komplex V2	104
4.8.3	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}\{\text{C}(\text{NHMe})(\text{CH}_2\text{Tol})\}(\text{PPh}_3)]$	107
4.8.4	Experimente zur Ermittlung des Mechanismus der Amin-Addition	111
4.8.5	Synthese von Aminocarben-Komplexen ausgehend vom Allenyliden-Komplex A2	113
4.8.5.1	Umsetzungen mit Methylamin	113
4.8.5.2	Umsetzungen mit Ammoniak	117
4.8.6	Umsetzungen von V2, A2a und A2b mit Dimethylamin	118
4.9	Durch DFT-Rechnungen erhaltene Erkenntnisse	119
4.9.1	Orientierung und Rotation der Cumulenylyden-Liganden	119
4.9.1.1	Vorausgehende Beobachtungen	119
4.9.1.2	Orientierungen der Orbitale	120

4.9.1.3 Orientierungen der Cumulenylyden-Liganden	123
4.9.1.4 Berechnung der Rotationsbarriere des Vinyliden-Liganden im Komplex V2	125
4.9.2 Nukleophile Additionen an Vinyliden-Komplexe	127
4.9.2.1 Addition von Methylamin	127
4.9.2.2 Addition von Dimethylamin	134
4.9.2.3 Cyclisierung der Oxycarben-Komplexe	135
4.9.2.4 Addition von Methanol	137
4.10 Versuche zur Katalyse mit den neuen Komplexen	138
4.10.1 Olefin-Metathese	138
4.10.2 Synthese von Nitrilen	140
4.11 Diskussion	142
4.11.1 Isomerie	142
4.11.2 Spektroskopische Gemeinsamkeiten und Unterschiede	144
4.11.3 Nur wenige Komplexe mit dem bpza-Liganden	146
4.11.4 Vergleich der tripodalen Ligand-Klassen Cp, Tp und bpza	146
5 Experimenteller Teil	149
5.1 Allgemeines	149
5.1.1 Arbeitstechniken	149
5.1.2 Analytische und spektroskopische Verfahren	149
5.1.3 Ausgangsverbindungen	152
5.2 Synthese der Vorstufen	153
5.2.1 Propargylalkohole zur Synthese der Allenyliden-Komplexe	153
5.2.2 Kaliumsalze der Liganden	154
5.2.3 Amin-Lösungen	154
5.2.4 [Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃) ₂] in größeren Mengen	154
5.2.5 [RuCl ₂ (=CHPh)(PPh ₃) ₂]	155

5.3 Benzyliden-Komplexe	156
5.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Benzyliden-Komplexe	156
5.3.2 [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy ₃)] (B1)	156
5.3.3 [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy ₃)] (B2)	157
5.3.4 [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PPh ₃)] (B3)	158
5.3.5 [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh ₃)] (B4)	159
5.4 Vinyliden-Komplexe	160
5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Vinyliden-Komplexe	160
5.4.2 [Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃)(=C=CHPh)] (V1)	160
5.4.3 [Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃)(=C=CHTol)] (V2)	161
5.4.4 [Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃)(=C=CH(C ₃ H ₇))] (V3)	162
5.4.5 [Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃)(=C=CH(C ₄ H ₉))] (V4)	164
5.5 Oxacyclische Fischer-Carben-Komplexe	165
5.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der cyclischen Oxycarben-Komplexe	165
5.5.2 [Ru(bdmpza)Cl(= $\overline{\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}}$)(PPh ₃)] (O1)	165
5.5.3 [Ru(bdmpza)Cl(= $\overline{\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{O}}$)(PPh ₃)] (O2)	166
5.6 Allenyliden-Komplexe	168
5.6.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Allenyliden-Komplexe	168
5.6.2 [Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃)(=C=C=CPh ₂)] (A1)	168
5.6.3 [Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃)(=C=C=CTol ₂)] (A2)	170
5.7 Der Carbonyl-Komplex	172
5.8 Aminocarben-Komplexe	173
5.8.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Aminocarben-Komplexe	173
5.8.2 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NH ₂)CH ₂ Tol}(PPh ₃)] (N1)	173
5.8.3 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH ₂ Tol}(PPh ₃)] (N2)	174

5.8.4 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH=CTol ₂ }(PPh ₃)] (N3a, Carben <i>trans</i> Pyrazol)	175
5.8.5 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH=CTol ₂ }(PPh ₃)] (N3b, Carben <i>trans</i> Carboxylat)	176
5.9 Versuche zur Katalyse	177
5.9.1 Olefin-Metathese	177
5.9.2 Nitril-Synthese	177
5.10 Quantenmechanische Berechnungen	178
5.11 Kristallographie	179
6 Zusammenfassung	183
7 Literatur	193
8 Verbindungsübersicht	205
Dank	211