

1 Einleitung

Eine der erstaunlichsten Reaktionen in der Chemie ist die Olefin-Metathese. Im Gegensatz zur Steuererklärung, die Friedrich Merz träumte auf einem Bierdeckel unterbringen zu können, gelingt dies mit der schematischen Darstellung dieser Reaktion. Rolf Saalfrank erklärte den Ablauf der Olefin-Metathese auf diesem geringen Raum [1], nachdem im Jahr 2005 Yves Chauvin, Richard Schrock und Robert Grubbs gemeinsam den Nobelpreis für Chemie erhalten hatten. Bereits 1971 hatte Chauvin den Mechanismus der Metathesereaktion erkannt [2]. Fast 20 Jahre später veröffentlichte dann Schrock den ersten in der Ringschlussmetathese effektiven (1990) [3] und Grubbs den ersten luftstabilen Metathesekatalysator (1992) [4].

Allgemein versteht man unter Olefin-Metathese den wechselseitigen Austausch der CR_2 -Einheiten zweier Olefine in einer Gleichgewichtsreaktion (Abb. 1-1).

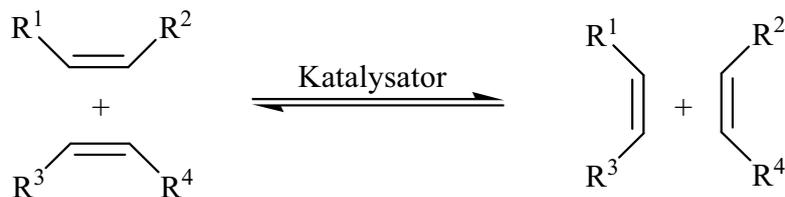


Abb. 1-1. Prinzip der Metathesereaktion.

Die Olefin-Metathese kommt heutzutage in vielen Bereichen der chemischen Synthese und Produktion zum Einsatz. So stellt die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen noch immer eine große Herausforderung dar. Neben der Konformationsstabilität sind C-C-Doppelbindungen gut funktionalisierbar. Zu ihnen gelangt man oft nur durch Eliminierungsreaktionen aus Molekülen, deren Atome über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind [5]. Bei Polymerisationen ausgehend von Olefinen entstehen auf vielen Wegen Produkte, die ein gesättigtes Gerüst haben [6], was die weitere Funktionalisierung sehr schwierig macht. Viele dieser Reaktionen erfordern drastische Reaktionsbedingungen [7]. Zwar müssen für eine Metathese-Reaktion bereits Doppelbindungen vorliegen, und es wird eine Triebkraft benötigt, welche die Gleichgewichtsreaktion zum gewünschten Produkt hin treibt. Dafür verläuft die Olefin-Metathese aber bei geeignetem Katalysator unter milden Bedingungen und sehr selektiv.

Die Entwicklung der Metathesereaktion trieb zunächst die Polyolefinchemie voran. Durch Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) kann beispielsweise recht einfach aus Cyclopenten ein Polymer erhalten werden, das gummiartige Eigenschaften aufweist (Abb. 1-2) [8].

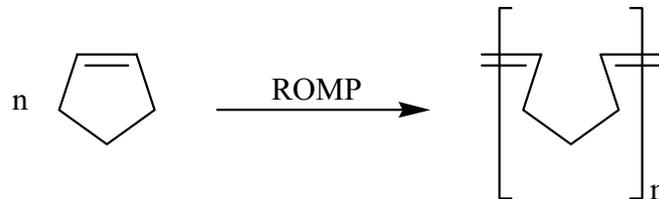


Abb. 1-2. Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) von Penten.

Nachdem sich ein eigenständiges Forschungsgebiet zur Olefin-Metathese gebildet hatte, gelang es immer besser, die Katalysatoren auf die Anwendungen anzupassen und effektiver zu gestalten. Nicht jeder Katalysator eignet sich für jede Metathesereaktion, sei es, dass er einfach nicht ausreichend schnell katalysiert oder dass er nicht selektiv oder stabil genug ist. Der „Grubbs-Katalysator erster Generation“ [9] wurde in zahlreichen Einsatzgebieten durch andere Katalysatoren, die in vielen Eigenschaften besser sind, abgelöst. Gleichwohl erfreut er sich weiterhin großer Beliebtheit, weil er vielseitig eingesetzt werden kann und kommerziell zu erschwinglichen Preisen erhältlich ist. Ein Beispiel ist sein Einsatz bei der Naturstoffsynthese von (–)-Halosalin [10], bei der eine Dominoreaktion zweier Metathesereaktionen vorliegt (Abb. 1-3). Die erste ist die Ringöffnungs-Metathese (ROM) des Fünfrings, bei der bereits einer der beiden Sechsringe gebildet wird. Der zweite Sechsring entsteht durch eine Ringschluss-Metathese (RCM) zwischen den dann enger benachbarten endständigen Doppelbindungen.

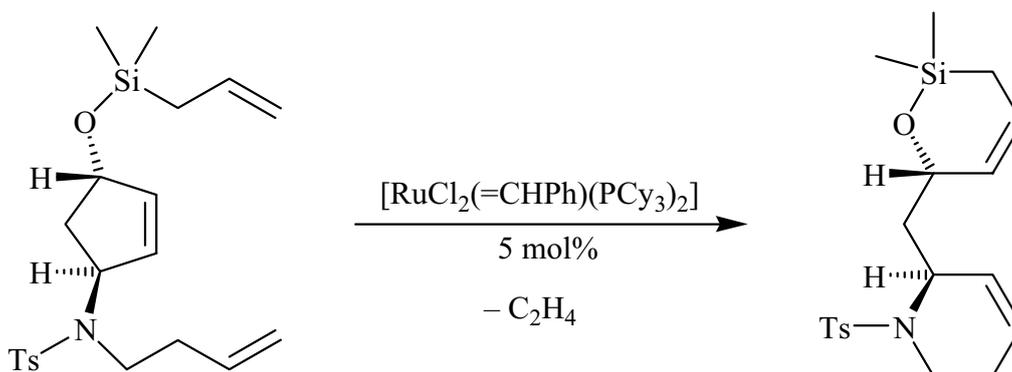


Abb. 1-3. ROM/RCM-Domino-Metathesereaktion bei der Synthese des Naturstoffs (–)-Halosalin.

Besonders Katalysatoren mit Ruthenium als Zentralmetall haben sich als geeignet für die Olefin-Metathese erwiesen [11]. Neben hoher katalytischer Aktivität weisen sie eine geringere Empfind-

lichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser auf als beispielsweise die Molybdän-Komplexe von Schrock (siehe Kap. 2.2.2).

Dass die Metathese-Erklärung im Gegensatz zur Steuererklärung auf einen Bierdeckel passt, heißt aber noch lange nicht, dass damit alles gesagt wäre. Zahlreiche Faktoren, darunter Lösungsmittel, Substrate, Additive und Reaktionsbedingungen, beeinflussen die Metathesereaktion. Im Zentrum stehen aber stets die Katalysatoren. Da es sich dabei um Übergangsmetallkomplexe handelt, sind die Katalysatoren auch der für diese Arbeit interessanteste Teil der Metathesereaktion, weshalb ihre Beschaffenheit in Kapitel 2.6 näher beleuchtet wird. In den meisten Metatheseprekatalysatoren, so auch den bereits genannten von Grubbs und Schrock, ist einer der Liganden ein Carben-Ligand, aber auch Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe wurden erfolgreich in Olefin-Metathesereaktionen eingesetzt [12, 13].

2 Allgemeiner Teil

2.1 Das Bindungsmodell der Metall-Carben-Bindung

2.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Bei der Bindung zwischen dem Zentralmetall und dem Carben-Liganden handelt es sich um eine formale Doppelbindung (die als eine der beiden Doppelbindungen in den Metathese-Katalysezyclus eingeht). Für das Carben-Kohlenstoffatom werden abhängig vom Komplex Reaktivitäten von nukleophil bis elektrophil gefunden.

Ein Carben-Fragment ist ein Kohlenstoffatom mit zwei Substituenten und zwei Valenzelektronen, die keine Bindung eingehen. Dieses Teilchen ist extrem reaktiv und kann an Übergangsmetallen stabilisiert werden. Dabei kommt es zur Ausbildung einer σ - und einer mehr oder minder stark polarisierten π -Bindung. Das Carben-Fragment weist ein sp^2 - und ein p_z -Orbital auf. In einem Singulett-Carben besetzen beide Elektronen das sp^2 -Orbital und das p_z -Orbital bleibt unbesetzt. In einem Triplett-Carben befindet sich in jedem dieser Orbitale ein Elektron mit parallelem Spin. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Orbitalen steigt, wenn Substituenten mit Heteroatomen Elektronendichte zu sich ziehen, wodurch der Singulett-Zustand energetisch günstiger wird. Carben-Liganden haben σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften.

Die Reaktivität eines Carben-Komplexes als Nukleophil oder Elektrophil und die jeweilige Ausprägung davon hängt wesentlich vom Zentralmetall, dessen Oxidationsstufe und den koordinierten Liganden ab. Obwohl der Übergang in der Reaktivität fließend ist, wird zwischen zwei Klassen von Carben-Komplexen unterschieden.

2.1.2 Fischer-Carben-Komplexe

Die „Fischer-Carben-Komplexe“ [14] setzen sich formal aus Komplexfragmenten später Übergangsmetalle in niedriger Oxidationsstufe und Singulett-Carbenen zusammen. Sie sind Heteroatom-stabilisiert. Durch Wechselwirkung des doppelt besetzten sp^2 -Orbitals des Carben-Fragments mit einem leeren d-Orbital des Metalls kommt es zur Ausbildung einer σ -Bindung (Abb. 2-1a). Zusätzliche Stabilisierung erfährt der Komplex durch eine „Rückbindung“ des

Metallzentrums zum Carben-Liganden, bei der ein doppelt besetztes d-Orbital mit dem leeren p_z -Orbital wechselwirkt (Abb. 2-1b). Für weitere Elektronendichte und somit Stabilisierung sorgen Heteroatomsubstituenten oder im erweiterten Sinne auch Arylgruppen am Carben-Kohlenstoffatom (Abb. 2-1c).

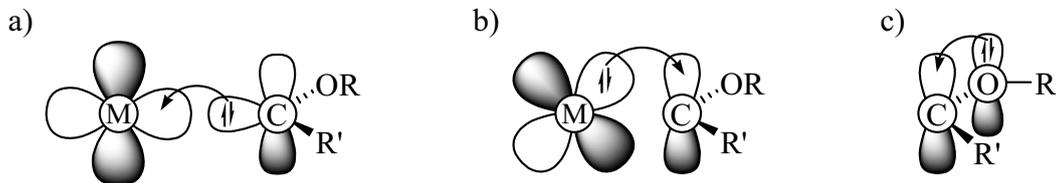


Abb. 2-1. Bindungsverhältnisse in Fischer-Carben-Komplexen.

Da das Zentralmetall zahlreiche π -Akzeptoren koordiniert, fällt die Rückbindung schwach aus. Die Bindungsordnung zwischen dem Heteroatom und dem Carben-Kohlenstoffatom erhöht sich im Rahmen der Stabilisierung, wodurch der Doppelbindungscharakter der Carben-Bindung abnimmt. Das so positiviert Carben-Kohlenstoffatom reagiert als Elektrophil (Abb. 2-2).

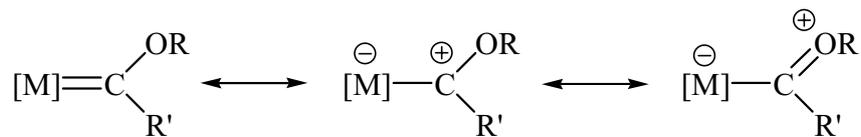


Abb. 2-2. Mesomere Grenzstrukturen eines Fischer-Carben-Komplexes.

2.1.3 Schrock-Carben-Komplexe

„Schrock-Carben-Komplexen“ [15] lassen sich als aus einem Triplett-Carben und einem frühen Übergangsmetall mit zwei ungepaarten Elektronen gebildet betrachten. Es kommt wiederum formal zur Ausbildung einer σ - und einer π -Bindung mit den beiden Orbitalen des Carben-Fragments (Abb. 2-3a).

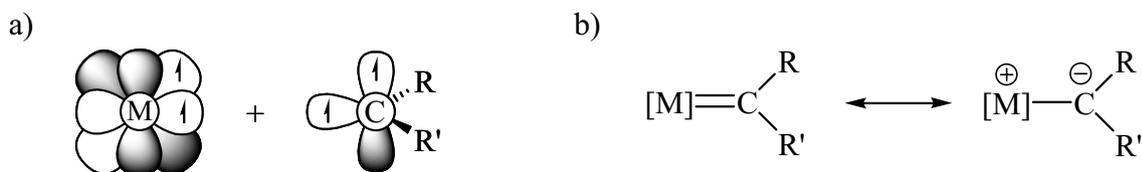


Abb. 2-3. Bindungsverhältnisse und mesomere Grenzstrukturen in Schrock-Carben-Komplexen.

Fehlende Stabilisierung des Carben-Fragments und keine π -Akzeptorliganden am Zentralmetall ermöglichen eine gute Rückbindung und somit hohe Elektronendichte am Carben-Kohlen-

stoffatom, wodurch dieses als Nukleophil reagiert. Der Doppelbindungscharakter ist hier stärker ausgeprägt als bei den Fischer-Carben-Komplexen (Abb. 2-3b).

2.1.4 NHC-Komplexe

Bislang nicht erwähnt wurde eine weitere Klasse von Carben-Komplexen, nämlich solche mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden (Abkürzung: NHC). Das Carben-Kohlenstoffatom ist dabei durch Wechselwirkung mit den π -Elektronen zweier Stickstoffatome stabilisiert. Alle drei Atome sind in der Regel Teil eines Fünfringes. Die ersten dieser Carben-Komplexe wurden 1968 von Wanzlick [16] und Öfele [17] veröffentlicht. Im Laufe vieler Jahre wurden *N*-heterocyclische Carben-Komplexe von zahlreichen Metallen hergestellt [z. B. 18]. Zu neuer Aufmerksamkeit verhalf den NHC-Liganden 1991 Arduengo durch die erstmalige Isolierung eines freien *N*-heterocyclischen Carbens [19]. Die Untersuchungen von Öfele zeigen, dass NHC-Liganden aufgrund ihrer Eigenschaften gute σ -Donoren und schlechte π -Akzeptoren sind und viel eher mit Phosphan- als mit Schrock-Carben-Liganden verglichen werden müssen [20]. Die Art und Weise der Koordination verdeutlicht Abb. 2-4, worin **I** und **II** die σ -Donoreigenschaft zeigen. Die Darstellung **III** mit einer Carben-Bindung ist zwar verbreitet, gibt die Gegebenheiten aber nicht korrekt wieder. Herrmann brachte NHC-Liganden erstmals und sehr erfolgreich in einem Katalysator zum Einsatz [21].

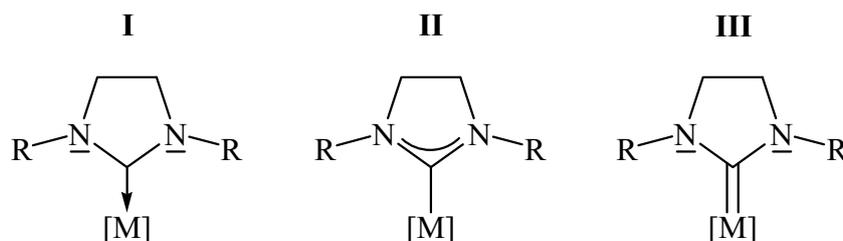


Abb. 2-4. Art und Weise der Koordination eines NHC-Liganden.

2.1.5 Ruthenium-Cumulenylden-Komplexe

Bei einem Carben-Komplex liegt formal eine Doppelbindung zwischen dem Zentralmetall und dem Carben-Kohlenstoffatom vor. Dieses trägt seinerseits zwei Substituenten. Durch schrittweise Insertionen weiterer (=C)-Einheiten leiten sich Vinyliden- und Allenylden-Komplexe sowie höhere Homologe ab (Abb. 2-5). Allgemein ist die Rede von Cumulenylden-Liganden oder Metallacumulenen-Komplexen vom Typ $[M](=C)_nR^1R^2$. Der einfachste Fall, $n=1$, ist der Carben-Komplex, und genau genommen ist ein Carben- kein Cumulenylden-Ligand. Aufgrund der

chemischen Gemeinsamkeiten von Komplexen dieses Typs mit $n=1$ und $n>1$ umfasst der Begriff „Cumulenyliden“ in dieser Arbeit aber auch Carben-Liganden und -Komplexe.

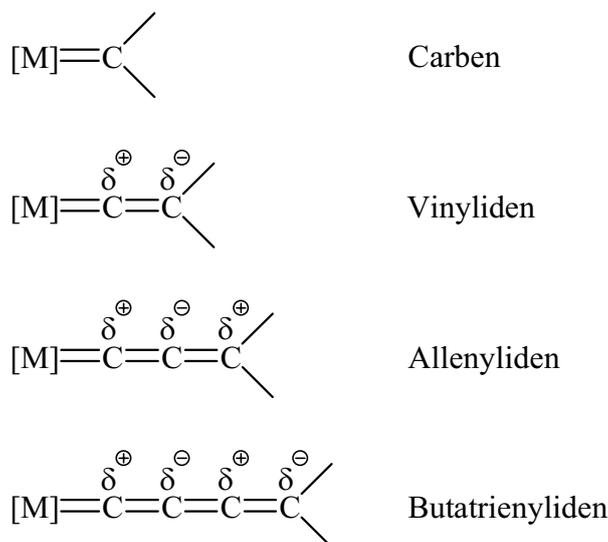


Abb. 2-5. Cumulenyliden-Liganden.

Allgemein besitzen Cumulenyliden-Liganden σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften. Die Elektronendichten an den Kohlenstoffatomen der kumulierten Kette alternieren ab dem Vinyliden-Liganden. Ungeradzahlige Kohlenstoffatome sind darin elektrophil, geradzahlige nukleophil (Abb. 2-5). Während die Rotation um eine klassische Doppelbindung zumindest bei Raumtemperatur nicht stattfindet, was auch für C-C-Doppelbindungen in einer Cumulenyliden-Ligandkette gilt, wurde für die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in Cumulenyliden-Komplexen eine bei Raumtemperatur schnelle Rotation gefunden (siehe Kap. 4.1.3).

Die Synthesen und Untersuchungen von Ruthenium-Komplexen mit Cumulenyliden-Liganden sind zahlreich [22–33, 155]. Auf einige historisch oder für diese Arbeit relevante Komplexe wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.