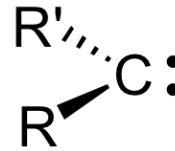


Carbenkomplexe

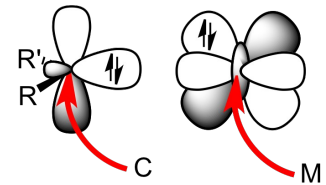
Allgemeines:

- Carbene (R, R' = H)
 - o Instabil
- Variation von R
 - o Kann stabil sein
- Bildung von Übergangsmetallkomplexen
 - o Stabil
- ÜM-C Doppelbindung
- Carben C: sp² hybridisiert

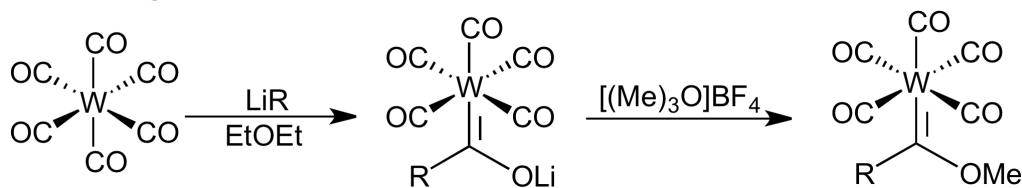


Fischer-Carbene:

- ÜM in niedriger Oxidationsstufe
- Singulett- C und Singulett- ÜM
- Substituenten: π-Elektronen-Donoren (meistens: OR, NR₂)
- Reaktivität am Carben-C: elektrophil

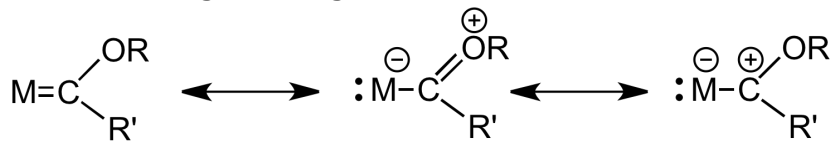


Standardsynthese von Fischer-Carbenen:



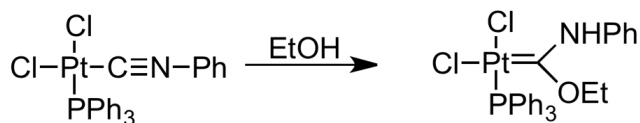
Mesomerie

- Bindungsordnung zwischen 1 und 2



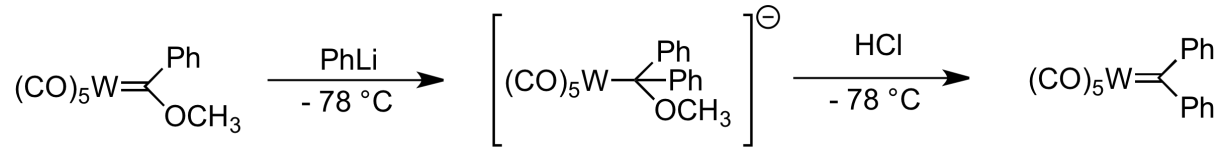
Weitere Synthese von Fischer-Carbenen:

- Addition von ROH, R'RNH an Isocyanid-Komplexe
- Macht nicht isolierbare Carbene als Carbenkomplexe zugänglich

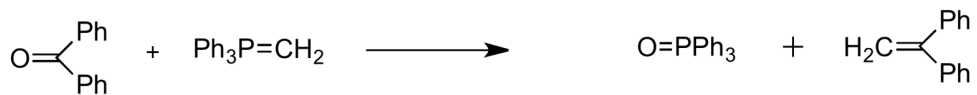
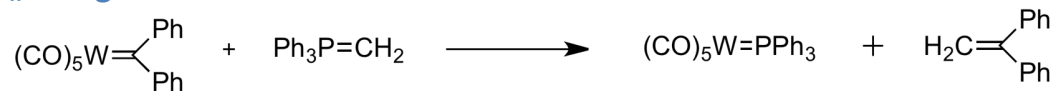


Reaktionen von Fischer-Carbenen:

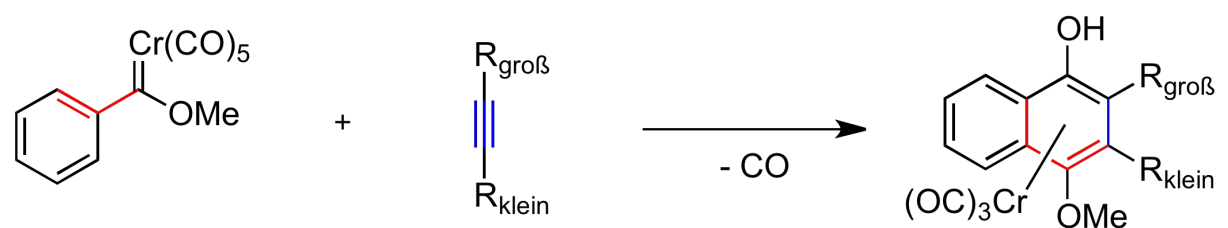
- Reaktion von Nucleophilen mit dem Carben-C-Atom (elektrophil)



„Wittig“-Reaktion:



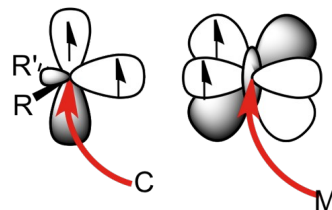
Dötz-Reaktion:



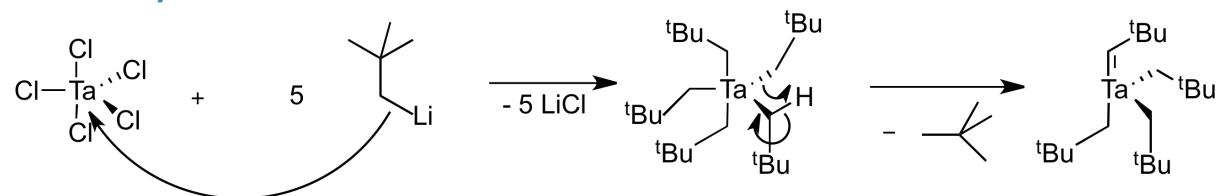
- Insertionsreaktion, Ringschlussreaktion

Schrock-Carbene

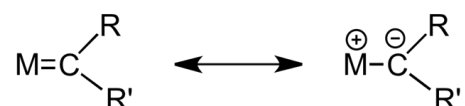
- ÜM in hoher Oxidationsstufe
- Triplett-C und Triplett-ÜM
- Keine π -Elektronen-Donoren
- Reaktivität am Carben-C: nucleophil



Standardsynthese der Schrock-Carbene:



Mesomerie:



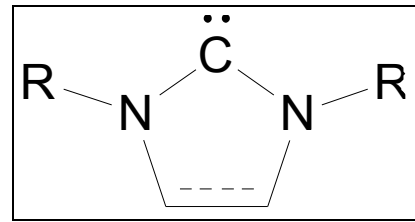
NHCs

1991 Erstmals durch Arduengo isoliert.

-(Kinetisch) Stabil gegen O₂, CO

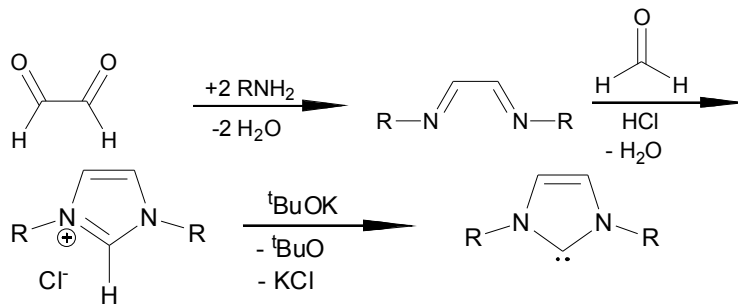
-pK_a ca 20-30 in H₂O

-Hydrolysieren sehr schnell

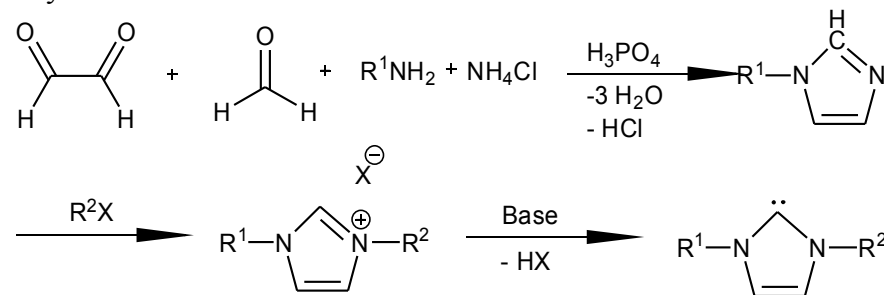


NHC Darstellung:

Klassische Synthese:

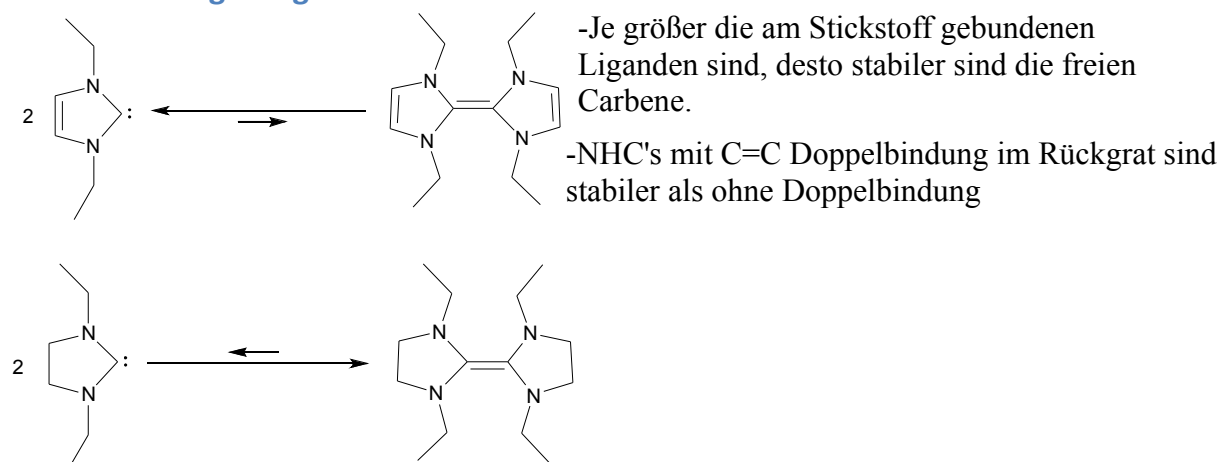


Asymmetrische Variante:



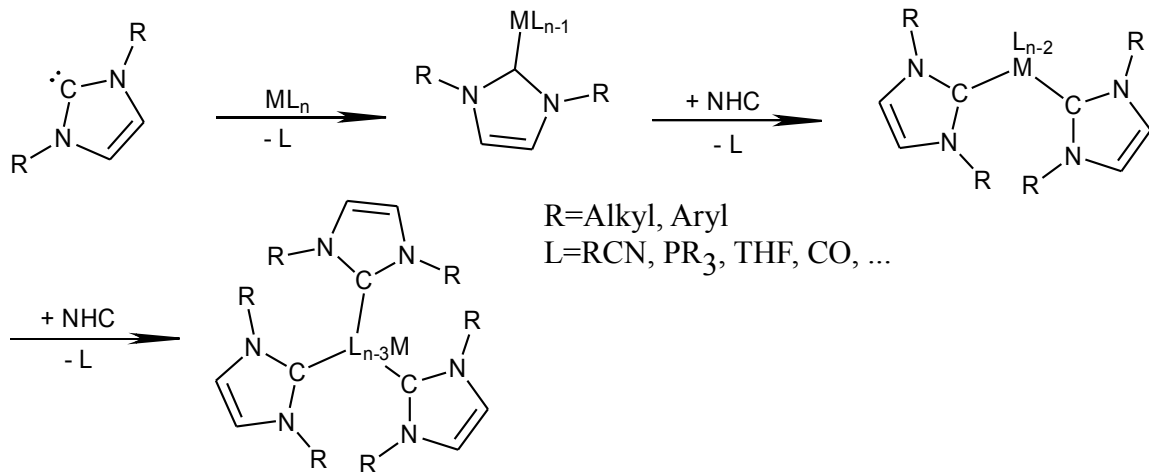
Neben den zwei gezeigten Varianten gibt es unzählige weitere Synthesewege.

Dimerisationsgleichgewicht:

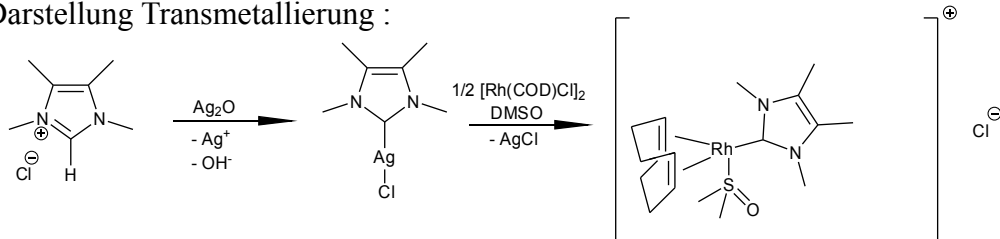


NHC Komplexe:

Darstellung: Direktsynthese



Darstellung Transmetallierung :



Vorteil der Transmetallierung ist , dass keine freien Carbene benötigt werden und somit auch Komplexe aus instabilen NHC leichter zugänglich sind

Eigenschaften:

- starke σ -Bindung, schwache π -Rückbindung
- relativ stabil
- nahezu alle Metalle bilden NHC Komplexe
- leicht synthesierbar
- sehr nützliche und vielseitige Katalysatoren (Kreuzkupplungen, Metathese-Reaktionen, Polymerisationen, Hydroaminierung, Hydroarylierung, ...)

Weitere stabile cyclische Carbene

