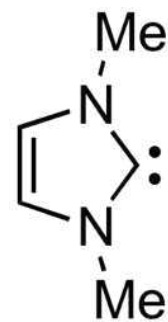
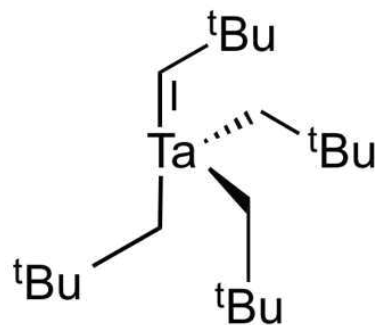
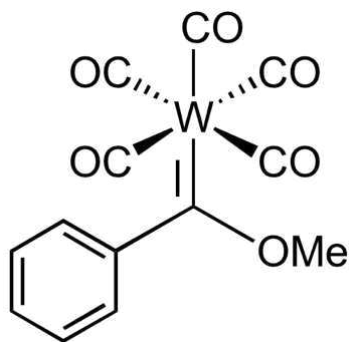


Carbenkomplexe

Vortrag von Marcel Lang und Malin Reller

Institut für Anorganische Chemie, Fakultät Chemie- und Biowissenschaften

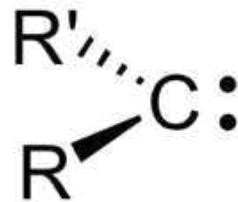


Gliederung

- Allgemeines
- Fischer-Carbene
 - Eigenschaften
 - Synthese
 - Anwendung
- Schrock-Carbene
 - Eigenschaften
 - Synthese
 - Anwendung
- NHCs
 - Eigenschaften
 - Synthese
 - Anwendung
- Weitere stabile cyclische Carbene

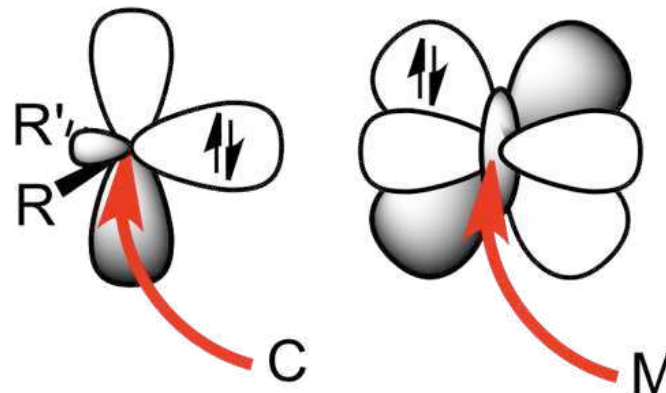
Allgemeines

- Carbene (R, R' = H)
 - Instabil
- Variation von R
 - Kann stabil sein
- Bildung von Übergangsmetallkomplexen
 - Stabil
- ÜM-C Doppelbindung
- Carben-C: trigonal-planare Konfiguration (sp^2 -Hybridisierung)
- Unterscheidung zwischen Fischer- und Schrock-Carbenen



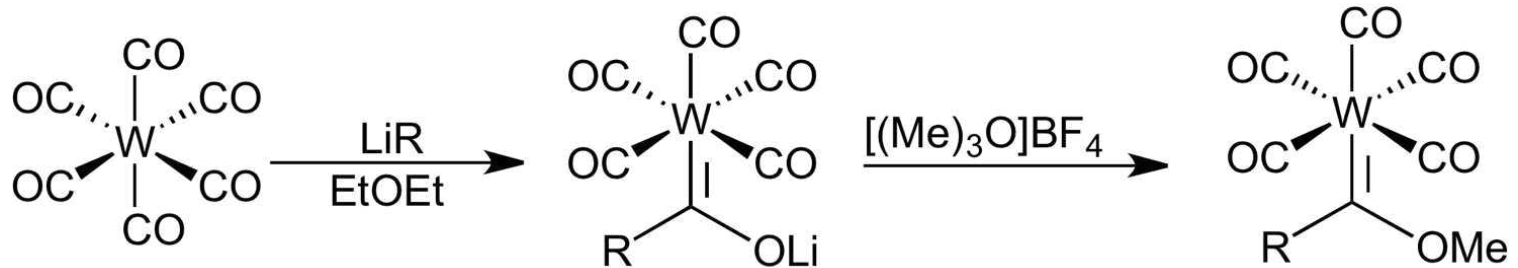
Fischer-Carbene

- ÜM in niedriger Oxidationsstufe
- Singulett-C und Singulett-ÜM
- σ -Hinbindung von C zu ÜM
- (schwache) π -Rückbindung von ÜM zu C
- Substituenten: π -Elektronen-Donoren (meistens: OR, NR₂)
- Reaktivität am Carben-C: elektrophil



Standardsynthese von Fischer-Carbenen

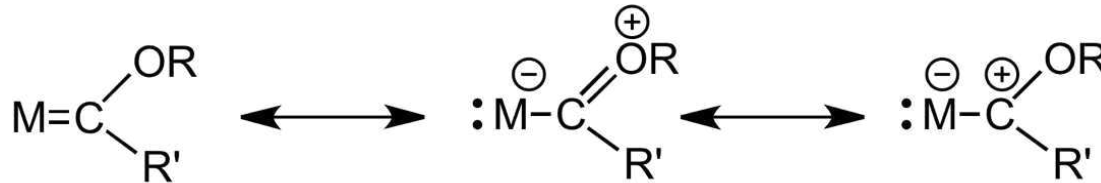
- Addition von Lithiumalkylen an M-CO



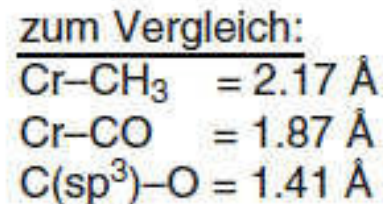
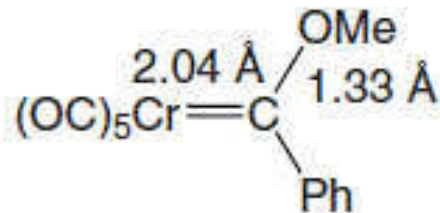
- C-Atom in koordiniertem CO stärker positiv polarisiert als in CO
 - Nucleophiler Angriff möglich

Bindungslängen, -ordnungen, Mesomerie

■ Mesomerie:



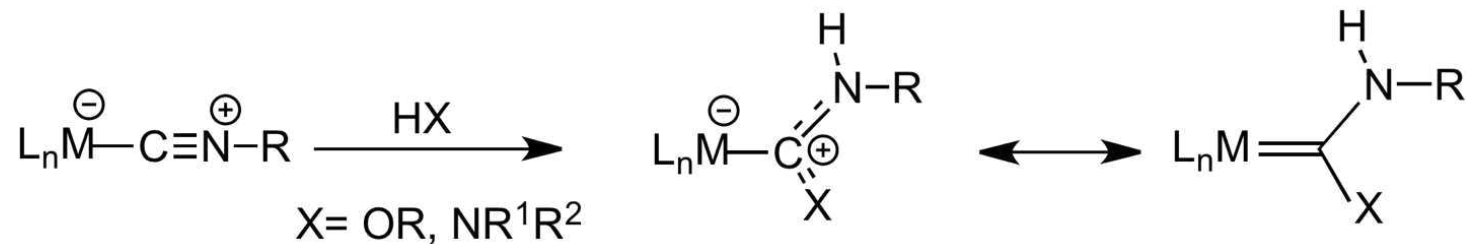
■ Bindungsordnung liegt zwischen 1 und 2



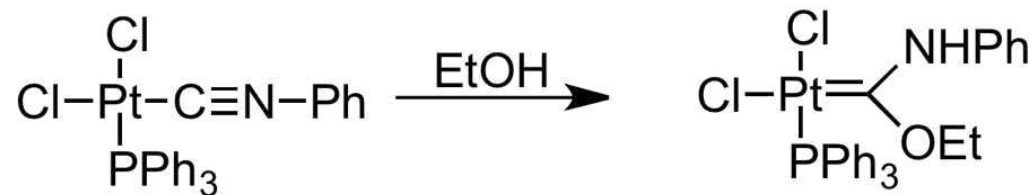
Quelle: E. Riedel et al., *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, New York, **2007**.

Synthese von Fischer-Carbenen

- Addition von ROH, R¹R²NH an Isocyanid-Komplexe
- Bei sekundären Aminen
 - Cyclisch
- Macht viele nicht isolierbare Carbene als Carbenkomplexe zugänglich

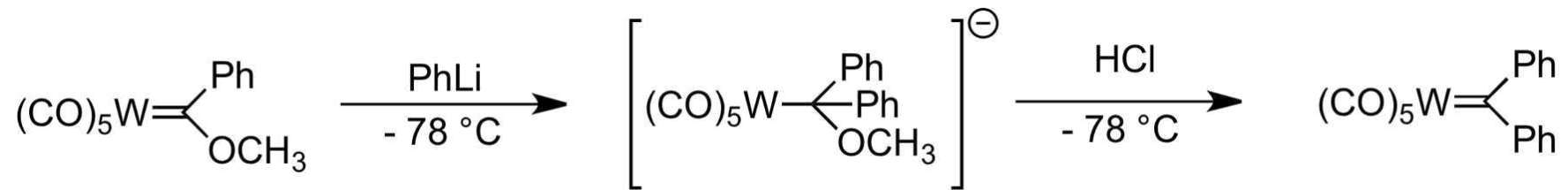


- Beispiel:



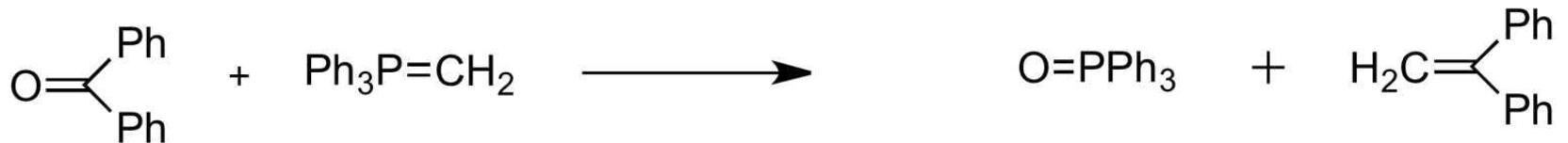
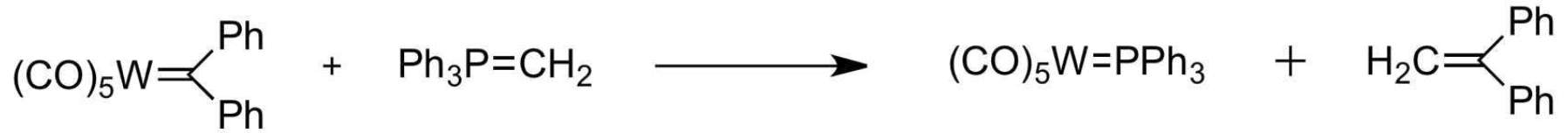
Reaktionen von Fischer-Carbenen

- C-Atom elektrophil
- Relativ inert
- Reagieren mit Aminen und Lithiumalkylen zu anderen Carbenkomplexen
 - Nucleophiler Angriff auf das Carben-C-Atom



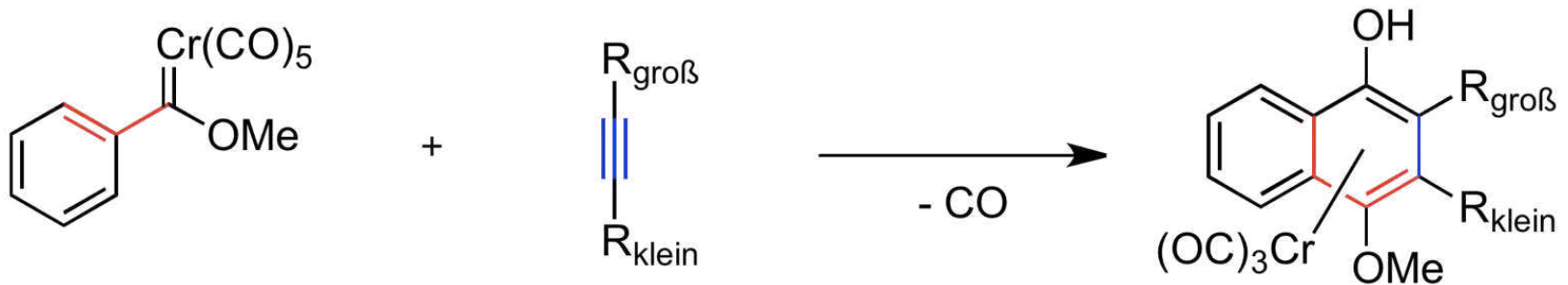
„Wittig“-Reaktion

- Reaktion verläuft analog zu Wittig
- Ylid/Ylen: Phosphoniumion
- Carbenkomplex verhält sich wie Carbonylverbindung




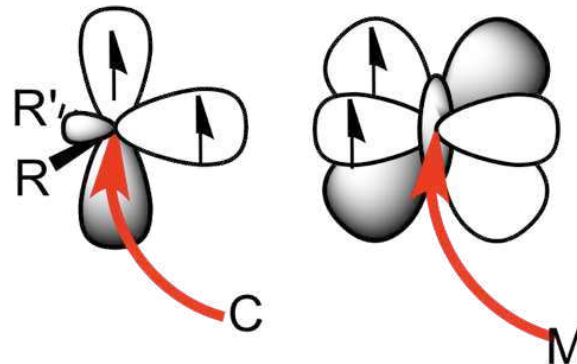
Dötz-Reaktion

- Reaktion eines Fischer-Carbens mit einem Alkin und einem CO
 - Ringschlussreaktion
- Gute Kontrolle der Regiochemie
- Reaktion wird für Naturstoffsynthesen eingesetzt
 - Bsp.: Vitamin-K-Synthese



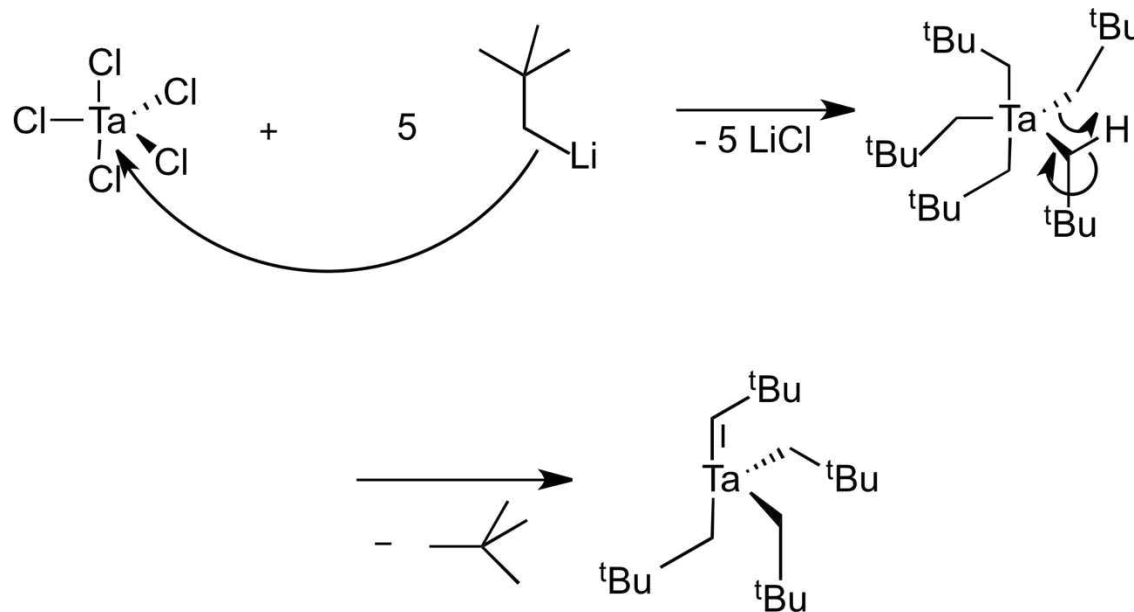
Schrock-Carbene

- ÜM in hoher Oxidationsstufe
- Triplett-C und Triplett-ÜM
- Starke σ -Bindung
- Starke π -Bindung  „richtige“ Doppelbindung
- Keine π -Elektronen-Donoren (Bsp.: R= H, R'= H)
- Reaktivität vom Carben-C: nucleophil



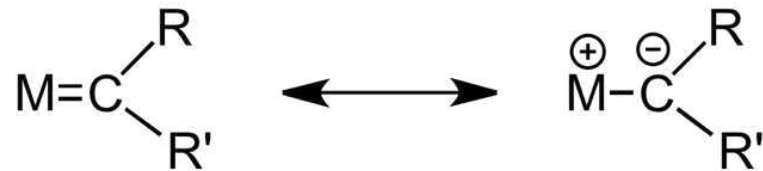
Standardsynthese der Schrock-Carbene

- α -Deprotonierung
- Reaktion: intramolekular
- C,H substituiert
- Elektronenarmes Metall

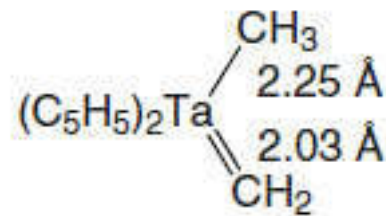


Bindungslängen, Mesomerie

■ Mesomerie:



■ Bindungslängen:

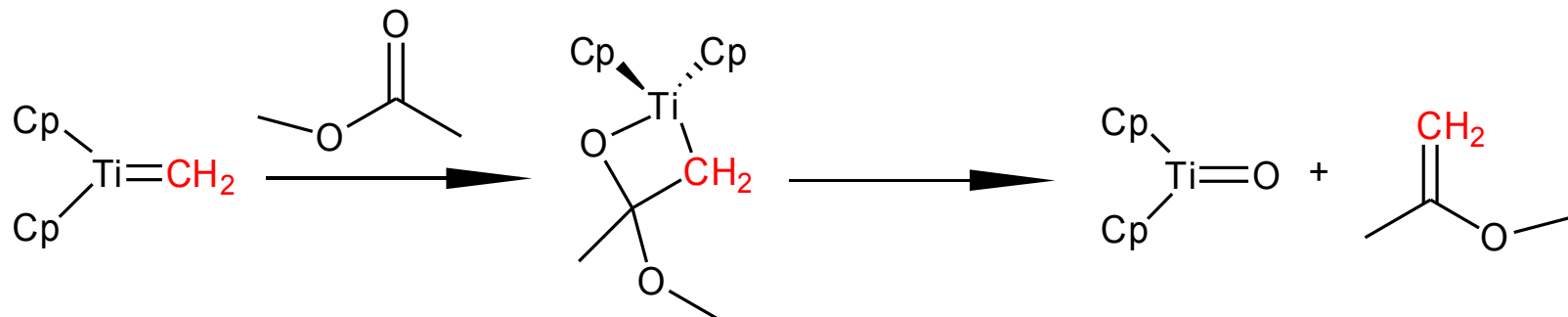
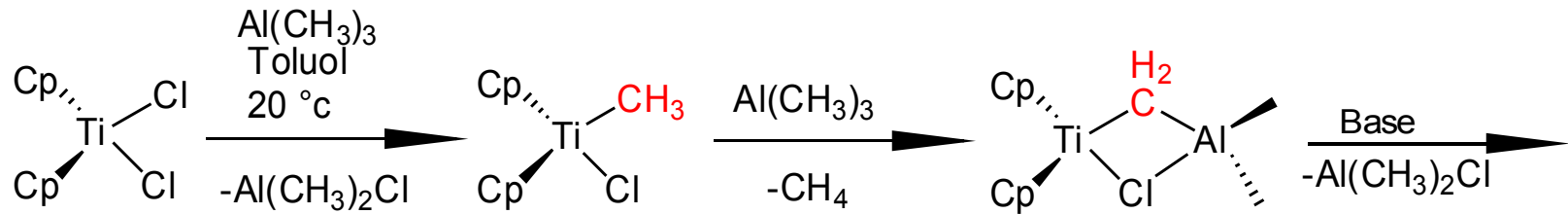


Quelle: E. Riedel et al., *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, New York, **2007**.

Schrock Carbene

Anwendung:

Tebbe Reagenz zur Methylierung:



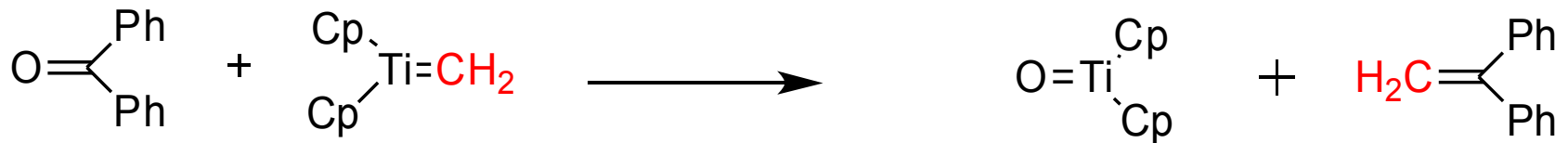
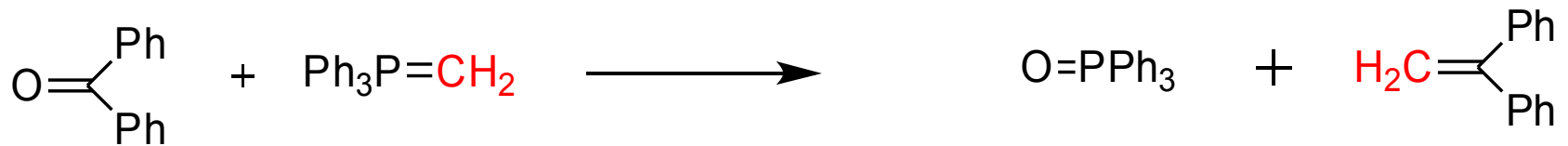
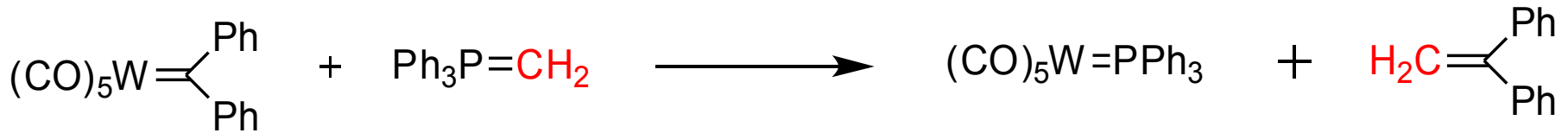
Die Reaktion verläuft analog zur Wittig-Reaktion allerdings können auch Ester methyliert werden.

Schrock Carbene

Anwendung:

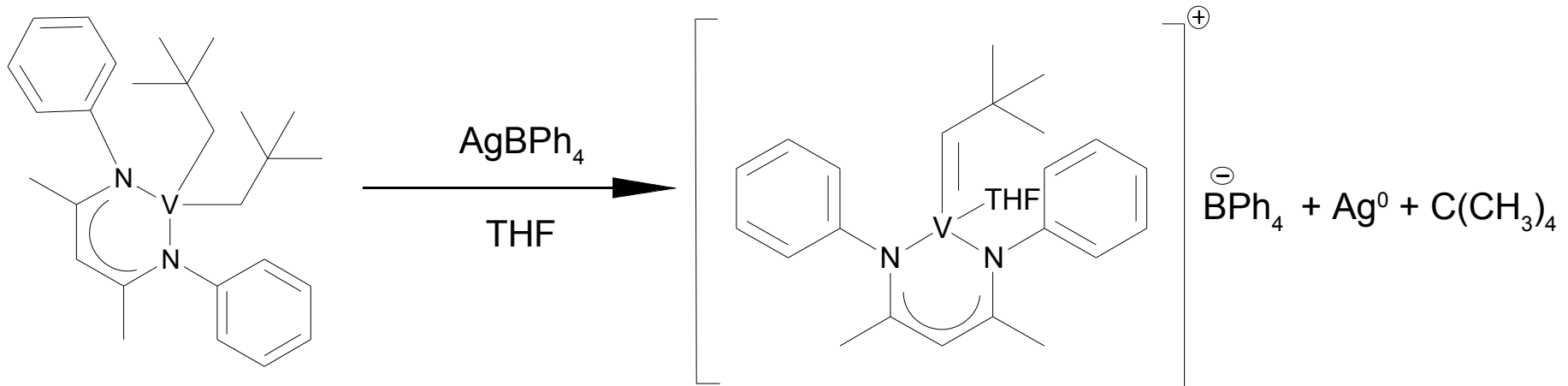
Tebbe Reagenz zur Methylierung:

Vergleich mit Fischer Carben und Wittig Reaktion



Schrock Carbene

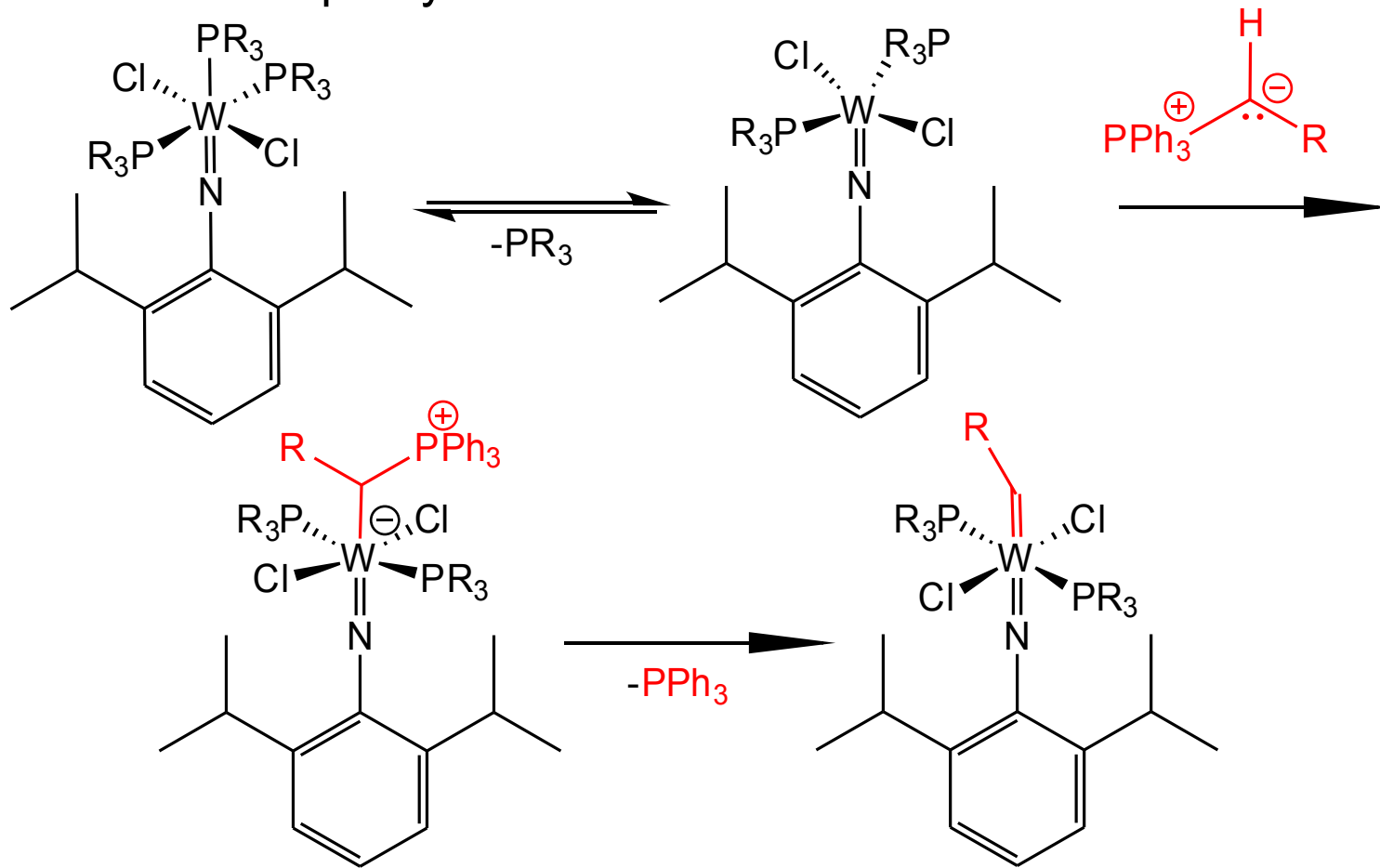
Oxidation von Übergangsmetallen durch Ag^{I} -Salze:



[P. de Frémont et al., *Coordination Chemistry Reviews* 253, 2009, 862-892.]

Schrock Carbene

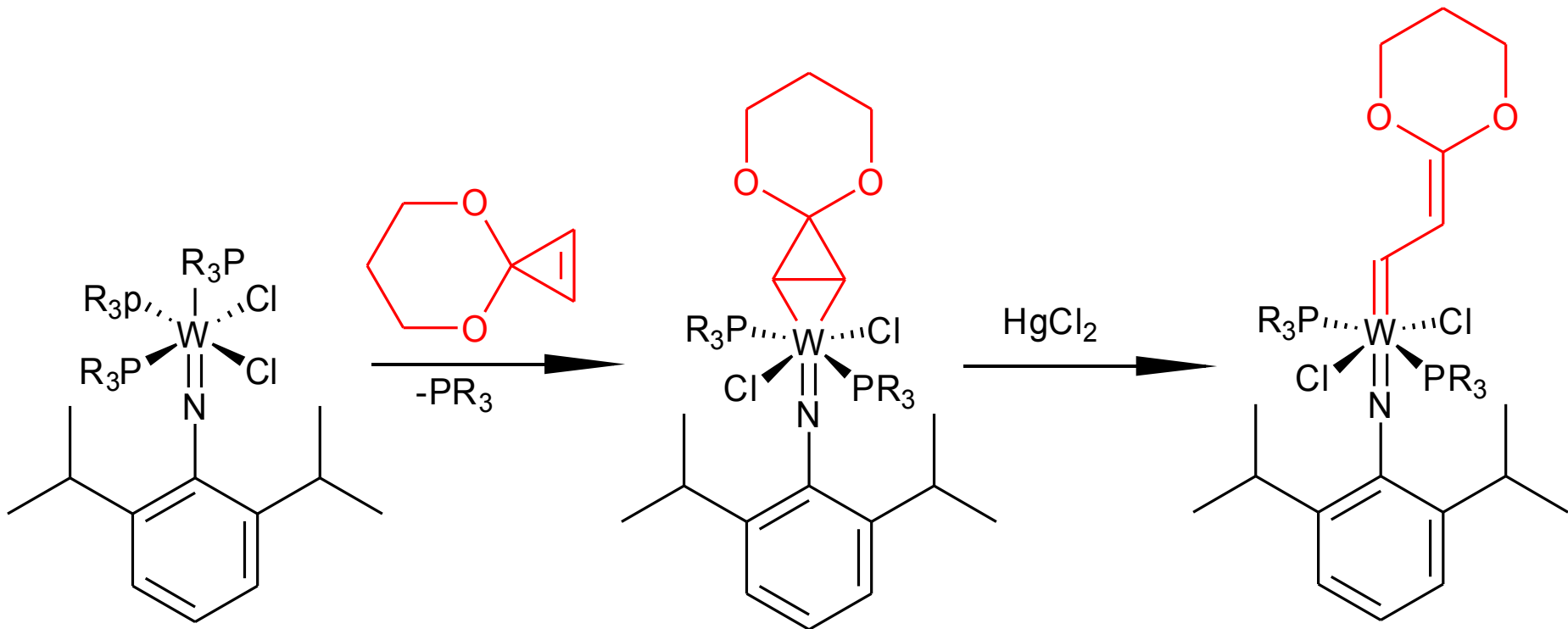
Umsetzen mit Phosphoryliden



[P. de Frémont et al., *Coordination Chemistry Reviews* 253, 2009, 862-892.]

Schrock Carbene

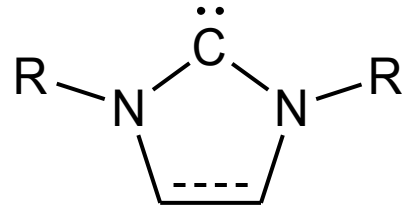
Umsetzen mit Cyclopropenen:



[P. de Frémont et al., *Coordination Chemistry Reviews* 253, **2009**, 862-892.]

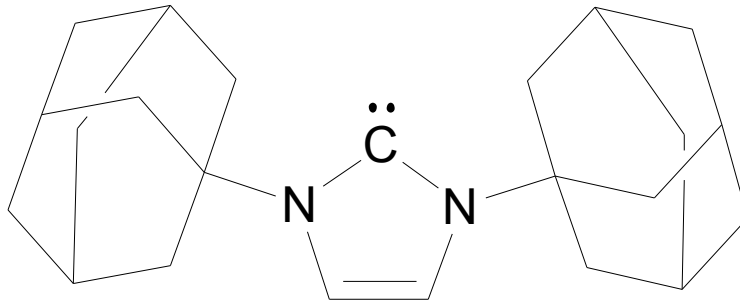
NHCs(N-Heterocyclische Carbene)

Generelle Struktur:



Geschichte:

- Um 1960 erste NHC-Komplexe durch Wanzlick synthetisiert
- 1991 Erstmals freie NHCs durch Arduengo isoliert



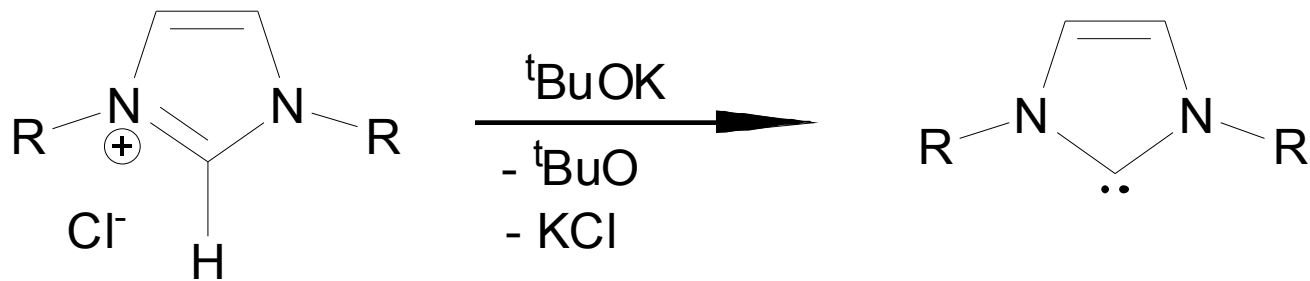
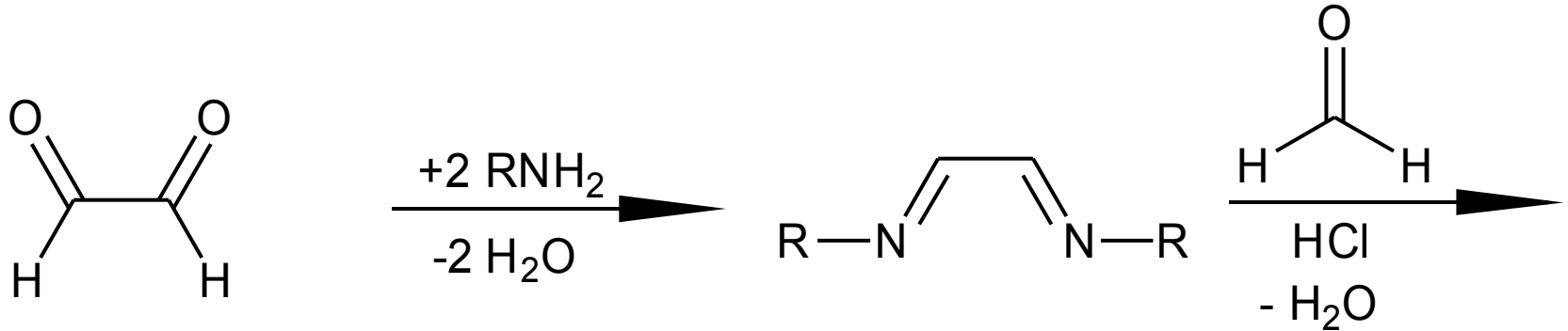
1,3-bis(adamantyl)imidazol-2-ilyden
 F_p 240 °C

Eigenschaften

- (Kinetisch) Stabil gegen O_2 , CO
- Sehr starke neutrale Basen (vergleichbar mit DBU)
- Hydrolysieren sehr schnell

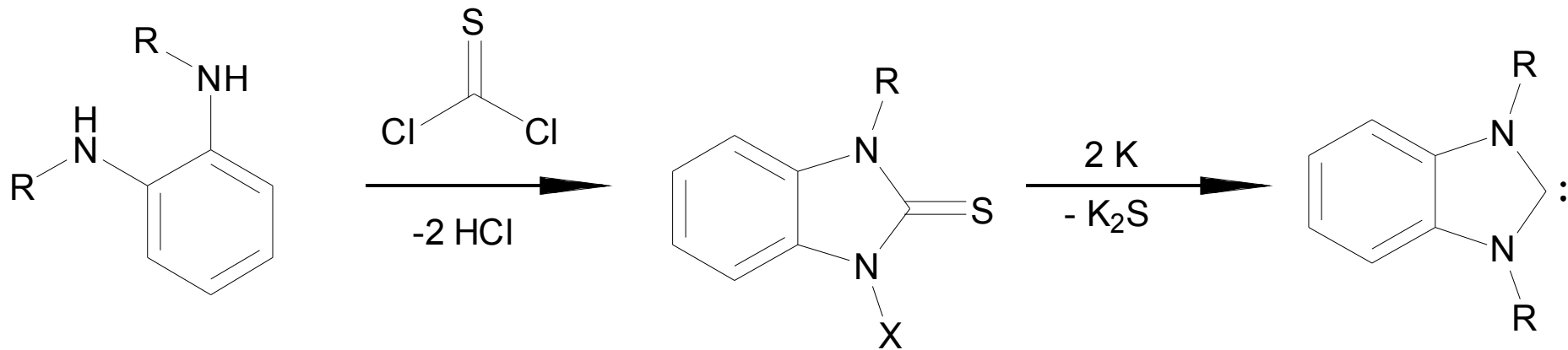
NHC's

Darstellung:
 „Klassisch“:



NHC's

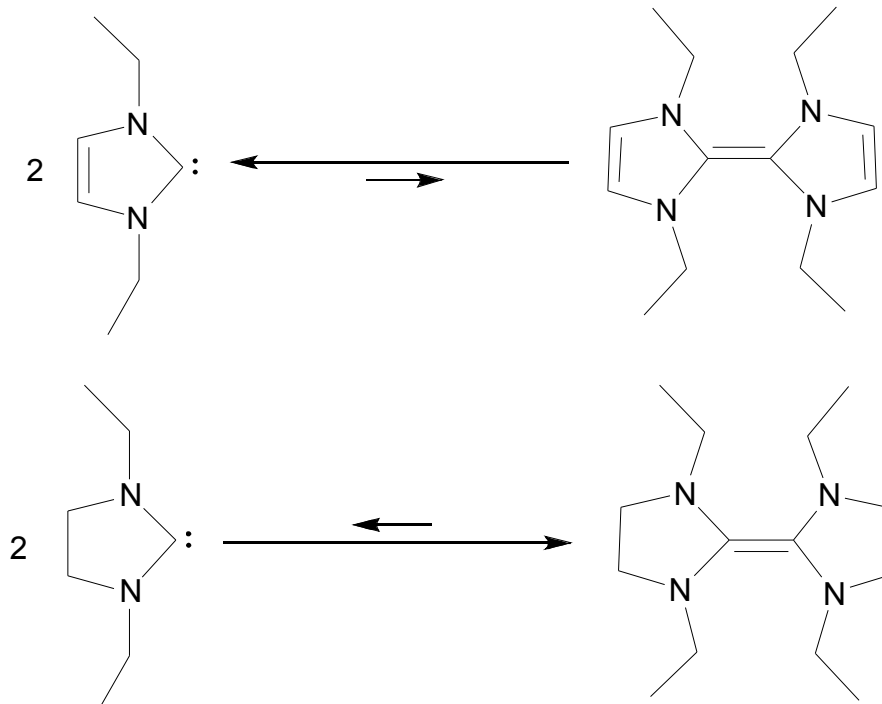
Darstellung:
 Variante 1:



[P. de Frémont et al., *Coordination Chemistry Reviews* 253, **2009**, 862-892.]

NHC's

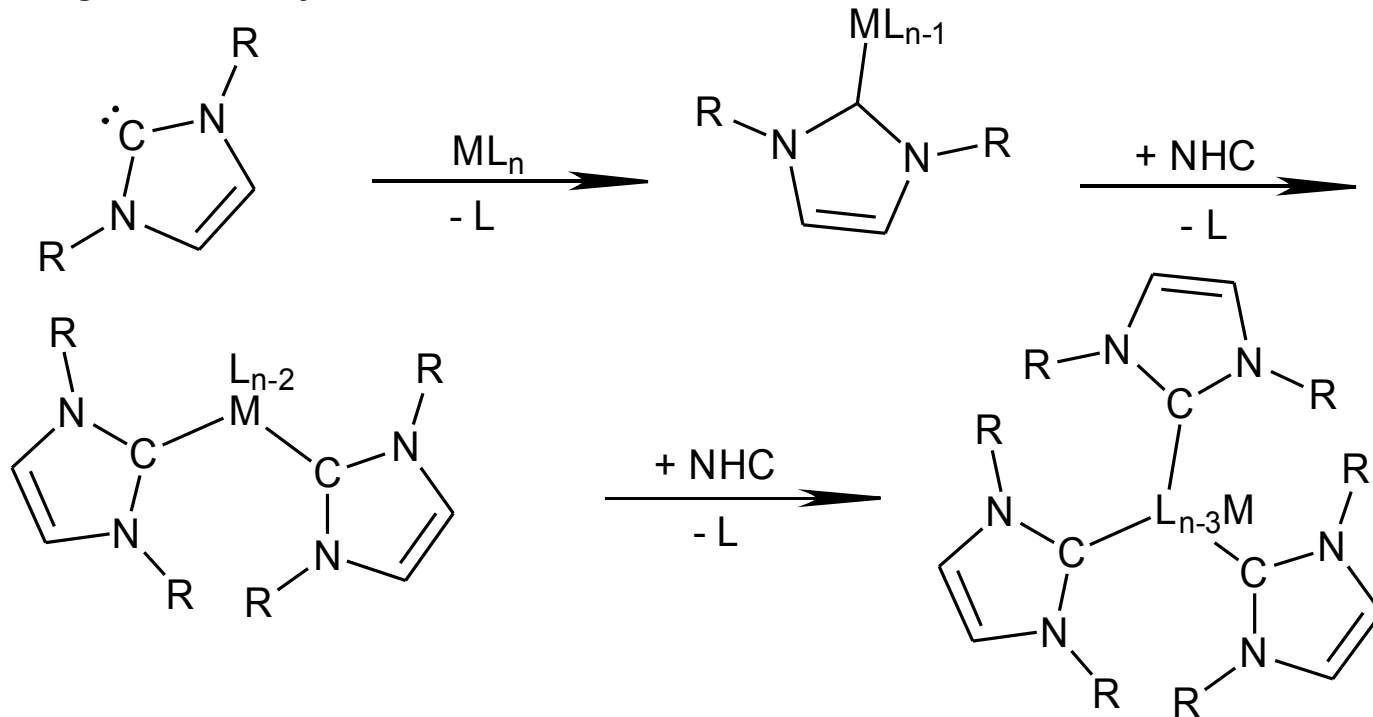
- NHC's können dimerisieren(Wanzlig Gleichgewicht)
- Je größer die am Stickstoff gebundenen Liganden sind desto stabiler sind die freien Carbene.
- NHC's mit C=C Doppelbindung im Rückgrat sind stabiler als ohne Doppelbindung



[P. de Frémont et al., *Coordination Chemistry Reviews* 253, 2009, 862-892.]

NHC Komplexe

Darstellung: Direktsynthese

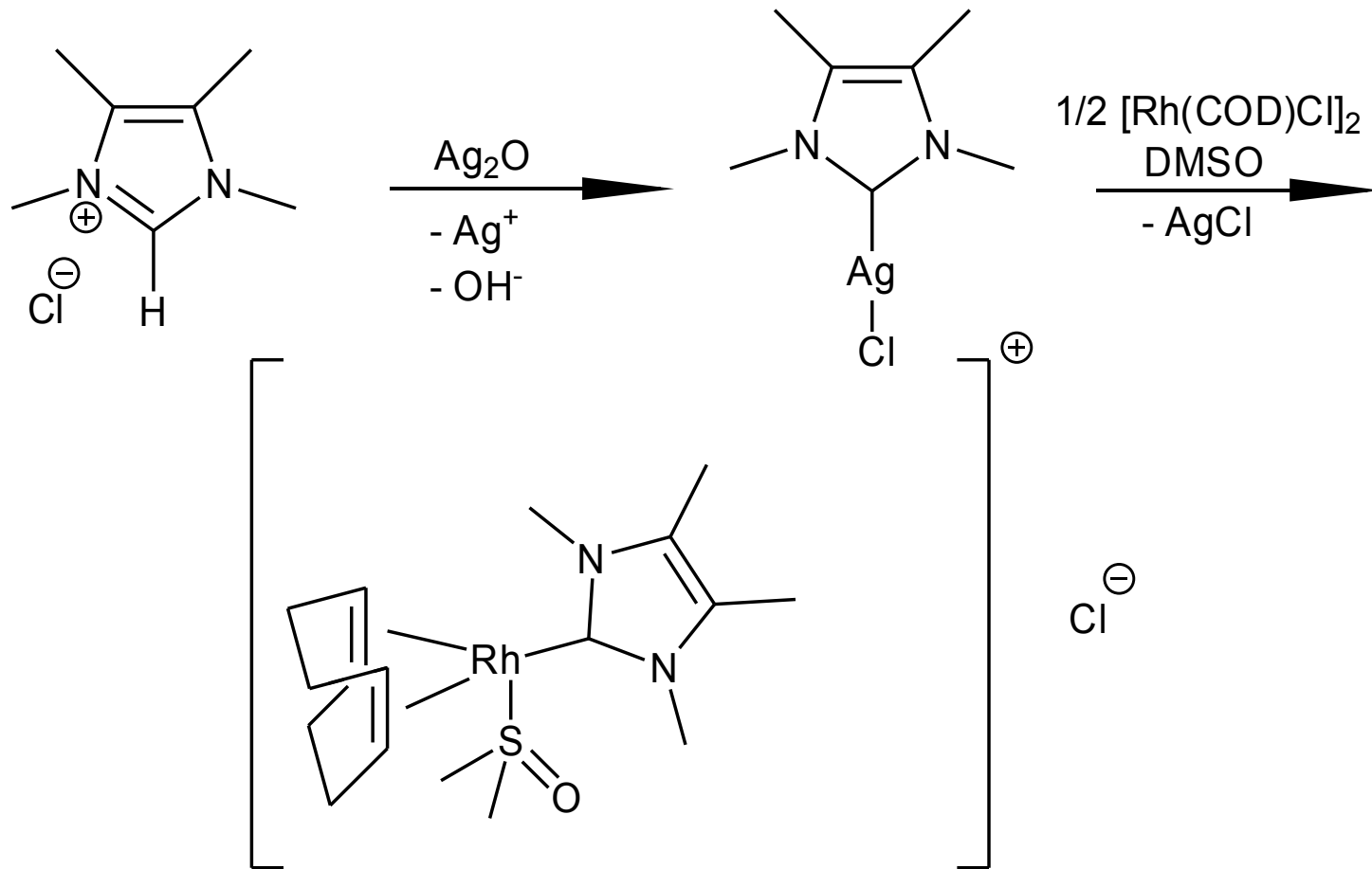


R= Alkyl, Aryl

L= RCN, PR_3 , THF, CO, ...

NHC Komplexe

Darstellung: Transmetallierung



[P. de Frémont et al., *Coordination Chemistry Reviews* 253, **2009**, 862-892.]

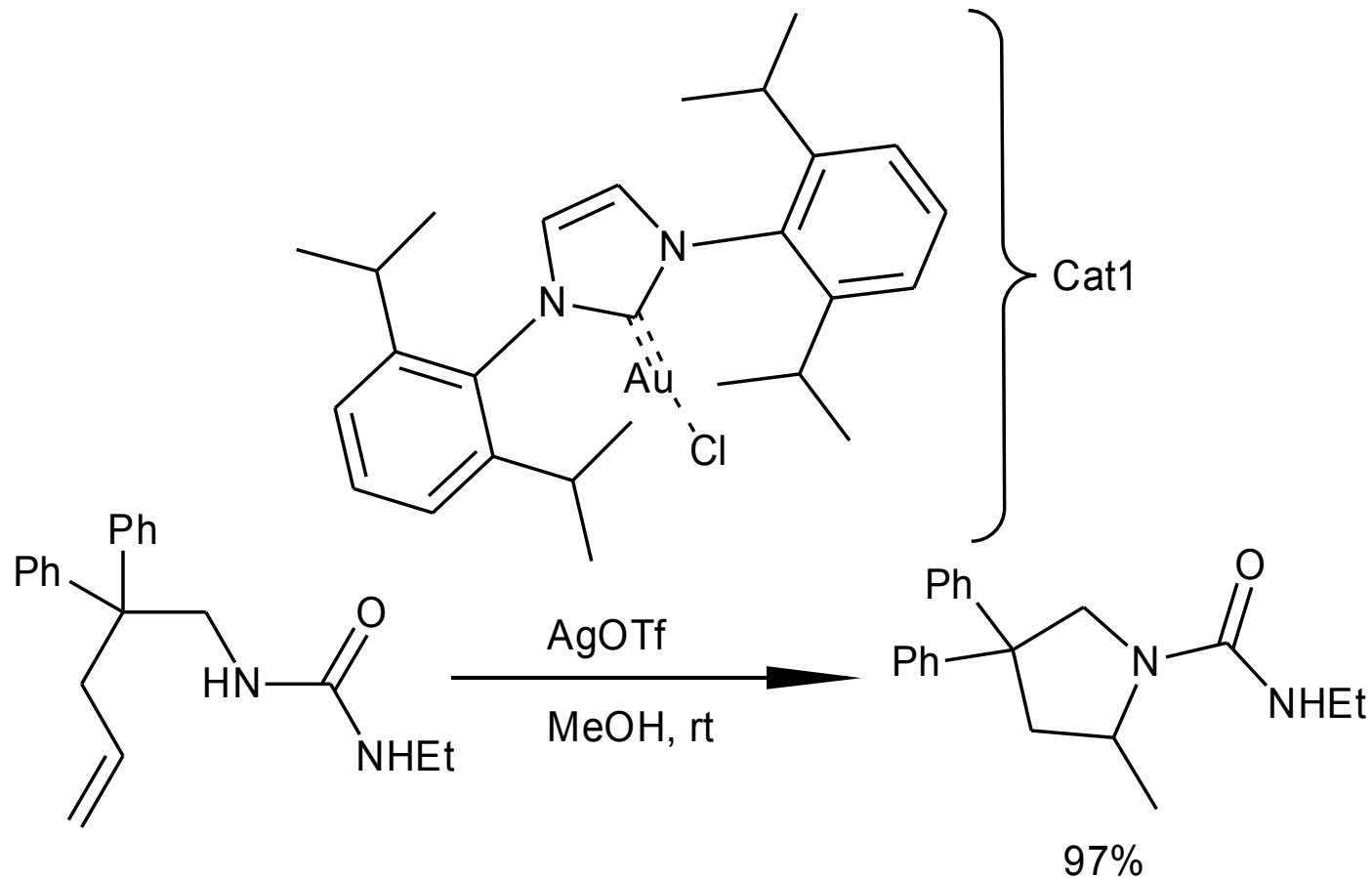
NHC Komplexe

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, ...)

NHC Komplexe

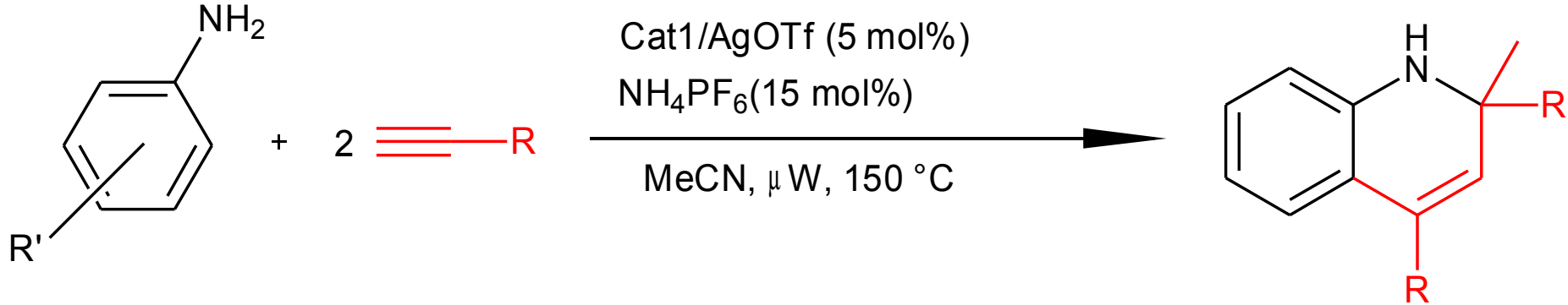
Als Katalysator zur Hydroaminierung:



[N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2008, 1776-1782.]

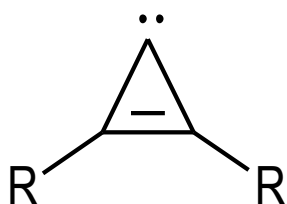
NHC Komplexe

Als Katalysator zur Hydroaminierung+Hydroarylierung:

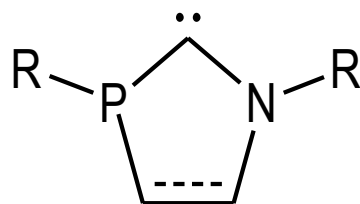


[N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2008, 1776-1782.]

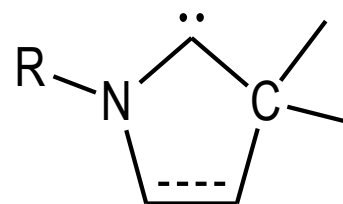
Weitere stabile cyclische Carbene



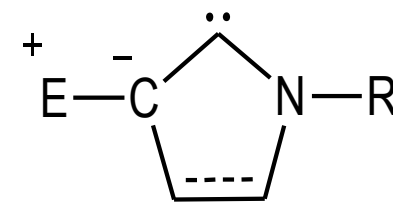
CP



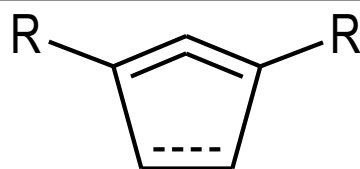
N-PHC



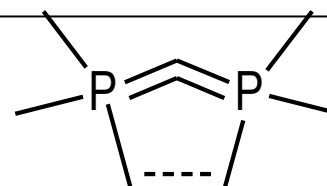
CAAC



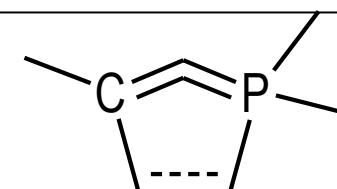
N-YHC



CBA



CCDP



CVP

„Carbenähnliche“

[M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 2010, 8810-8849.]

- E. Riedel et al., *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, New York, **2007**.
- C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie- Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexchemie*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- P. de Frémont et al., *Coordination Chemistry Reviews* 253, **2009**, 862-892.
- M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, **2010**, 8810-8849.
- D. Bourissou, Olivier Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand , *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 39-91.
- N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, 37, **2008**, 1776-1782.