

# Metathese

Robert Axthelm

Institut für Organische Chemie – Seminar zum Fortgeschrittenenpraktikum



# Inhalt

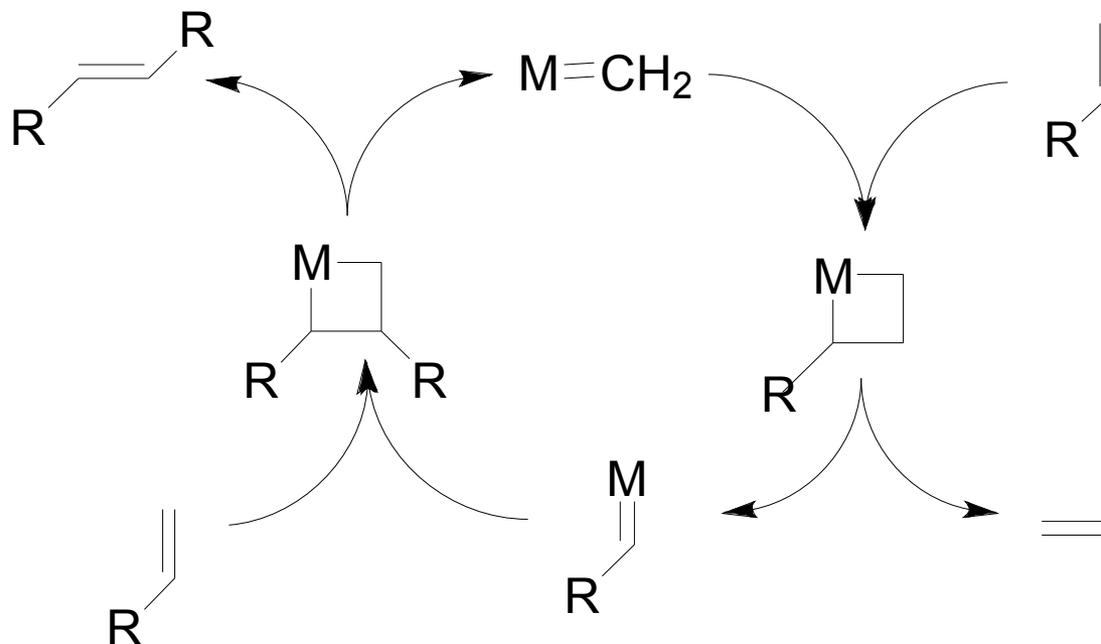
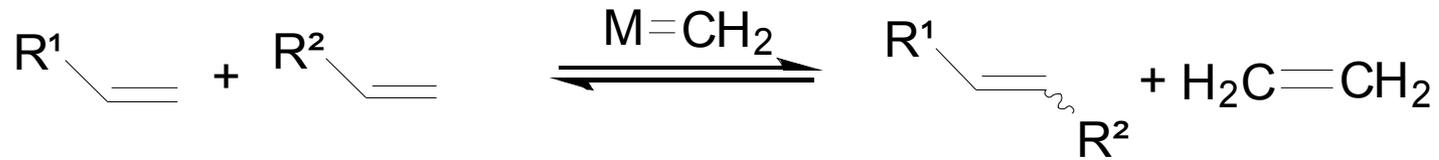
- Übersicht
- Mechanismus
- Katalysatoren
- Metathesearten mit Beispielen
- Anwendungen
- Zusammenfassung
- Literatur

# Übersicht

- CM
- ROM
- ROMP
- RCM
- EYM
- ADMEP
- Kreuz-metathese
- Ringöffnungs-metathese
- Ringöffnungs-metathese-polymerisation
- Ringschluss-metathese
- En-in-metathese
- Acyclische-dien-metathese-polymerisation

# Mechanismus

Gleichgewichtsreaktion:



# Katalysatoren – früher

## Metallsalz/Metallorganyl-Verbindungen

z.B.:



Vorteile:

- Kostengünstig
- Einfache Herstellung

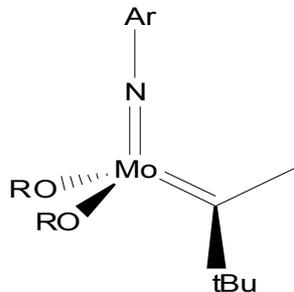
Nachteile:

- Extreme Reaktionsbedingungen
- Starke Lewis-Säuren
- Geringe Effektivität

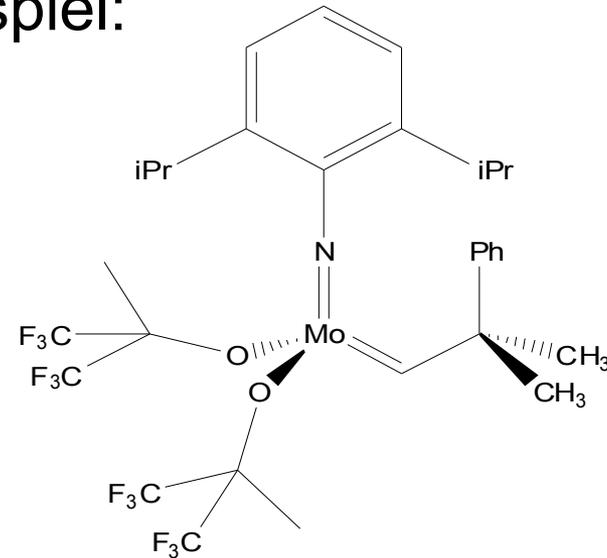
# Katalysatoren – heute (1)

Schrock:

Allgemein:

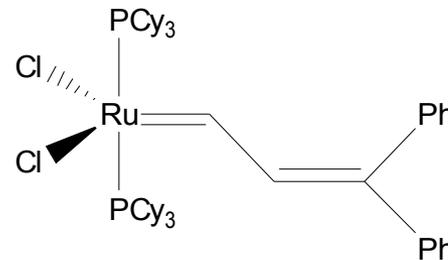
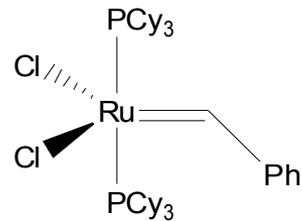


Beispiel:



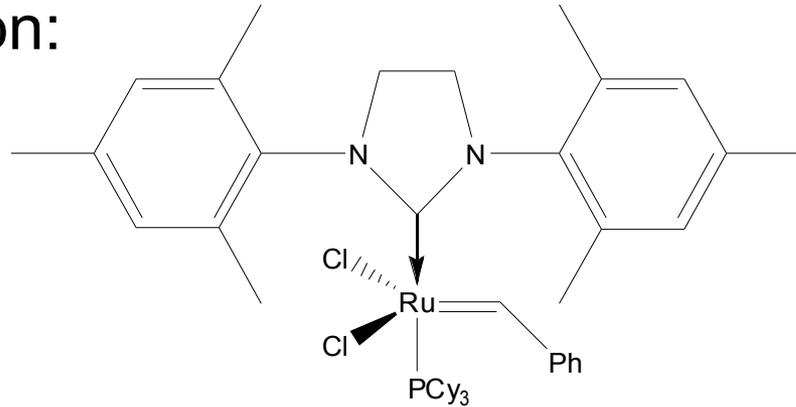
Grubbs:

1. Generation:

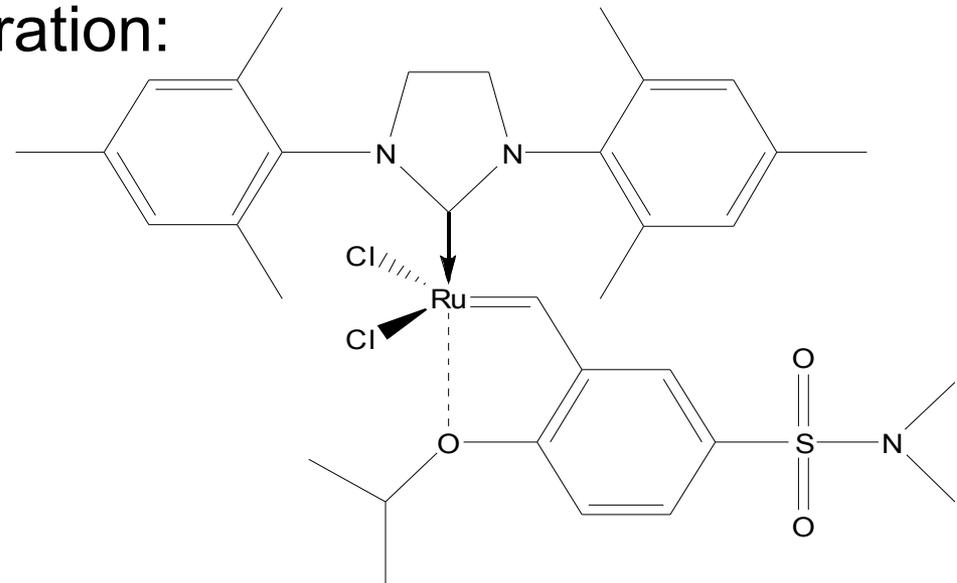


# Katalysatoren – heute (2)

Grubbs: 2. Generation:



Hoveyda-Grubbs 2. Generation:

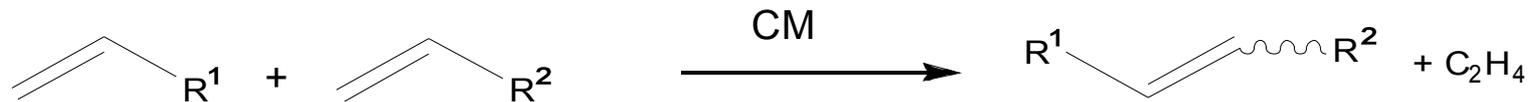


## Katalysatoren – heute (3)

- milde Reaktionsbedingungen
- hohe Effektivität
- Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen
- Grubbs-Katalysatoren:
  - auch Luftbeständig
- Hoveyda-Grubbs Katalysator:
  - hohe Isomere Selektivität

# Kreuzmetathese (CM)

Allgemeine Reaktionsgleichung:

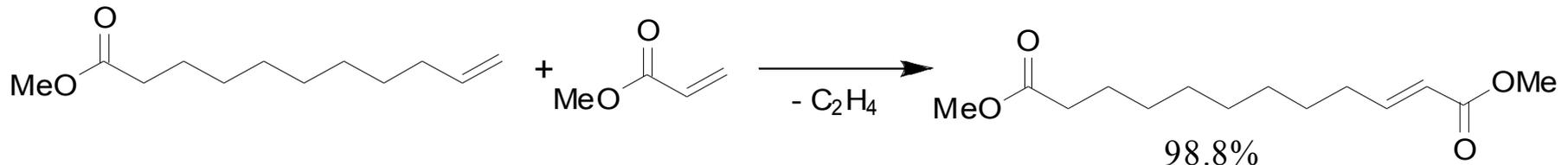


Triebkraft: Freisetzung von Ethen

# Kreuzmetathese (CM)

Beispielreaktion:

Funktionalisierung von 10-Undecensäuremethylester



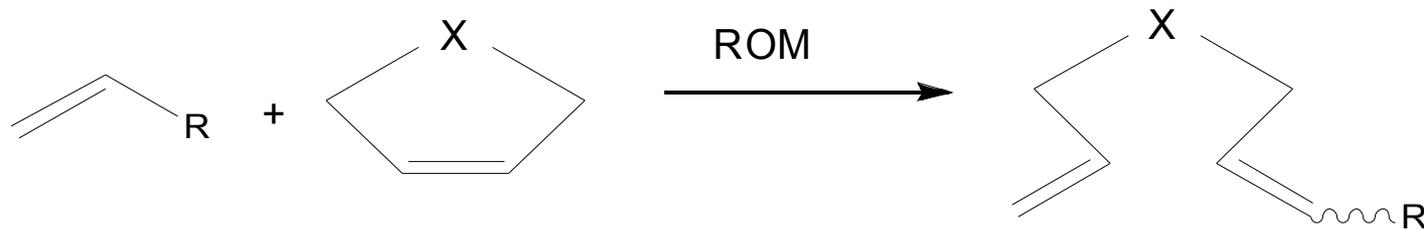
70 °C, 1mol% Grubbs-Hoveyda Kat.

Verwendung:

Grundlage für Synthesen aus nachwachsenden Rohstoffen

# Ringöffnungsmetathese (ROM)

Allgemeine Reaktionsgleichung:

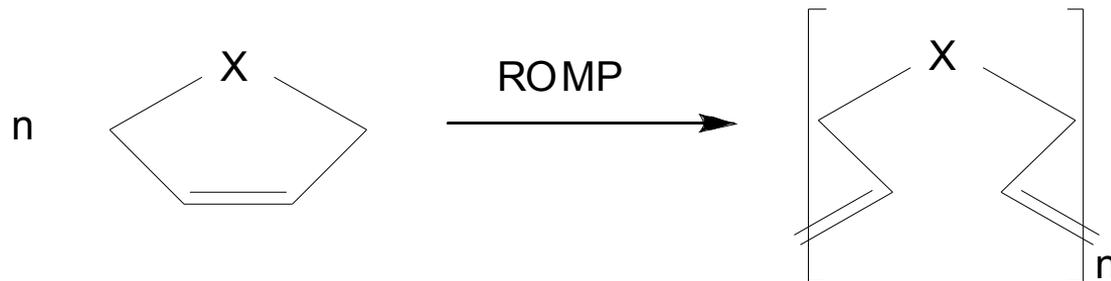


Triebkraft: Ringspannung

Edukt: häufig Cyclobutenderivat

# Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP)

Allgemeine Reaktionsgleichung:

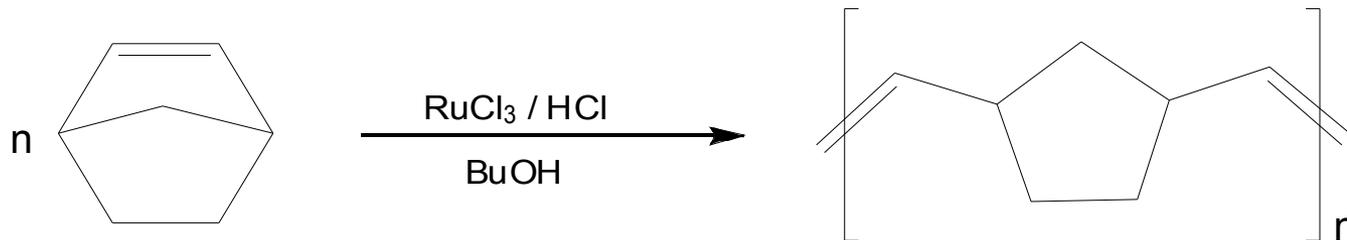


Triebkraft: Ringspannung

Oft: Anschließende Hydrierung der Doppelbindungen

# Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP)

## Beispielreaktion: Norbonenpolymerisation

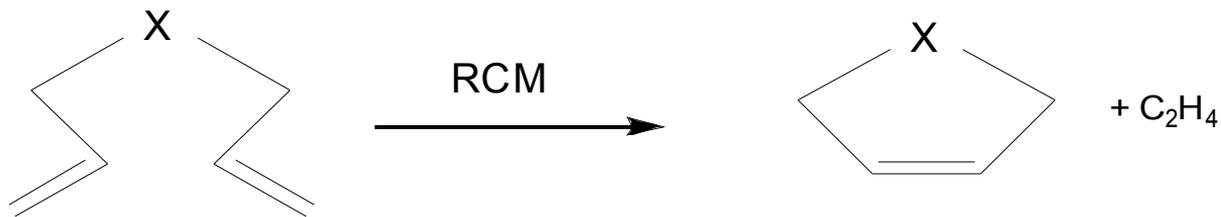


Verwendung: Hochleistungskunststoff

(z.B. für Schockabsorber, Dämpfungselemente, etc.)

# Ringschlussmetathese (RCM)

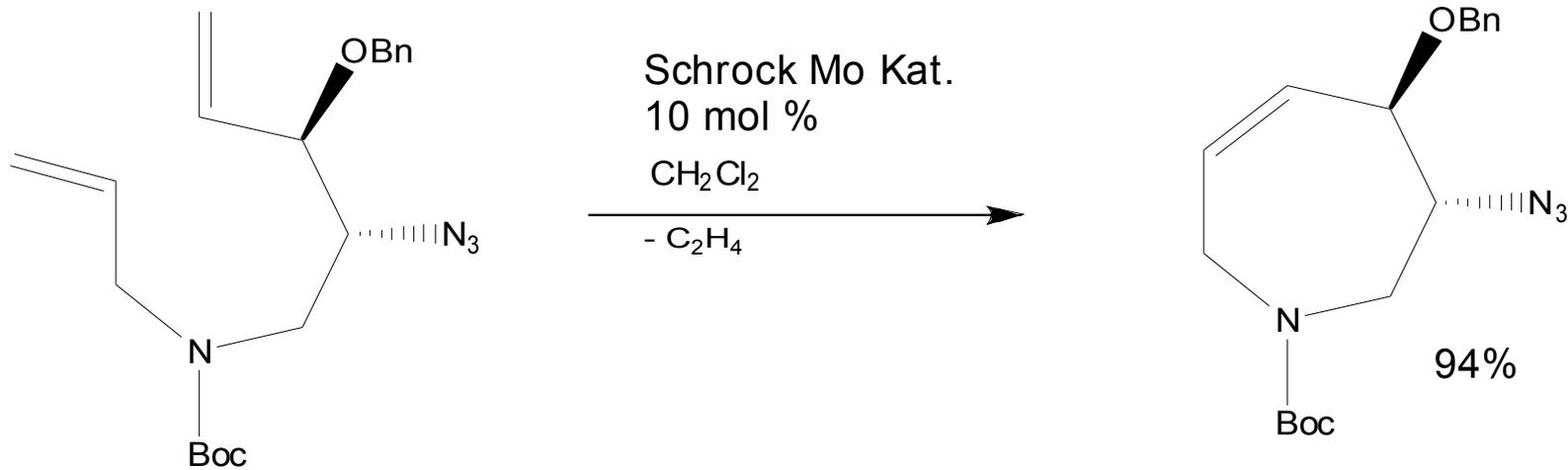
Allgemeine Reaktionsgleichung:



Triebkraft: Freisetzung von Ethen

# Ringschlussmetathese (RCM)

Beispielreaktion: Schlüsselschritt bei der Balanolsynthese

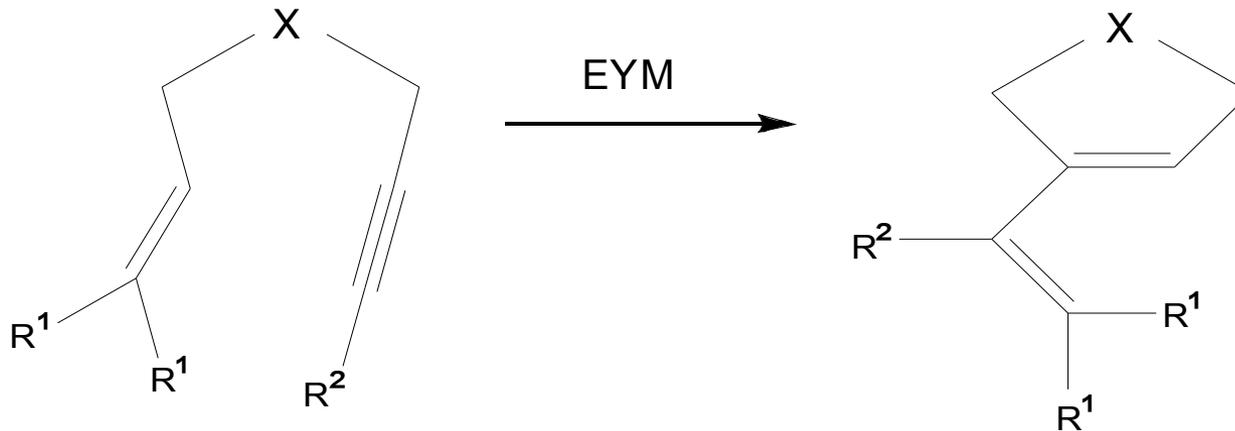


spart 4-5 Schritte in der Totalsynthese

Verwendung: Proteinkinaseinhibitor

# Eninmetathese (EYM)

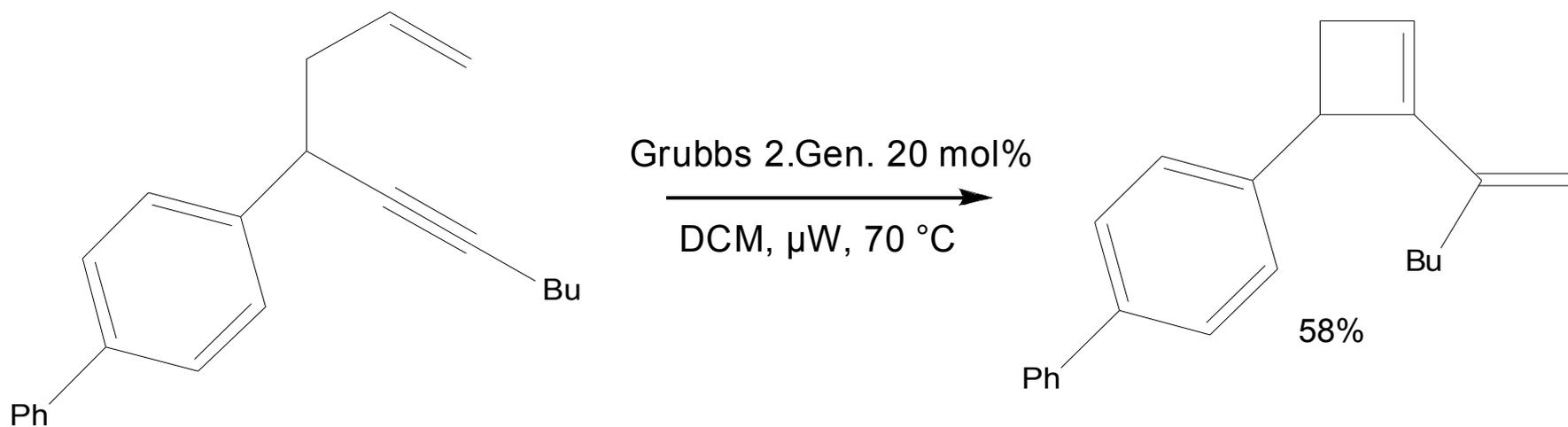
Allgemeine Reaktionsgleichung:



Triebkraft: Umhybridisierung des Alkins ( $Sp \rightarrow Sp^2$ )

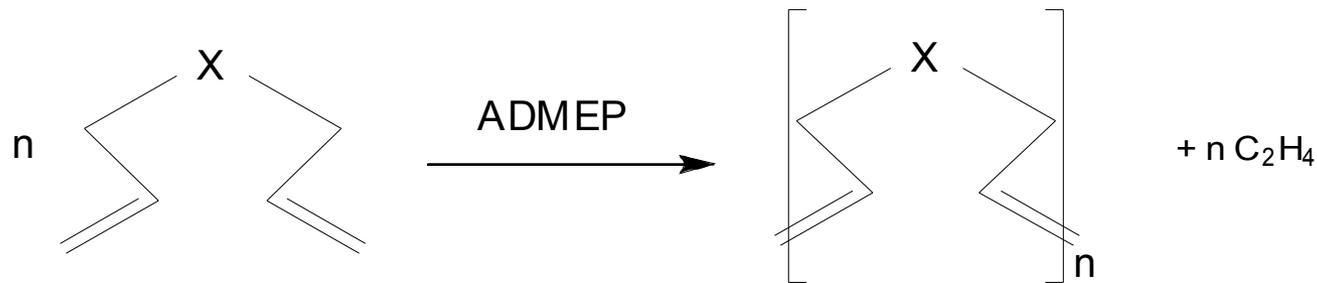
# Eninmetathese (EYM)

Beispielreaktion:



# Acyclischedienmetathesepolymerisation (ADMEP)

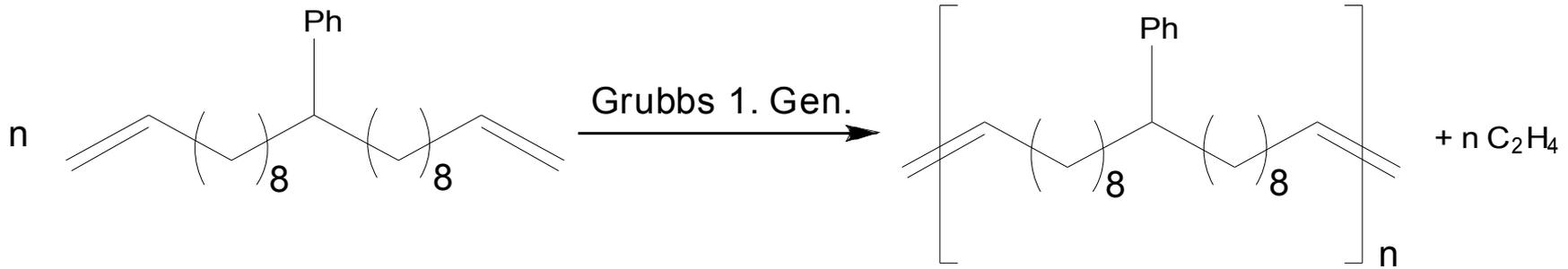
Allgemeine Reaktionsgleichung:



Triebkraft: Freisetzung von Ethen

# Acyclischedienmetathesepolymerisation (ADMEP)

Beispielreaktion: Ethylen/Styrol-Copolymer



Nach Hydrierung der Doppelbindungen:

Genau definiertes Copolymer

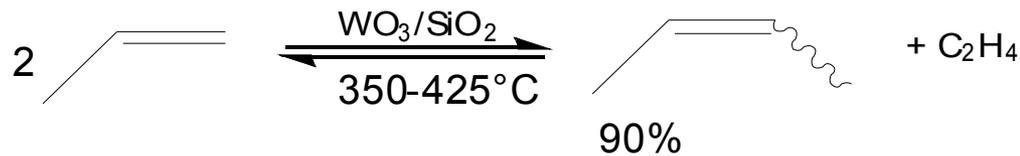
(nicht durch radikalische Polymerisation erreichbar)

# Anwendungen

Polymerchemie:

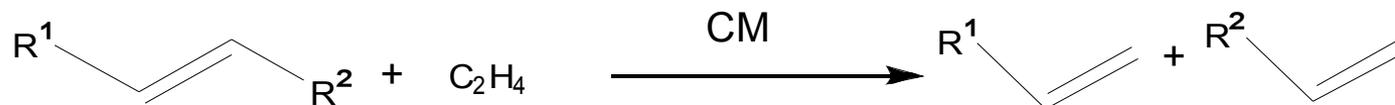
ROMP, ADMET

Triolefin Prozess:



SHOP – Shell Higher Olefins Process:

- 1) Oligomerisation von Ethen mit Ni Kat.
- 2) Isomerisierung zu innenständigen Olefinen
- 3) Metathese:



# Zusammenfassung

- effektiver, ökonomischer Syntheseweg
- Vereinfacht viele Synthesen
- Oft Gleichgewichtsverschiebung durch Ethenfreisetzung
- moderne Katalysatoren sind tolerant gegenüber funktionellen Gruppen
- Industrielle Anwendung von älteren Katalysatoren

# Literatur

- J.L.Hérisson, Y.Chauvin, *Macromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- T.M.Trnka, R.H.Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 18.
- O.M.Singh, *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, 65, 957.
- G.B.Djigoué, M.A.R.Meier, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 368, 158.
- O.Debleds, J.-M.Campagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1562.
- M.D.Watson, K.B.Wagener, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8963.
- E.F.Lutz, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63(3), 202.