

SKRIPTUM zum MSc-Modul AC-5 (Sundermeyer) **Technische Katalyse und Molekulare Materialien**

Themenfeld:

Organische Rohstoffbasis, Polymer- und Energiematerialien

Empfohlen: Zwei-auf-eine-Seite im Querformat ausdrucken!

Dieses 4 SWS Modul ist eine Zusammenstellung aus

AC-5, Teil 1: Technische Katalyse (80%) und

**AC-5, Teil 2: Molekulare Materialien der
Energiekonversion (20%).**

Es wird derart gewichtet in einer gemeinsamen Klausur geprüft.

In AC-5 gehen die Module des alten Studiengangs AC-7 (15 Doppelstunden Technische Homogenkatalyse) und MatC-2 (3 Doppelstunden zu Materialien für die Energiekonversion Licht-zu-Strom und Strom-zu-Licht) auf.

Für **AC-5, Teil 2** gibt es ein separates Skriptum zu (O)PV und (O)LED Materialien.

Empfohlene Literatur zu Teil 1:

Kaufempfehlung: Dirk Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg und Teubner Verlag, 2. Auflage **2009** (434 Seiten, 41 €).

Ergänzend: Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart **2005** (Kapitel 18)

In der Bibliothek nur für speziell Interessierte:

R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.

B. Cornils, W.A. Herrmann: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, Vol 1: Applications, VCH, Weinheim **1996**.

G.W. Parshall, S.D. Ittel: *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by soluble Transition Metal Complexes*, 2. Edition, Wiley, New York **1992**.

R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.

Gliederung AC-5, Teil 1:

Technische Katalyse (Schwerpunkt: homogen)

1. Einführung in die Katalyse

- 1.1 Definitionen und Glossar rund um die Katalyse
- 1.2 Energetik der Katalyse, Reaktionsprofil
- 1.3 Katalysezyklen, Produktivität (TON), Aktivität (TOF), Umsatz-Zeit-Kurven
- 1.4 Umsatz-Selektivität-Ausbeute-Relation
- 1.5 Klassifizierung der Katalysertypen
Nach Phasen: homogen – mehrphasig heterogen und Hybride
Nach Reaktionstyp: Protonen-, Elektronen-Transfer, Koordination
- 1.6 Die Rohstoffbasis der Technischen Katalyse
- 1.7 Produktionsvolumina der Homogenkatalyse

2. Hydrierungen

- 2.1 Olefine (inkl. stereoselektive Varianten)
- 2.2 Ketone und Aldehyde (inkl. stereoselektive Varianten und Transferhydrierung)
- 2.3 Kohlendioxid und Power-to-X Energiespeicherung

3. Isomerisierungen

- 3.1 Olefine via Hydrometallierung / β -H-Abstraktion an Alkyl-Intermediaten
- 3.2 Allylalkohole

4. Oligomerisierungen

- 4.1 Olefin-Oligomerisierung (Ziegler, SHOP)
- 4.2 Ethin-Tetramerisierung (Reppe)
- 4.3 Butadien-Di- und Trimerisierung (Wilke)

5. Polymerisationen

- 5.1 1-Olefine (inkl. stereoselektive Varianten)
- 5.2 Butadien und Isopren (inkl. stereosel. Varianten)
- 5.3 Ringöffnende Polymerisation (ROMP) v. Olefinen
- 5.4 ROP von Epoxiden, Lactonen und Dilactiden

6. Carbonylierungen

- 6.1 Hydrierende Carbonylierung von Olefinen (Hydroformylierung / Oxosynthese)
- 6.2 Protolytische Carbonylierung von Olefinen (BASF-Propionsäure-Prozess und Verwandte)
- 6.8 Polymerisierende Carbonylierung von Olefinen (CO-Olefin-Copolymerisation zu Polyketonen)
- 6.3 Oxidative Carbonylierung von Alkoholen und Aminen (Synth. v. Polycarbonaten + Polyurthanen)
- 6.4 Redox-Carbonylierung von aromatischen Aminen und Nitroverbindungen
- 6.5 Reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten
- 6.6 Carbonylierung von Alkoholen (Monsanto-Essigsäure-Prozess)
- 6.7 Carbonylierung von Benzyl-X und Aryl-X Verbindungen in Gegenwart von Nu-H

7. HX-Addition an Olefine

- 7.1 Hydrocyanierung (Synthese von Polyamiden)
- 7.2 Hydrosilylierung (Silizium-basierte Polymere)
- 7.3 Hydroaminierung (Organische Amine)

8. C-C-, C-N- und C-O-Kupplungen an Olefinen und Aromaten (nicht-oxidativ)

8.1 Heck-Reaktion

8.2 Palladium-katalysierte C-C-Kreuzkupplungen

8.3 Olefin-Cyclopropanierung (inkl. stereo. Varianten)

8.4 Olefin- und Alkin-Metathese

8.5 Aminierung und Veretherung von Aryl-X Bindungen

9. Oxidationen

9.1 Olefine zu Carbonylverbindungen (Wacker-Prozess)

9.2 Olefine zu Epoxiden und Diolen (inkl. stereoselektive Varianten)

9.3 Olefine zu Aziridinen, Aminoalkoholen (inkl. stereoselektive Varianten)

9.4 Aromaten-Oxidation (Phenol und Vitamine)

9.5 Aliphaten-Oxidation (Polyester und Polyamide)

Teil 2 (separat): Materialien für (O)PV und (O)LED

1. Photovoltaik (O)PV

2. Licht-emittierende Dioden (O)LED

1. Einführung in die Katalyse

1.1 Definitionen und Glossar rund um die Katalyse

Def.: Katalysator

Ein Katalysator ist eine Substanz, die Geschwindigkeit und den Ablauf (Mechanismus) einer Reaktion durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie beschleunigt, ohne dass sich die freie Enthalpie (Gleichgewichtskonstante) der Reaktion ändert. Der Katalysator ist sowohl Reaktand als auch Produkt der Reaktion.

Katalysatoren

- werden im unrealen Idealfall nicht verbraucht
- sind inhärente Bestandteile der Reaktionszyklen
- sind sehr reaktive Spezies (Schutzgastechnik)
- führen Substrate + „Liganden mit Funktion“ (Redoxaktivität, Chiralität...) + andere Reaktanden templatartig durch Koordination zusammen und aktivieren sie durch Elektronentransfer, Polarisierung...
- bilden kurzlebige Intermediate

Katalysatorkomplex

katalytisch aktiver Komplex zwischen

- organischem Katalysator - Substrat (= Organokatalyse)
- Koordinationsverbindung, deren Koordinationszahl $>$ Valenz (Oxidationsstufe) ist und Substrat (= metallorganische Katalyse).

Präkatalysator oder Vorratskomplex (resting state)

Isolierbare Katalysatorvorstufe, aus der die katalytisch aktive Spezies, die mit dem Substrat reagiert in der Regel im Dissoziationsgleichgewicht durch Abspaltung eines Liganden generiert wird.

Cokatalysator

reagiert mit dem Katalysator als Zusatzstoff (Lewis-Säure oder Lewis-Base, Elektronendonator/-akzeptor) und erhöht dadurch die Katalysator-Wirksamkeit (Aktivität, Produktivität, Selektivität). Der Cokatalysator alleine ist nicht katalytisch aktiv.

Promotor (Aktivator)

reagiert mit dem Substrat, damit das Substrat mit dem Katalysator reagieren kann (z.B. Proton, Base, Iodid / HI). Promotoren sind selbst katalytisch nicht aktiv.

Initiator

löst Startreaktion aus, wird dabei irreversibel verbraucht, da er im Gegensatz zum Katalysator im Reaktionszyklus nicht regeneriert wird (z.B. Radikal-Kettenstarter).

Inhibitor

eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer katalysierten Reaktion in der Regel durch zum Substrat kompetitive Koordination vermindert.

Intermediate der Katalyse

haben im Gegensatz zu „aktivierten Komplexen“ (Übergangszuständen) eine messbare Konzentration

und Lebensdauer. Sie lassen sich spektroskopisch nachweisen oder gar isolieren und charakterisieren.

Autokatalyse

In autokatalytischen Reaktionen wirkt ein Reaktionsprodukt katalytisch, so dass eine Reaktionsbeschleunigung mit steigendem Umsatz zu beobachten ist.

Spezialformen:

In komplexen Systemen können autokatalytische Reaktionsschritte zu **oszillierenden Reaktionen** führen.

Eine **asymmetrische Autokatalyse** liegt vor, wenn ein chirales Produkt als chiraler Katalysator für seine eigene Synthese fungiert.

Induktionsperiode

Anfangsphase einer katalytischen Reaktion, in der diese nur mit sehr geringer Geschwindigkeit abläuft. **Gründe dafür:** langsame Bildung der katalytisch aktiven Spezies, des Promotors oder autokatalytisch wirkenden Produktes.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

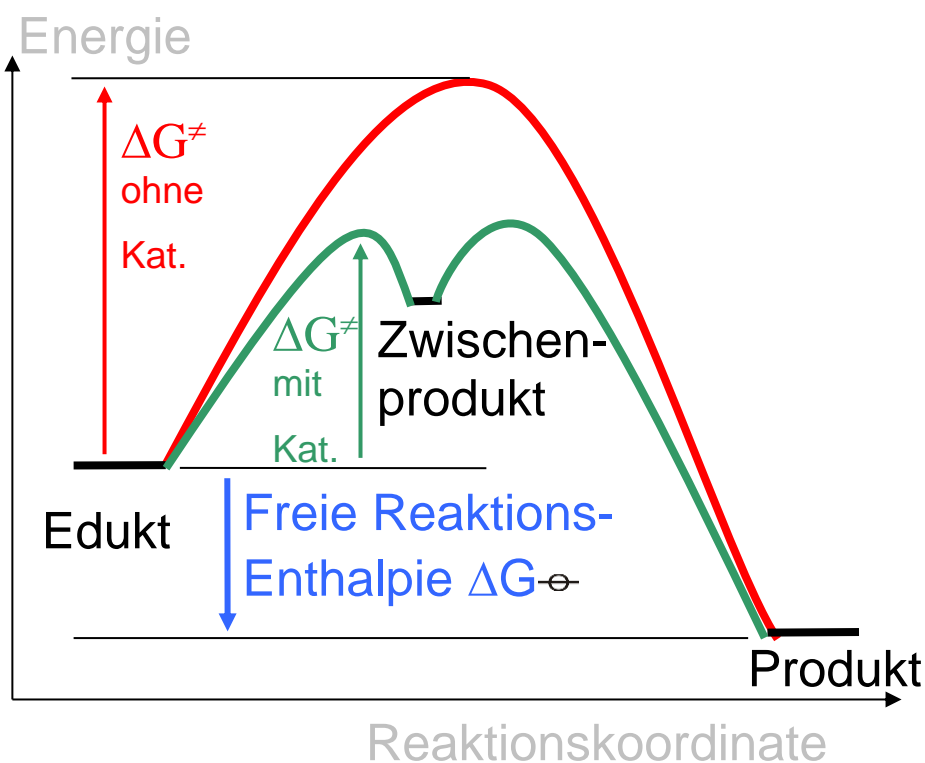
Langsamster Reaktionsschritt im Reaktionszyklus mit der höchsten Aktivierungsbarriere. Liegt eine komplexe Reaktionskinetik vor, gibt es nicht notwendigerweise einen einzelnen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt.

1.2 Energetik der Katalyse, Reaktionsprofil

Reaktionsprofil: Energiediagramm, in dem die freien Enthalpien ΔG der **Grundzustände (Energie-„Tal“)** der Edukte und Produkte sowie der Intermediate und Übergangszustände auf der Ordinate dargestellt sind.

Intermediate: lokale Energieminima („**Alm**“)
Übergangszustände: „**Passhöhe**“ zwischen lokalen Minima auf der Energiehyperfläche (**Energie-„Landschaft“**)

Die einzelnen Zustände sind horizontal verschoben gezeichnet. Die **Reaktionskoordinate** (Abszisse) kennzeichnet den Reaktionsfortschritt zwischen Edukten und Produkten mit jeweils minimaler Änderung der potentiellen Energie.



Nota bene: $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$

Reaktionen mit $\Delta S < (>) 0$ werden durch Temperaturerhöhung wegen des Energieterms $T \Delta S$ zurückgedrängt (gefördert).

Reaktionen mit $\Delta H < (>) 0$ werden durch Temperaturerhöhung zurückgedrängt (gefördert).

Je negativer die freie Reaktionsenthalpie ΔG^\ominus , desto größer die

Gleichgewichtskonstante K : $\Delta G^\ominus \sim -\ln K$ van't Hoff

Geschwindigkeitskonstante k : $\Delta G^\ddagger \sim -\ln k$ Arrhenius

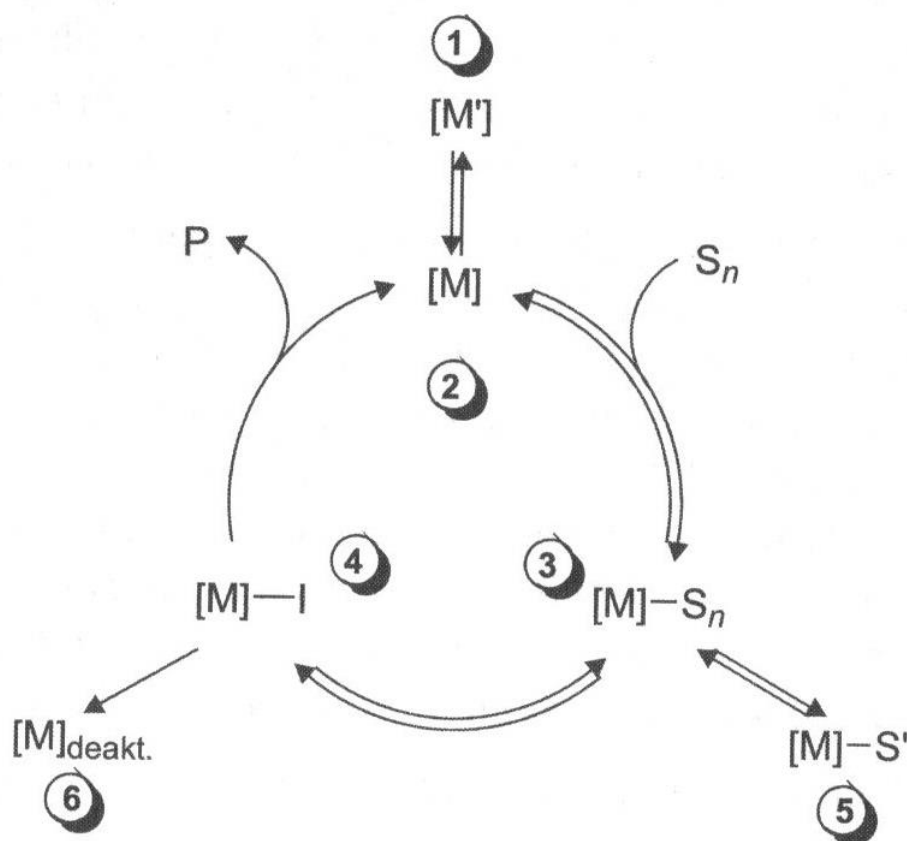
Je größer die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger , desto kleiner die Geschwindigkeitskonstante k und desto langsamer die Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit.

Katalysatoren verschieben nie ein Gleichgewicht, da sie Hin- wie Rückreaktion gleichermaßen beschleunigen:

$$K = k_{\text{hin}} / k_{\text{rück}}$$

1.3 Katalysezyklen, Produktivität (TON), Aktivität (TOF), Umsatz-Zeit-Kurven

Typische Elementarschritte einer komplexkatalysierten Reaktion:



- 1→2: Bildung des Katalysators $[M]$ aus dem Präkatalysator $[M']$.
- 2→3: Aktivierung der n Substrate S_n durch Komplexbildung $[M]-S_n$.
- 3→4: Umwandlung des Metall-Substrat-Komplexes $[M]-S_n$ in einem Metall-Intermediat-Komplex $[M]-I$.
- 4→2: Abspaltung des Produktes P aus $[M]-I$ unter Rückbildung des Katalysators $[M]$.
- 3→5: Reversible Bildung eines katalytisch inaktiven Komplexes $[M]-S'$.
- 4→6: Irreversible Zersetzung des Zwischenkomplexes $[M]-I$.

Katalytische Produktivität TON

gibt die Stoffmenge an Produkt P an, die mit einer bestimmten Stoffmenge an Katalysator **unter anzugebenden Reaktionsbedingungen** insgesamt zu erzeugen ist, bis der Katalysator sich irreversibel zersetzt hat.

Umsatzzahl TON (*turnover number*) ist dimensionslos [mol Produkt / mol Katalysator].

Beispiel: Teure Edelmetallkomplexe sollten eine TON ($t \rightarrow \infty$) > 1000 aufweisen, damit sie wirtschaftlich attraktiv arbeiten, d.h. für 1 Mol Produkt werden 10^{-3} Mol Katalysator verbraucht, mit 1 Mol Katalysator gewinnt man 1.000 Mol Produkt, dann muss der Katalysator erneuert werden.... aber will man dafür unendlich lange warten oder möchte man eine hohe **Raum-Zeit-Ausbeute?**

Katalytische Aktivität TOF

Maß für die auf die Katalysatorkonzentration bezogene Reaktionsgeschwindigkeit **unter anzugebenden Reaktionsbedingungen und nach einer anzugebenden Zeit**.

Umsatzfrequenz TOF (*turnover frequency*)

ist als die Bildungsgeschwindigkeit r_p des Produktes P bezogen auf die Katalysatorkonzentration c_{cat} definiert:

$$\text{TOF} = \text{TON}(t) / t = r_p / c_{\text{cat}} \quad \text{mit } r_p = dc_p / dt$$

$$\text{Einheit} \quad [1 / \text{Zeit}] = [\text{mol Prod.} / (\text{mol Kat.} \times \text{Zeit})]$$

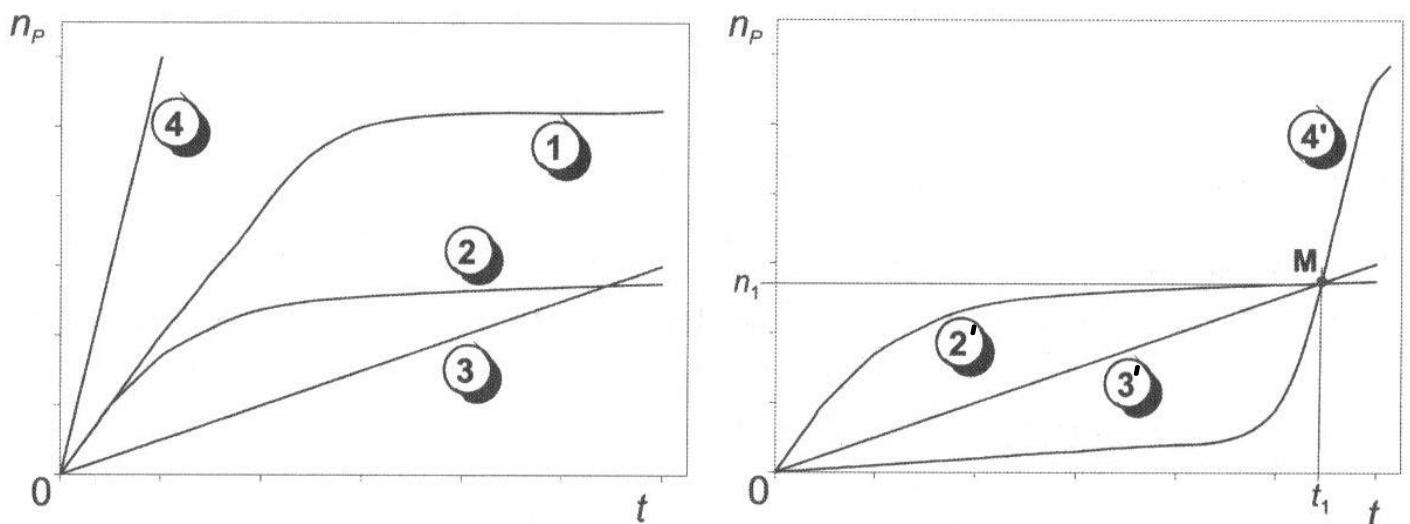
Beispiel: techn. Olefin-Polymerisationskatalysator

$$\text{TOF} = 14.000 \text{ kg Polymer} / (\text{mol Zr} \times \text{h})$$

Umsatz-Zeit-Kurven

Die **Produktivität (TON)** ist aus der **Stoffmenge Produkt n_p** abzulesen, bei dem die Reaktion zum Stillstand kommt (vorausgesetzt, es steht über den gesamten Verlauf der Reaktion genügend Substrat zur Verfügung).

Die **Aktivität (TOF)** ist aus der **Anfangssteigung** abzulesen (vorausgesetzt der Stoffumsatz ist nicht durch den Stofftransport zum Katalysator / Diffusionsgeschwindigkeit begrenzt).



1 und 2: hyperbolischer Verlauf sehr häufig, keine Induktionsperiode, Aktivität (TOF) anfangs am höchsten, dann Abnahme der Kat.-konzentration (nicht der Aktivität) bis zum Erliegen bei einer gewissen Produktivität (TON). **2** weniger produktiv als **1**, aber gleich aktiv, nur erfährt **2** eine raschere Desaktivierung.

3 und 4: konstanter Umsatz in dem betrachteten Zeitfenster (selten), wobei die Aktivität von **4** etwa zehnmal so hoch ist wie die von **3**. Die Produktivität lässt sich in diesem Zeitfenster nicht bestimmen.

4': sigmoider (S-förmiger) Verlauf bei Induktionsperiode oder Autokatalyse. Maximale Aktivität im Wendepunkt M.

Aus einem einzigen experimentellen Wert M (n_1 mol nach t_1 h) können keine Aussagen über Aktivität und Produktivität abgeleitet werden: **2', 3' und 4'** scheinen beim Messpunkt M gleich gut zu sein, obwohl

2' ein Katalysator mittlerer Aktivität, aber geringer Produktivität ist,
 3' ein Katalysator mit geringerer Aktivität, aber höherer Produktivität,
 4' ein Katalysator mit höchster Aktivität (im Wendepunkt M nach einer Induktionsperiode) und hoher Produktivität ist.

1.4 Umsatz-Selektivität-Ausbeute-Relation

$$\text{Ausbeute(\%)} = \text{Umsatz(\%)} \times \text{Selektivität(\%)} / 100(\%)$$

engl. yield conversion selectivity

- ohne Bezug sind Angaben nutzlos!

- gerechnet wird i.d.R. in mol-%

Beispiel zweier Verfahrensvarianten zur EO Produktion:



Ethen-Umsatz 100 %, Ethen-Selektivität 80 %

Peroxid-Umsatz 70 % (1.4/2.0), Peroxid-Selektivität 57 % (0.8/1.4)

Ausbeute EO **80 %** bezogen auf **um-** und **eingesetztes** Ethen
 40 % (0.8/2.0) bezogen auf **eingesetztes** Peroxid

Nicht ideal: **57 %** (0.8/1.4) bezogen auf **umgesetztes** Peroxid



Ethen-Umsatz 48 %, Ethen-Selektivität bez. auf **umgesetztes** 100 %

Peroxid-Umsatz 100 %, Peroxid-Selektivität 96 % (0.48/0.5)

Ausbeute EO **100 %** bezogen auf **umgesetztes** Ethen (**wichtig**)
 48 % bezogen auf **eingesetztes** Ethen

Ideal: **96 %** (0.48/0.50) bez. auf **um- + einges.** Peroxid

1.5 Klassifizierung der Katalysertypen

1.5.1 Nach Phasen: homogen – heterogen (mehrphasig) und Hybride

Vor- und Nachteile homogener und heterogener Katalysatoren

Table 1. Homogeneous versus heterogeneous catalysis.

	Homogeneous catalysis	Heterogeneous catalysis
Activity (relative to metal content)	High	Variable
Selectivity	High	Variable
Reaction conditions	Mild	Harsh
Service life of catalysts	Variable	Long
Sensitivity toward catalyst poisons	Low	High
Diffusion problems	None	May be important
Catalyst recycling	Expensive	Not necessary
Variability of steric and electronic properties of catalysts	Possible	Not possible
Mechanistic understanding	Plausible under random conditions	More or less impossible
Separation product / cat. recovery	sometimes difficult	easy
Air-sensitivity of precatalyst	often a problem	often airstable
Reproducibility of activity	usually no problem	sometimes difficult
Defined active site	yes, on molecular level	a challenge (Nobel prize Ertl)

Wichtige technische Heterogenkatalysen (für Massenprodukte):

Ammoniaksynthese:	$\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ (Fe_3O_4 , K_2O , Al_2O_3 ...)
NO_x Synthese:	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_x$ (Pt-Netz)
Schwefelsäure:	$\text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (K_2O , V_2O_5 ... auf Träger)
Chlor durch HCl-Recycl.	$2 \text{HCl}(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (CuO , MnO_2)
MeOH Synthese:	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C-OH}$ (Cu , ZnO , Al_2O_3 ...)
CO_2 zu Benzinersatz	$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C-OH} + \text{H}_2\text{O}$ (aktuelle Forschung PtL)
CO_2 zu Methan	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (aktuelle Forschung PtG)
Kohle zu Benzin Verflüssigung:	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H-(CH}_2)_n\text{-H} + \text{H}_2\text{O}$ (Ru , Fe , Co-Oxide , Fischer-Tropsch)
Petrochemisches Reforming:	$n\text{-AlkanC}_{18}\dots \rightarrow n\text{-AlkanC}_{10}\dots + n\text{-AlkenC}_8\dots$ (Zeolithe)
Acrylsäure aus Propen:	$\text{H}_3\text{C-CH=CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOOC-CH=CH}_2$ (Bi_2O_3 , MoO_3)
Vinylchlorid aus Ethen:	Ethen + HCl + O_2 (Cu-oxide , Mn-oxide , CeO_2)

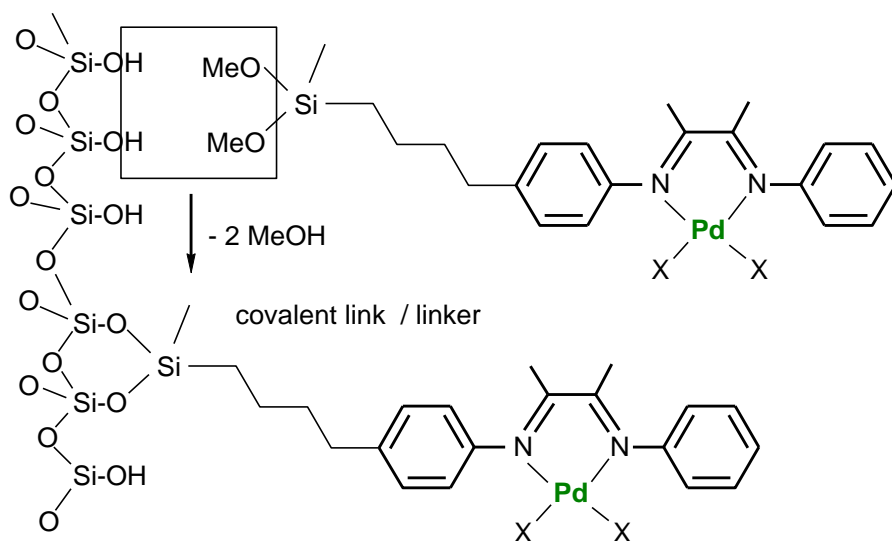
Heterogenisierung molekularer Katalysatoren:

Hybridsysteme: Vorteile aus beiden Ansätzen vereinen – aber wie?

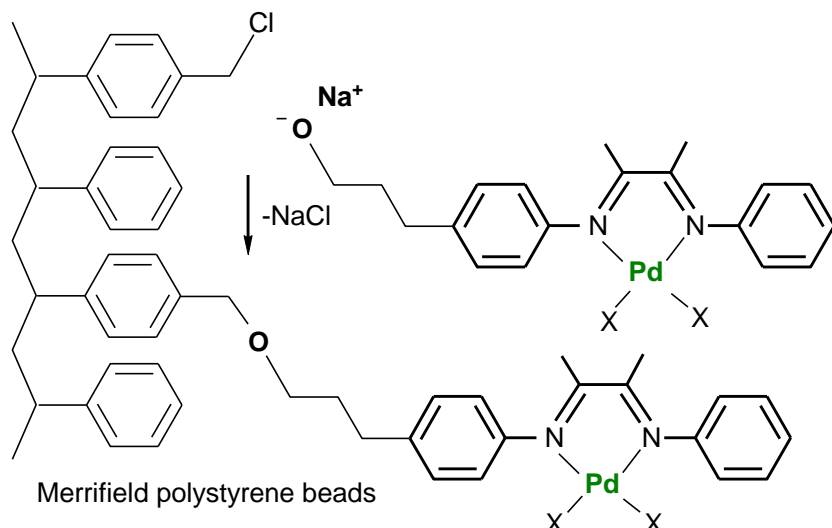
Immobilization method	covalent binding	adsorption	ion pair formation	entrapment or 'ship in a bottle'
Applicability	broad	restricted	restricted	restricted
Problems	preparation	competition with solvents, substrates	competition with ionic substrates, salts	size of substrate, diffusion

Fest-flüssig oder Fest-gasförmig Zweiphasenkatalyse

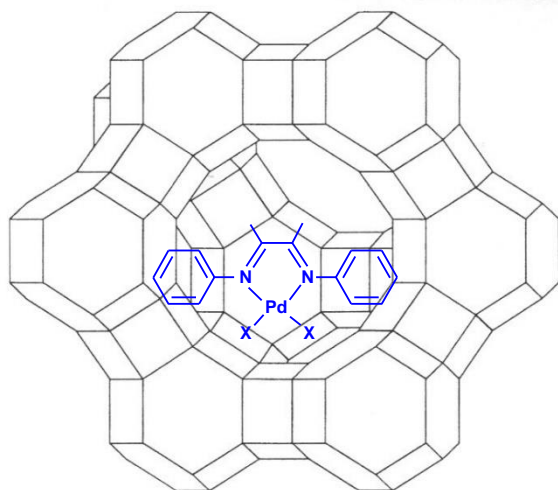
Kovalente Anbindung an anorganische Polymere (z.B. Silica)



Kovalente Anbindung an organische Polymere (z.B. PS-Kügelchen)



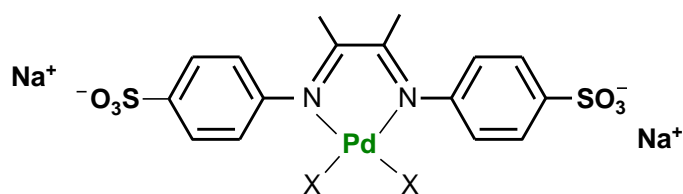
Zusammenbau des Katalysators in Alumosilikat-Käfigen



Zeolithe Y cage with
inside assembled cat

Flüssig-flüssig oder Flüssig-gasförmig - Zweiphasenkatalyse

Aqueous Biphasic Catalysis: Immobilisierung des Katalysators in der wässrigen Phase, die mit einer organischen Produktphase nicht mischbar ist (Wasser-Toluol)

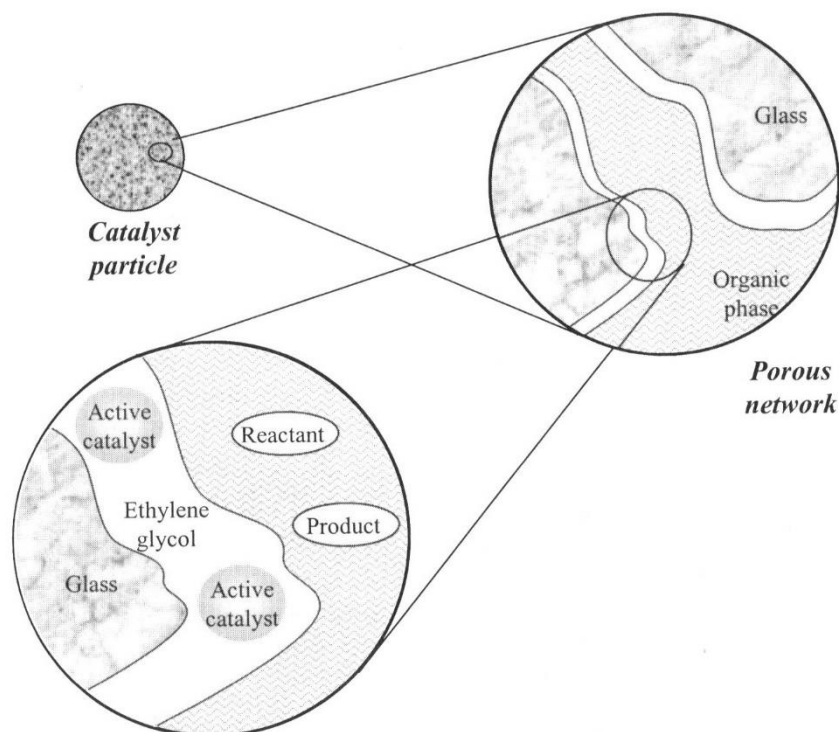


cat in in water / products in organic phase and water

Ähnliches gilt für die **Fluorous Phase Catalysis:** Katalysator mit fluorierter Alkylkette in Frigen, organische Produktphase mit Frigen nicht mischbar.

Supported Liquid Phase Catalysts (SLP Catalysts)

geträgerte Flüssigphase mit darin gelöstem Katalysator



$\text{Ru}(\text{BINAP})\text{Sulfonat}$
in ethylene glycol

Catalytic Ionic Liquids (CILs) in biphasic catalysis

homogeneous catalysis

activity, selectivity
catalyst recycling

heterogeneous catalysis

“black box“-system
catalyst recycling

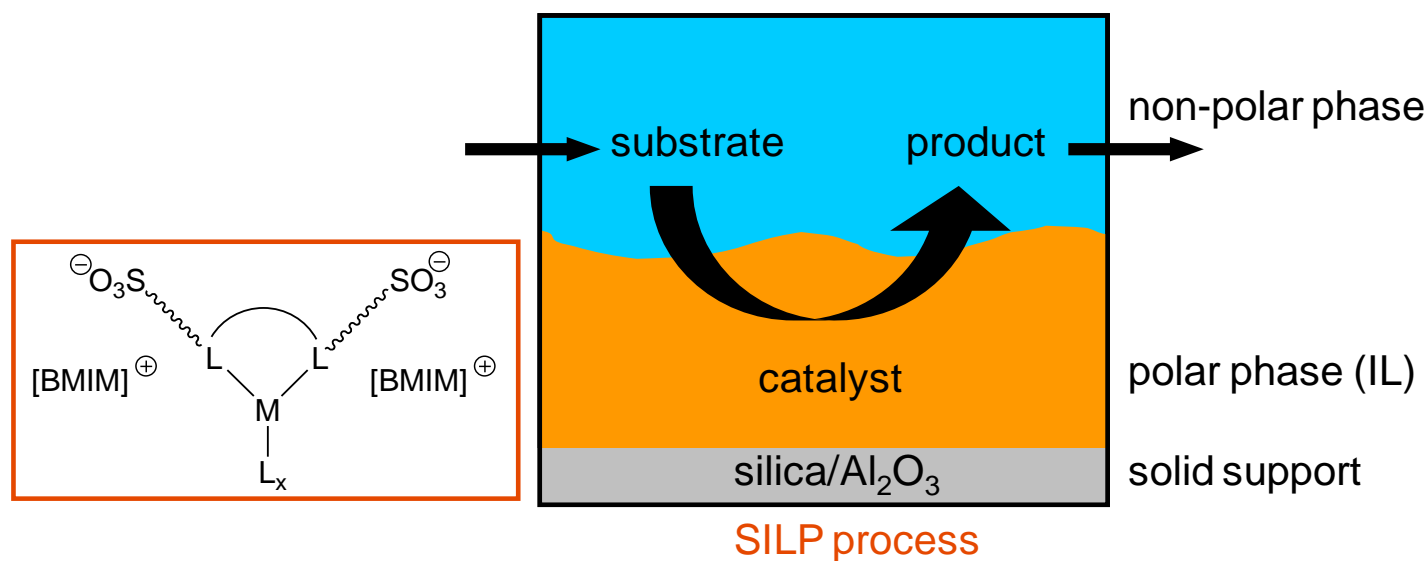
aqueous biphasic catalysis

product separation
protic environment

biphasic catalysis utilizing CILs

product separation
aprotic environment
no vapour pressure

SLP mit Ionischen Flüssigkeiten = SILP (Supported IL Phase)



Experiment:

2 mmol von **A** od. **B** werden in einer Mischung von 1.5 ml [BMIM][OTf] and 1.5 ml Toluol gelöst und verteilt.



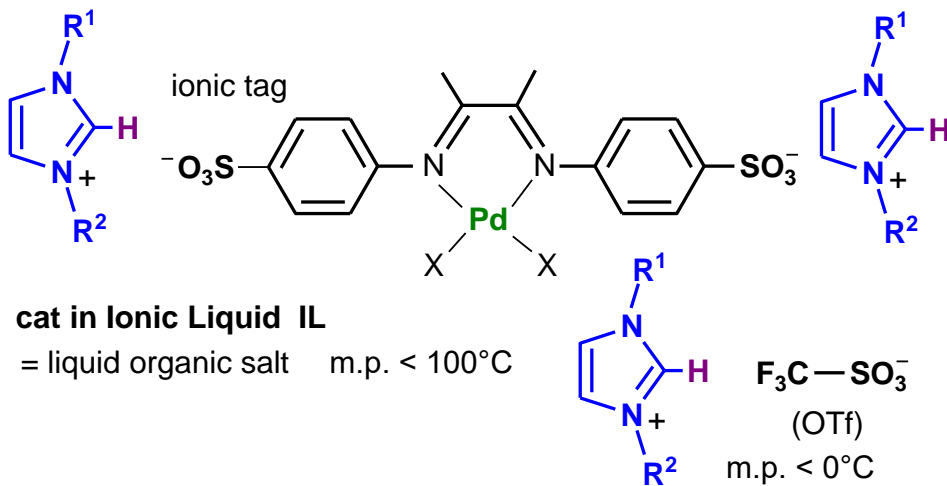
A blutet aus der Katalysatorphase aus (in Toluol Produktphase hinein extrahiert)

B perfekt immobilisiert

B. Oelkers, Diss. Marburg,
Dalton Trans. **2012**, 40, 12727.

Beobachtung:

- Toluol (und organische Substrate) sind partiell gelöst in der IL-reichen unteren Phase
- Hocheffiziente Immobilisierung des Katalysators mit ionischer Baugruppe (ionic tag) in einem Ionischen Flüssigkeitsfilm auf einem porösen Trägermaterial (Alox, Silica).



Gleiches löst Gleiches, Sulfonat relativ schwach koordinierend

1.5.2 Klassifizierung Katalyse nach Reaktionstyp:

Protonen-Transfer	→ Protolysekatalyse
Elektronen-Transfer	→ Redoxkatalyse
Koordination an L.-Säure	→ Polarisierung
	→ Templat-Effekt
Rückbindung $\text{M} \rightarrow \text{L}(\sigma^*, \pi^*)$	→ metallorganische
Bindungsschwächung	Komplekxkatalyse
	vereint alle Aspekte

1.6 Die Rohstoffbasis der Technischen Katalyse

Problemstellung:

Wie kann auf Basis der leicht verfügbaren C_n -Bausteine ($n = 1-6$) sowie von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor ein ganzer Baukasten an organischen Grundprodukten ökonomisch sinnvoll und ökologisch vertretbar synthetisiert werden?

C ₁ -Bausteine:	CO, CO ₂ , CH ₄ , HCN
C ₂ -Bausteine:	Ethen, Ethin
C ₃ -Bausteine:	Propen
C ₄ -Bausteine:	Butadien, 1-Buten
C ₆ -Bausteine:	Benzol, Cyclohexan

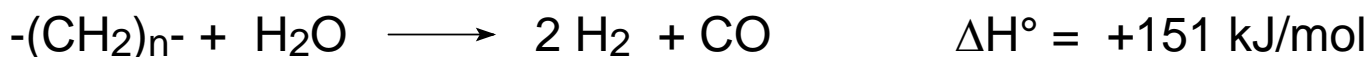
Wasserstoff:	H ₂
Sauerstoff:	O ₂ , H ₂ O ₂ , H ₂ O
Stickstoff:	N ₂ , N ₂ H ₄ , NH ₃
Chlor:	Cl ₂ , HCl
Schwefel:	SO ₂ , SO ₃

Die meisten dieser Bausteine werden heterogen-katalytisch hergestellt:

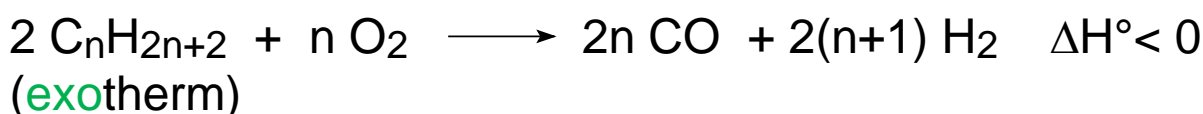
Technische Darstellung von H₂ und CO

1. Steam-Reforming-Verfahren im Steamcracker (= Röhrenartiger "Dampfspalter" mit überhitztem Wasserdampf als Reaktandgas) liefert **Spaltgas ("Synthesegas")**:

H₂ aus Erdgas od. leichter Erdölfraktion in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren bei 700-800°C (endotherm)



2. Partielle Oxidation von schwerem Heizöl



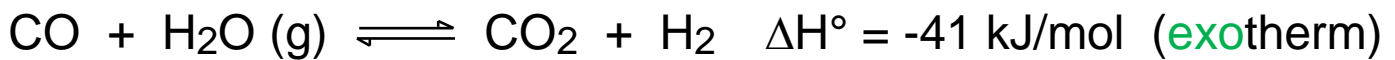
3. Kohlevergasung (Erzeugung von "Wassergas" für synthetisches Benzin nach Fischer-Tropsch)





Im Anschluss an Verfahren 1 - 3: **Konvertierung** von CO zu CO₂ im **Wassergas-Gleichgewicht**, Fe-Cr oder Cu-Zn Oxid

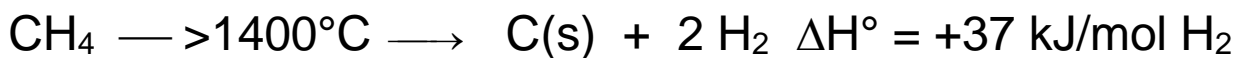
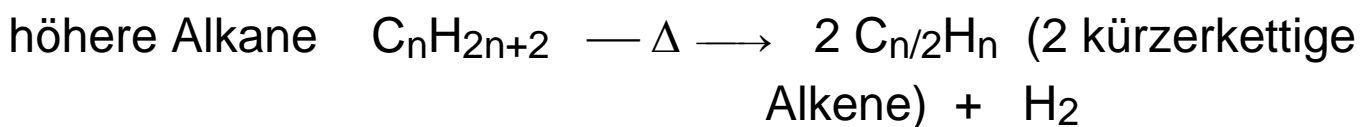
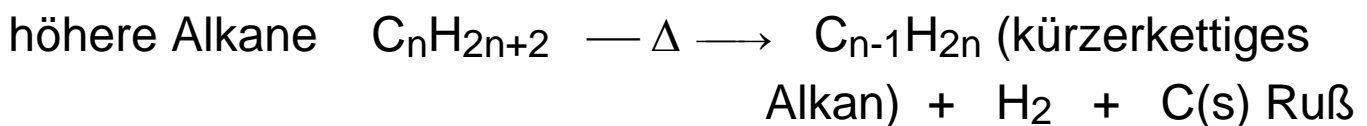
Katalysatoren bei 200-400°C:



Absorption von CO₂ a) physikalisch: MeOH;

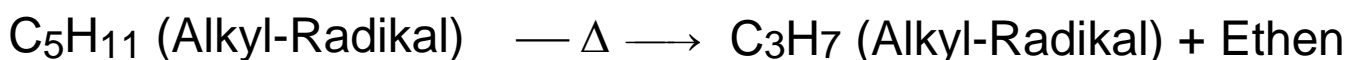
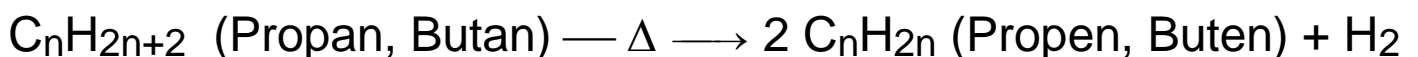
b) reversibel chemisch: organische Amine

4. Thermisches Cracken von Erdöl (Benzingewinnung aus höheren KW) und Methan (= „türkiser Wasserstoff“)



Technische Darstellung der Basis-Olefine:

Nichtkatalytisches, thermisches **Steamcracken** von Erdgas (mit hohem Ethan-, Propan-, Butan-Anteil) bzw. von Naphtha (höhere KW).



Olefinanteil erhöht sich durch Unterbindung von Olefin-Folgereaktionen, d.h.

—> kurze Verweilzeit im überhitzten Zustand, z.B. 900°C / 0.5 sec

—> Verringerung des KW-Partialdruckes durch Beimengung des (hier unreaktiven) Wasserdampfes

Technische Darstellung von Cyanwasserstoff:

1. Ammonoxidation von Methan (Andrussow-Verfahren):

$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H^\circ = -473 \text{ kJ/mol}$
drucklos, kurze Verweilzeit bei 1200°C an Pt-Netz

2. Ammondehydrierung von Methan (Degussa-BMA-Verfahren):

$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2 \quad \Delta H^\circ = +251 \text{ kJ/mol}$

1.7 Produktionsvolumina der Homogenkatalyse

Industrial Applications of Enantioselective Catalysis

Chapter	Reaction	Product	Use
2	Hydrogenation of enamides	L-Dopa	Pharmaceutical
		L-Phenylalanine	Food additive
	Hydrogenation of substituted Acrylic acid	S-Naproxen ^a (2-Arylpropion-Säuren „Protene“)	Pharmaceutical
3	Isomerisation of allylic amine	L-Menthol	Aroma and flavour chemical
8	Cyclopropanation	Cilastatin	Pharmaceuticals
9	Oxidation of allylic alcohol	Dispalure	Insect attractant
		Glycidol	Intermediate
	Epoxidation of Indene		Pharmaceuticals
	Syn-Dihydroxylations		

Table 1.1 Homogeneous and Organometallic Catalysis in the US Chemical Industry

Chapter	Major Reactions and Products	Approximate Production ^a (thousands of metric tons)	
		1980	1990
3	Olefin additions Adiponitrile	200	420 ^b
4	Olefin polymerizations and oligomerization α -Olefins Propylene dimers Polybutadiene (coordination catalysis) Cyclododecatriene Polyethylene (HDPE and LLDPE) Polypropylene Ethylene/propylene copolymers	105 136 239 10 2339 1658 144	550 ^b 1364 ^b 310 ^c 8 ^b 5743 ^{bc} 3781 ^c 256 ^c
5	Carbonylations Oxo alcohols (hydroformylation) Acetic acid (from methanol) Acetic anhydride (from methanol)	1297 773 0	1818 ^b 1164 ^b 527 ^b
6	Olefin oxidation Acetaldehyde Propylene oxide (Oxirane process)	409 362	273 ^b 815 ^b
10	Alkane and arene oxidation Terephthalic acid and esters Adipic acid Acetic acid Benzoic, isophthalic acids	2752 668 511 81	3496 ^c 746 ^c 159 ^b 121 ^b
11	Condensation polymerization Polyester fiber	1813	1452
12	Halocarbons Dichloroethane Chloroprene Chlorofluoromethanes	5049 151 309	6045 ^c 116 ^b 296 ^c

^a From *Synthetic Organic Chemicals-19*, US International Trade Commission, unless shown otherwise.

^b From *Chemical Economics Handbook*, SRI International.

^c From *Chemical and Engineering News*, June 24, 1991.

2. Hydrierungen

2.1 Olefine (inkl. stereoselektive Varianten)

1,2-Addition v. H_2 an Ethen zu Ethan **exergon** $\Delta G^\ominus = -101$ kJ/mol, aber extrem hohe **Aktivierungsenergie**, da H-H die stabilste aller homodinuklearen E-E Einfachbindungen ist und Synchronmechanismus ausgeschlossen ist, da folgende Wechselwirkungen **symmetrieverboten** sind:

HOMO (Olefin π) – LUMO (H_2 σ^*)

LUMO (Olefin π^*) – HOMO (H_2 σ)

Durch Reaktion von H_2 mit Metallkomplexen wird ein schrittweiser Mechanismus vermittelt. Hierbei sind **5 mechanistisch prinzipiell unterschiedliche Varianten der H_2 Aktivierung** für die Olefin-Hydrierung möglich:

1. Rhodium(I)-Komplexe:

Aktivierung von H_2 durch **Oxidative Addition (1,1-Add.)**

[Rh(PPh₃)₃Cl] Wilkinson-Katalysator

(16VE, RG für terminale > interne C=C-Bindungen)

[Rh(PPh₃)₃(H)(CO)]

(18VE für ausschließlich terminale Olefine)

[Rh(L-L)(COD)]⁺ (16VE-Dienkomplexe) bzw. daraus durch Hydrierung des Diens gewonnener Solventokomplex

[Rh(L-L)(Solv)₂]⁺ (16VE insbes. für asymmetr. Hydrierung).

2. Ruthenium(II)-Komplexe: (Noyori-Katalysatoren)

Aktivierung von Wasserstoff durch **Heterolyse (1,2-Add.) von H^- an Metall und H^+ an basischen Liganden**

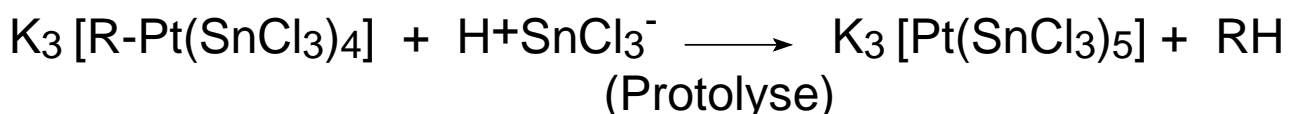
[Ru^{II}(PPh₃)₂(κ^2 -OAc)₂] \longrightarrow **[Ru^{II}H(PPh₃)₂(κ^2 -OAc)(HOAc)]**

Mit C₂-symmetrischem, axial chiralen Bisphosphan (S)-BINAP asymmetrische Hydrierung hochgradig funktionalisierter prochiraler Olefine.

3. Platin(II)-Komplexe mit dem Trichlorostannat(II)-Liganden:

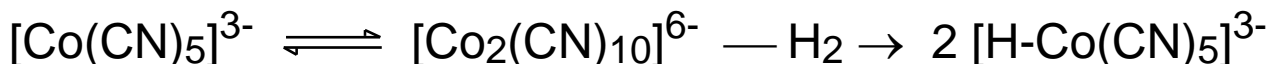
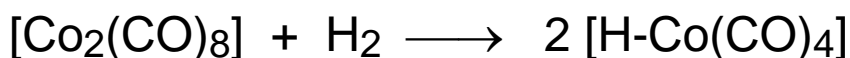
Heterolytische H₂-Aktivierung zwischen polaren Metal-Metal'-Bindungen unterschiedlicher Metalle, z.B. Pt-Sn.

Der Ligand SnCl₃⁻ ist ein schwacher σ-Donor und guter π-Acceptor (wie CO, PCl₃)



4. Cobalt(0↔I, II↔III)-Komplexe: Homolytische H₂-Aktivierung.

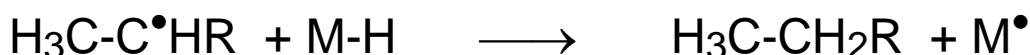
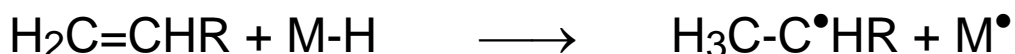
Nach homolytischer Dissoziation von M-M-Bindungen Reaktion der paramagnetischen 17VE Metall-Radikale mit H₂.



- Isoelektronisch zu 17VE [Mn(CO)₅] bzw. [Mn₂(CO)₁₀].

- Wasserlöslich und selektiv für C=C-Bindungen in Konjugation zu C=C, C=O, C≡N, Ph.

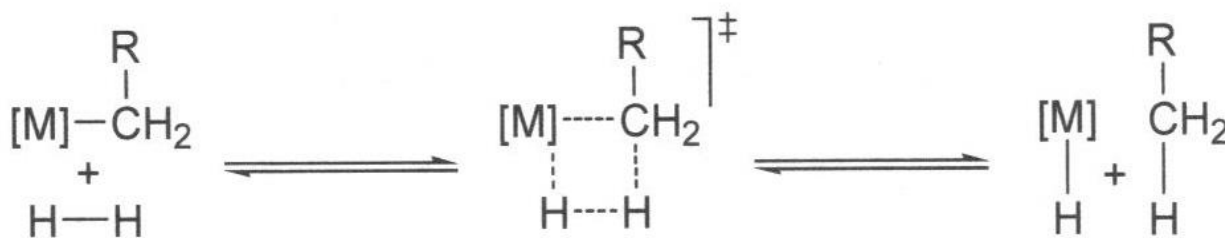
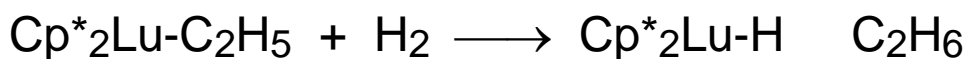
- Mechanismus ähnlich Hydrostannylierung über halbwegs stabile radikalische Intermediate.



5. σ-Bindungsmetathese bei Alkylkomplexen

d-elektronenarmer („früher“) d- und f-Metalle mit Metall-zentriertem LUMO. Ein Metallalkyl, gebildet durch Insertion eines Olefins in die M-H Bindung reagiert mit H₂ als σ-Donorligand (od. H-SiR₃) über einen 4-gliedrigen

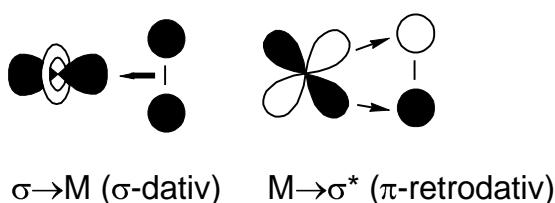
Übergangszustand zu einem Hydridokomplex und dem (Silyl-) Alkan. Es erfolgt kein Wechsel der Oxidationsstufe, Beispiel



Nicht-klassische Wasserstoffkomplexe

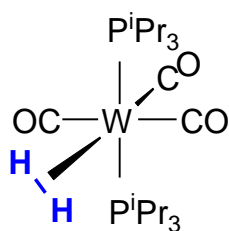
Synchron, symmetrieerlaubt, streng zum *cis*-Produkt ablaufende oxidative 1,1-Addition von Wasserstoff – ein Valenzgleichgewicht:

Bindungsverhältnisse



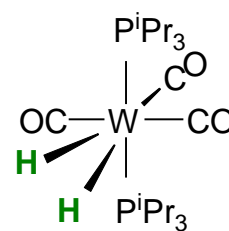
nicht-klassischer Wasserstoff- vs. klassischer Dihydrido-

η^2 -(H_2)-Komplex



18 VE d^6 W(0)

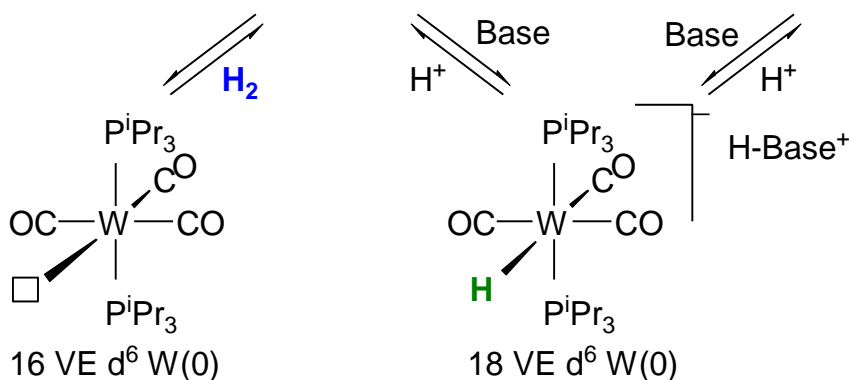
(H)₂-Komplex



18 VE d^4 W(II)

$\text{KIE}, {}^1J_{\text{H-D}}$

Reaktionspfade



Wilkinson-Katalysator [$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$]:

- **Hydridmechanismus:** erst wird H_2 , dann Olefin addiert
- bei Anwesenheit v. H_2 und D_2 kaum Scrambling (HD-Addition) \rightarrow Synchroner 1,1-Addition
- Mechanismus über Dissoziation des lagerbaren 16VE-Präkatalysators [$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$] **1** in eine hochgradig ungesättigte,

Selektivität:

- *cis*-Addition von 2 H, wobei *anti*-Markovnikov-Orientierung bevorzugt wird (Hydrometallierung erfolgt formal über stabileres, weniger substituiertes Carbanion).
- terminale C=C-Bindungen reagieren rascher als sterisch anspruchsvollere, höhersubstituierte, interne C=C-Bindungen
- C=C- und C≡C-Bdg. sehr viel rascher als i.d.R. tolerierte Funktionalitäten -CH=O, -C≡N, -NO₂

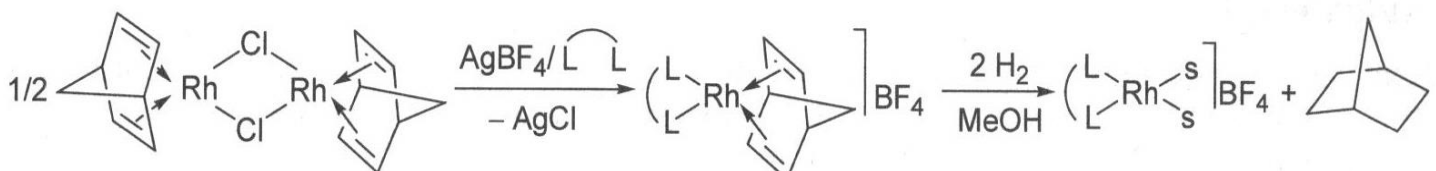
Andere Mechanismen mit anderen Rh(I)-Katalysatoren:

18VE-[Rh(PPh₃)₃(H)(CO)] (Wilkinson 1968):

Dieser Komplex zeigt eine ausgesprochene Chemoselektivität gegenüber terminalen Olefinen. Dieser Präkatalysator muß zunächst in eine sterisch wenig anspruchsvolle, quadr.-planare 16VE-Spezies [Rh(PPh₃)₂(H)(CO)], dissoziieren, bei der im Gegensatz zu obigem Beispiel zuerst das Olefin addiert, dann H₂ anlagert („**Olefinmechanismus**“).

[Rh(L-L)(Solv)₂]⁺ (16VE-Solventkomplexe, S. Osborne):

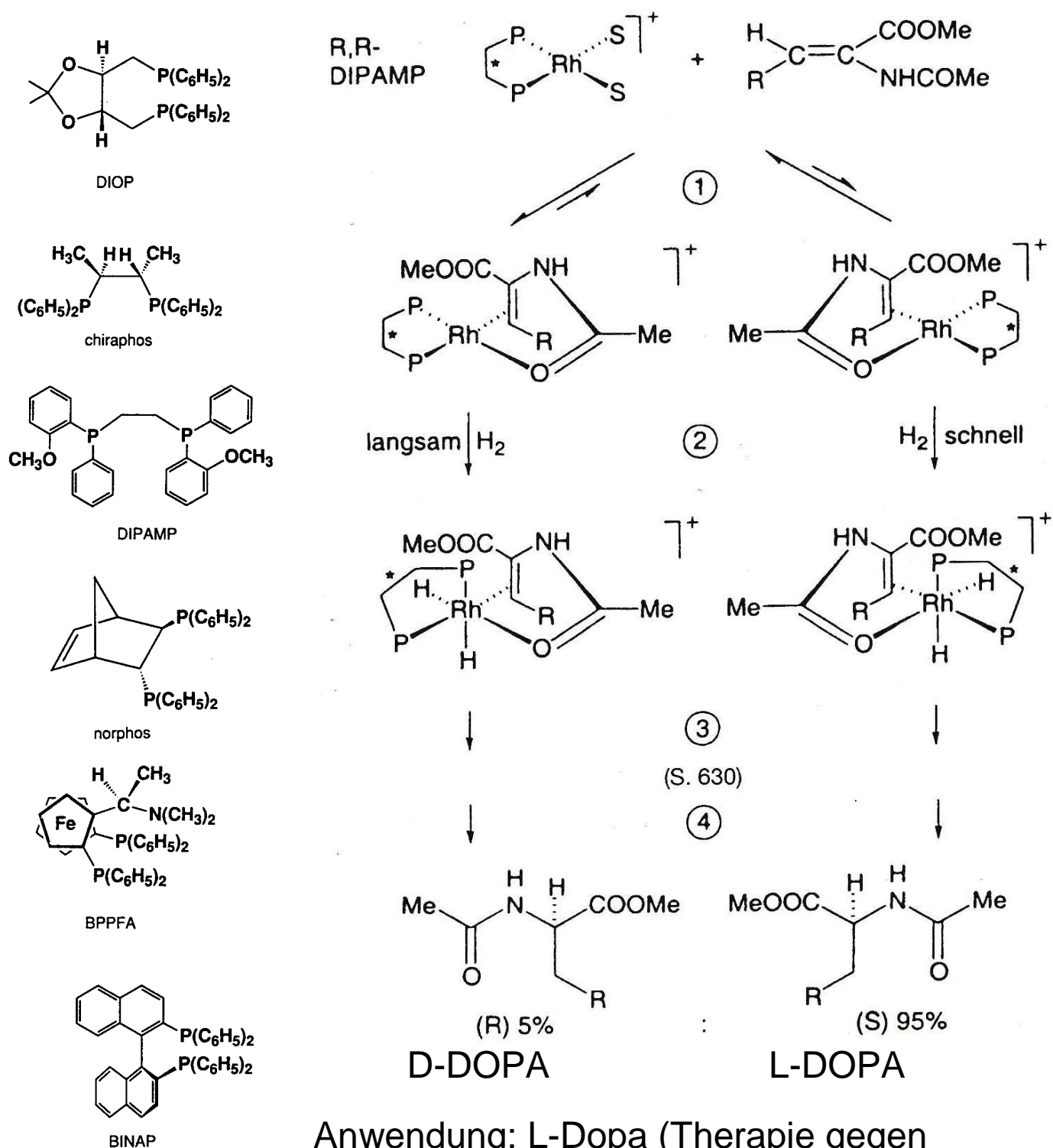
- Speziell geeignet für die **asymmetrische Hydrierung** funktionalisierter und sterisch anspruchsvoller Olefine.
- Chelatisierendes, chirales Bisphosphan L-L (keine 2 trans-ständigen Phosphane), vgl. (1).



- Durch Koordination des Rhodiums von der *Re*- oder *Si*-Seite an das prochirale Olefin (N-Acetamidozimtsäureester) entstehen 2 Distereomere (**Schritt 1**), die über die Solventospezies im raschen Gleichgewicht miteinander stehen. *Si* (rechte Spalte) / *Re* (linke Spalte) = 5 / 95 (enantiotopie Seitendifferenzierung) s.u..

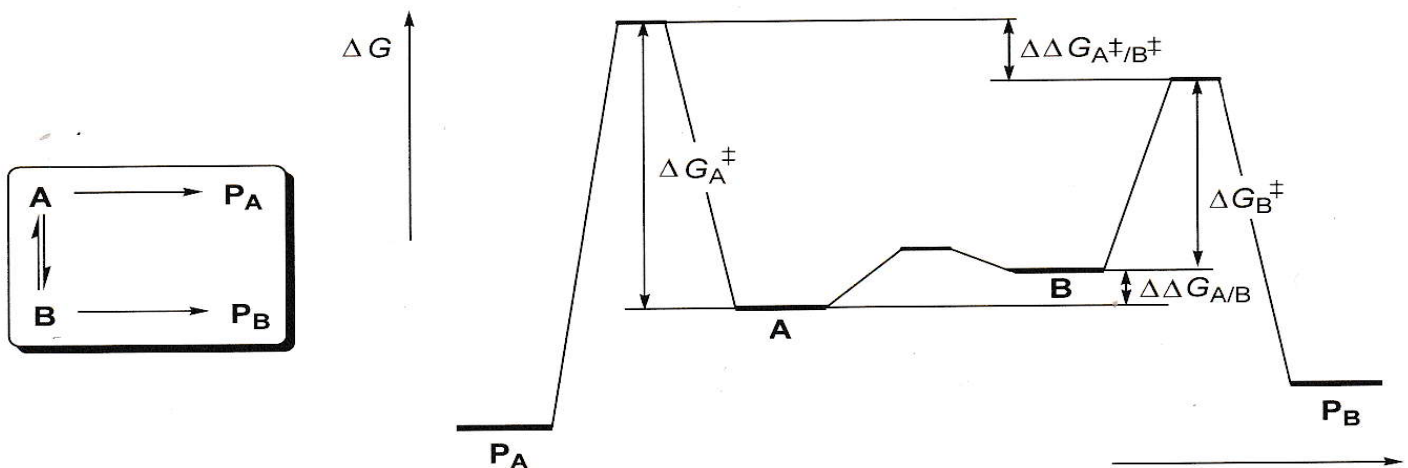
- Geschwindigkeitsbestimmender Schritt 2: Oxidative Addition von H_2** erfolgt am in geringer Konzentration vorliegendem *Si*-Komplex jedoch erheblich schneller als am *Re*-Komplex, so dass nach rascher Insertion (Migr. v. H^*) zu den diastereomeren Alkylkomplexen und reduktiver Eliminierung das *S*-Produkt (rechte Spalte) mit >95% überwiegt: kinetisch kontrollierte Reaktion!

chirale Bisphosphane



Anwendung: L-Dopa (Therapie gegen Morbus-Parkinson) nach Monsanto 1977
 ($R = 3,4-C_6H_3(OH)_2$) Nobelpreis Knowles

Energieprofil: Das energiereichere *Si*-Diastereomer (rechts bzw. **B**) reagiert in diesem Fall unter kinetischer Kontrolle rascher als **A**



Wichtige allgemeingültige Wesenszüge (Regelfall) der Enantioselektiven Komplekxkatalyse:

Metallatom vereint templatartig

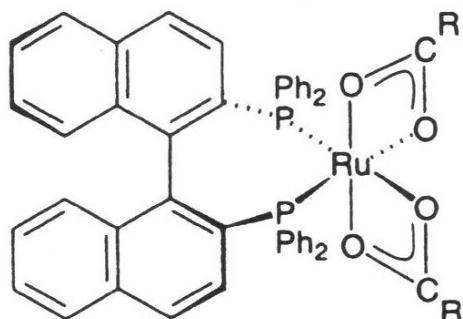
- Chiralen, enantiomerenreinen und konfigurativ stabilen Liganden L^*** (meist ein Chelatligand zwecks Erhöhung der konfigurativen Stabilität des Metall-Zentralatoms und zwecks Einschränkung der Zahl der möglichen Komplex-Stereoisomere)
- Das prochirale Substrat**, am besten koordiniert über zwei Donorfunktionen zwecks Einschränkung der Substrat-Reaktivkonformationen
- Die zu kuppelnde Komponente** (H_2 , CO , O_2 , $ROOH$ etc.) in Komplex-aktivierter Form

Durch Komplexanbindung im Templat kommt es zur

- enantiotopen Seitendifferenzierung** und Ausbildung zweier **diastereomerer Übergangszustände** unterschiedlicher Energie.
- Reaktion läuft typischerweise unter **kinetischer Kontrolle** (d.h. bei tiefstmöglicher Temperatur **irreversibel**) im Idealfall ausschließlich bzw. deutlich schneller über den **ÜZ niedrigster Barriere**.
- Spaltung v. Diastereomer** in Komplex- + Produkt-Enantiomer
- Reversible Bedingungen** bei hohen Temperaturen führen dagegen zu thermodynamischer Kontrolle (Grundzustandskontrolle) und somit i.d.R. zum **Racemat**.

Andere Hydrierungskatalysatoren – andere Mechanismen

18VE-[Ru(BINAP)(κ^2 -OAc)₂] (Noyori 2000):

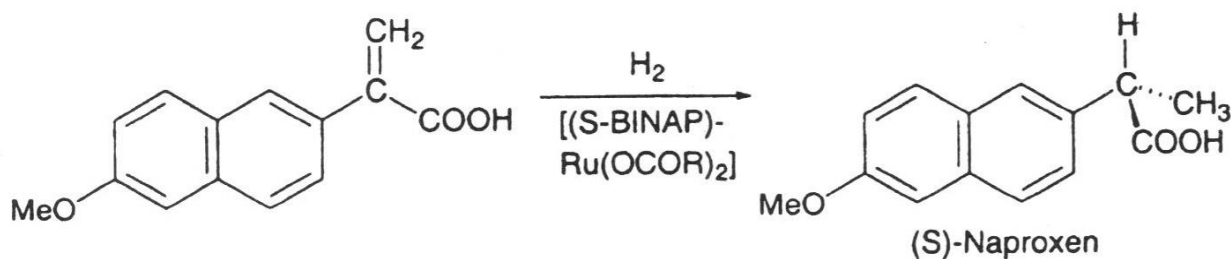


(S)-BINAP-Ru(OAc)₂

\angle (Naph, Naph) = 66 °

Noyori-Katalysator für Olefin-Hydrierung

(S)-Naproxen Synthese:
wichtiger Entzündungshemmer,
R-Enantiomer lebertoxisch.



97% ee

Michael-Acceptor Olefin = Pseudo-Carbonylverbindung

→ H⁺ und H⁻ Übertragung, ähnlich der C=O-Hydrierung (s.u. 2.2)

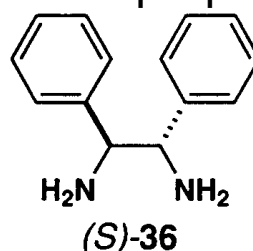
2.2 Ketone und Aldehyde (inkl. stereoselektive Varianten und Transferhydrierung)

Beobachtung von R. Noyori et al.; JACS 117 (1995) 2675:
TON und TOF des für Benzophenon schlechten 16VE-Hydrierkatalysators [RuCl₂(PPh₃)₃] nimmt enorm zu bei Anwesenheit von Ethylendiamin + KOH in Isopropanol (Erklärung: neuer Hydrier-Mechanismus) !

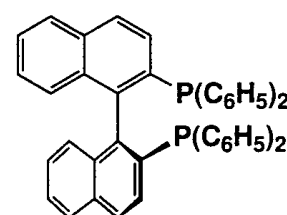
Enantioselektive Variante:

C₂-symmetrisches, chirales Bisphosphan:

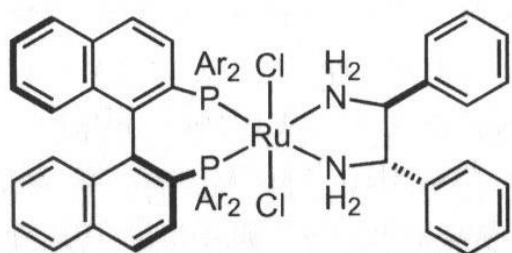
C₂-symmetrisches, chirales Diamin



(S,S)-DPEN



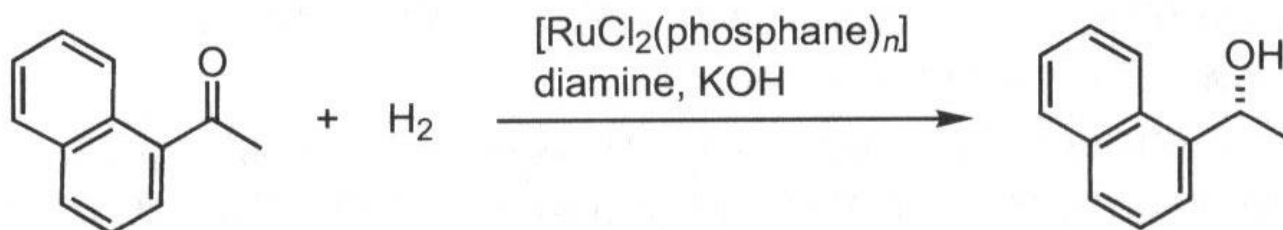
(S)-BINAP



auch (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-Cyclohexyl-1,2-Diamin u.a.

Prinzip der doppelten Stereodifferenzierung:

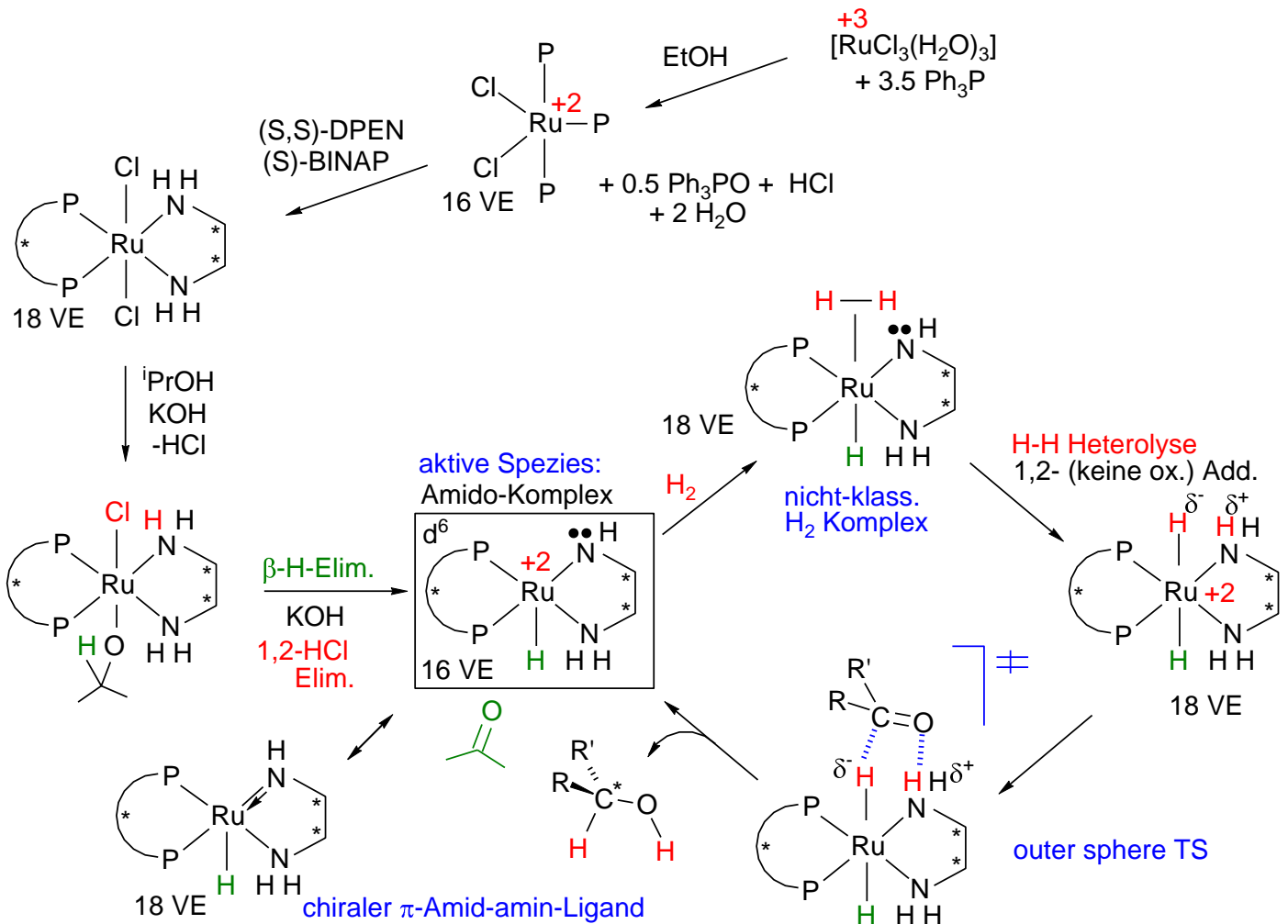
Die *Re/Si*-Seiten-Stereodifferenzierung ist ein synergetischer Effekt des axial-chiralen (*S*)-Bisphosphans und des chiralen *trans*-(*S,S*)-Diamins an einem Koordinationszentrum (**match-Fall**). Die falsche Kombination von (*S*)-Bisphosphan und chiralem *trans*-(*R,R*)-Diamin oder mit dem meso-Diamin *cis*-(*R,S*)-DPEN führt zu drastischen Einbußen im ee-Wert (**mismatch-Fall**).



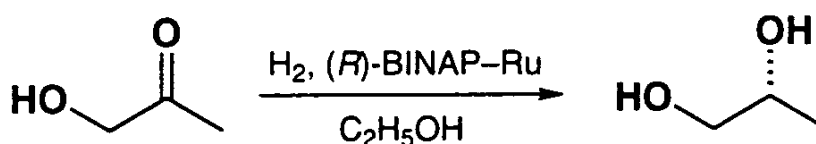
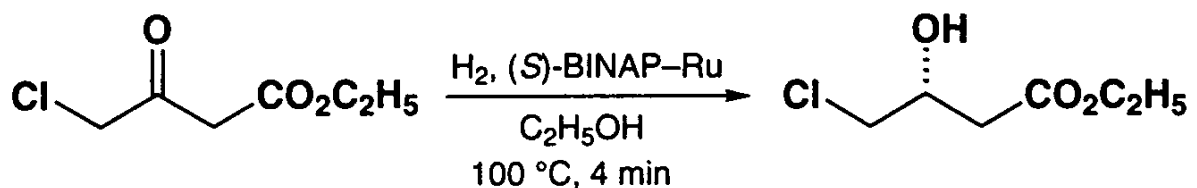
(Di)phosphane	Diamine	ee [%]
(<i>S</i>)-BINAP	(<i>S,S</i>)-DPEN	97
(<i>S</i>)-BINAP	(<i>R,R</i>)-DPEN	14
(<i>S</i>)-BINAP	NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	57
P(C ₆ H ₅) ₃	(<i>S,S</i>)-DPEN	75

In Gegenwart von KOH und H₂ in Isopropanol lassen sich prochirale, elektronenarme Ketone (Arylketone, z.B. Acetophenon + α,β -ungesättigte Ketone, z.B. vinyloge Ketone) hochemantioselektiv zu sekundären Alkoholen hydrieren (ee > 90-99 %).

Katalysator-Synthese und Mechanismus der Hydrierung:



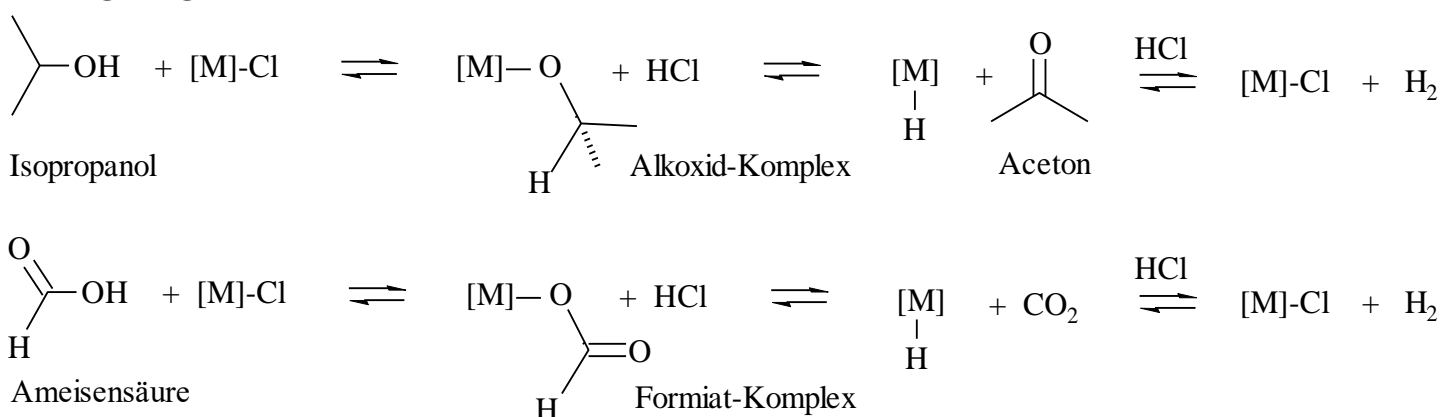
Auf das chirale Diamin kann verzichtet werden, falls ein prochirales Keton vorliegt, das über eine α -Hydroxy- oder veresterten α -Carboxylfunktion am chiralen 16-VE-Solventokomplex $[(S)\text{-BINAP-RuCl}_2(\text{Solv})]$ vorfixiert wird (chelartartige Präkoordination).



Transferhydrierung

Bei der Transferhydrierung wird nicht molekularer Wasserstoff eingesetzt, sondern Wasserstoffdonatoren, die über ein vorgelagertes Gleichgewicht formal H_2 (ein H^+ und ein H^-) bzw. im Basischen eine Hydrido-Komplex-Zwischenstufen liefern. Die zwei wichtigsten Wasserstoffdonator-Systeme sind Isopropanol und Ameisensäure / NEt_3 .

Erklärung: Das Prinzip der β -H-Eliminierung ist nicht allein auf Alkylmetallverbindungen beschränkt. Unter basischen Bedingungen wirken Isopropylat und Formiat als Hydrid-Spender im Neutralen als H_2 -Spender (M = elektronenreiches Übergangsmetall, z.B. Ru, Rh).

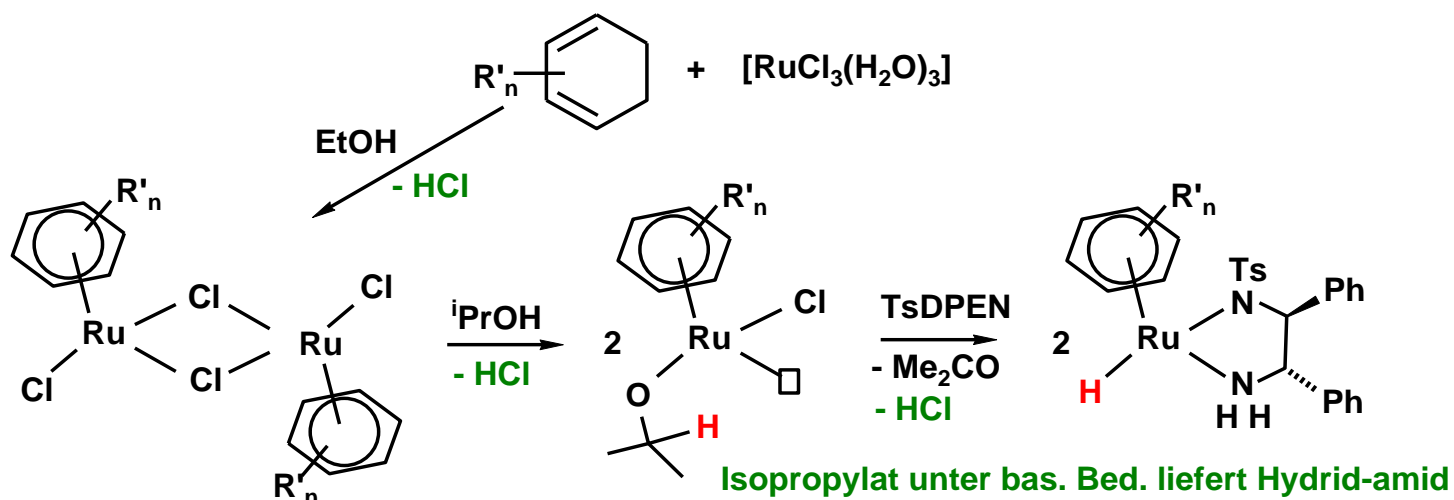


Der Mechanismus dieser asymmetrischen Hydrierungen prochiraler Ketone mittels asymmetrischer Transferhydrierung elektronenarmer Arylketone mit Isopropanol als Wasserstoffdonator ist am weitesten aufgeklärt. vgl. R. Noyori et al.; Angew. Chem. 109 (1997) 297

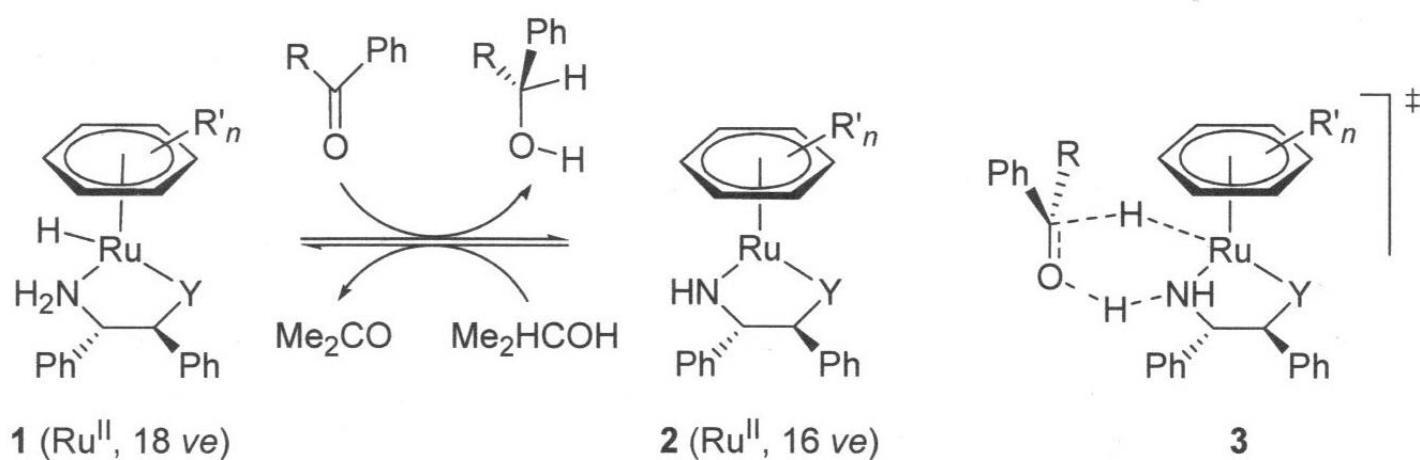
- Eingesetzt wird eine 16VE- $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]$ Spezies (Aren = Mesitylen, Benzol, Cymol), die im Festkörper als doppelt choroüberbrücktes Dimer $[(\eta^6\text{-Aren})(\text{Cl})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^6\text{-Aren})]$ (18VE) und in Lösung als 18VE-Solventospezies $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2(\text{Solv})]$ vorliegt.

- (S,S)-DPEN wird einfach N-tosyliert, wobei das R-NH(Ts) Proton eine Acidität, vergleichbar der eines Alkohols bekommt.
- Die Koordination dieses TsDPEN in Gegenwart von KOH führt zur einem Sulfonamido-amino-Chelatkomplex, die Koordination von Isopropylat gefolgt von einer β -H Abstraktion zu einem Hydrido-Komplex (Katalysatorvorstufe).
- Der Proton und Hydrid-Transfer verläuft über einen outer-sphere Transition State (TS), was die hohe TOF erklärt (Ru^{II} ist ein kinetisch gegenüber Ligandsubstitution recht inertes Ion !).

Katalysatorsynthese:



Katalytischer Elementarschritt mit TS 3 (Y = O, NTs)



Bruttoumsetzung exergon für el.arme Carbonylverb. $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ar}'$
 $\text{Ar}(\text{R})\text{C}=\text{O} + \text{Me}_2\text{CH}-\text{OH} \xrightarrow{\text{Cat}^*} \text{Ar}(\text{R})\text{C}^*\text{H}-\text{OH} + \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$
 H-Akzeptor H-Donor

2.3 Kohlendioxid - Hydrierung und Power-to-X Energiespeicherung

CO₂ lässt sich in Gegenwart von Hydrido-Ru-, Rh-, Ir-, Pt-Komplexen oder aber heterogen-katalytisch zu Ameisensäure hydrieren. Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite, der durch den Katalysator induzierte Zerfall von Ameisensäure zu CO₂ und H₂ ist reversibel und entropisch begünstigt:



Das Gleichgewicht kann durch Abfangen der Ameisensäure mit Basen und Bildung von Formiaten verschoben werden.

Ameisensäure ist ein chemisches H₂-Speichermolekül ähnlich wie auch MeOH und CH₄ (s.u.) und NH₃: Heterogen-katalytische Zersetzung und Kopplung mit Hochtemperatur-Brennstoffzelle liefert aus H₂-Speichermolekülen + Luft → Strom + H₂O + CO₂ (N₂)!

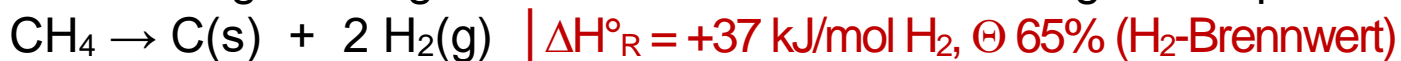
Wasserstoffgewinnung in einer komplett dekarbonisierten Welt:

Grüner Wasserstoff: Wasser-Elektrolyse durch Überschuss-Strom aus Wind-, Solar- und Kernkraftwerken liefert Wasserstoff mit ca. 75% Energieeffizienz (Rest = Wärme, Überspannung etc.).



Türkiser Wasserstoff: Methan-Thermolyse in solarthermischen (Wüste) oder nuklearthermischen (Kern-EU) Kraftwerken liefert Kohlenstoff und Wasserstoff aus Erdgas (Schlupf vermeiden!):

Umkehrung der negativen Methan-Standardbildungsenthalpie:



Kohlenstoff-Nutzung als wertvolles, leichtes Baumaterial, Boden-Verbesserer für neue Baumplantagen, Verbundwerkstoff etc. macht den bei 1400°C freiwillig ablaufenden Prozess wirtschaftlich!

Bedeutung bei Power-to-X (PtX) Energiespeicherung:

CO₂-Methanisierung durch nachhaltig erzeugten Wasserstoff

CO₂-neutraler Wasserstoff wird mit nachgereinigtem CO₂ aus CO₂-intensiven Zement- und Stahlwerken bzw. Carbon-Capture

Strategien i.d.R. an einem Heterogenkatalysator bei ca. 300 °C zu Methan (**Power-to-Gas - PtG**) und Wasserdampf umgesetzt wird:

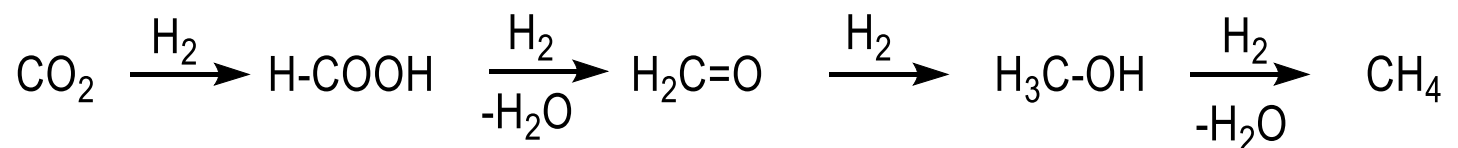


Falls die Abwärme nicht genutzt wird, ist daher die im Methan gespeicherte Energie (der Brennwert) um ca. 14% geringer als die des eingesetzten Wasserstoffs (Θ_{max} . 86% Wirkungsgrad dieser Energiewandlung). Der Gesamtwirkungsgrad Θ_{ges} . der CO₂-Methanisierung ausgehend von verfügbarem Überschuss-Strom liegt somit bei $\Theta_{\text{ges.max.}} = 0.75 \times 0.86 \times 100 = 64.5\%$ (Rest ist Abwärme).

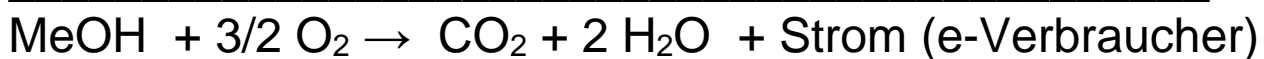
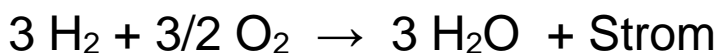
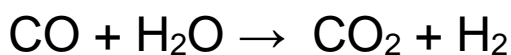
Problem: Teure, energieaufwendige CO₂ Anreicherung und Reinigung von Katalysatorgiften wie H₂S.

Perspektive: Enzymatisch katalytische Hydrierung von Biogas (30% CO₂, 70% CH₄) durch methanogene Bakterien.

Synthetische Kraftstoffe aus CO₂: **Power-to-Liquid (PtL)** aus Bausteinen der katalytischen CO₂ Reduktionskaskade:



MeOH als Kraftstoff für Hochtemperaturbrennstoffzellen



DME (Dimethylether, Sdp. -24°C) als Benzin/Erdgasersatz
 2 MeOH → Me₂O + H₂O in Einspritzer-Motoren/Flugturbinen

DMC (Dimethylcarbonat, Sdp. 90°C) als Dieselerersatz/-zusatz
 2 MeOH + CO₂ → (MeO)₂C=O + H₂O (endotherm) Θ 25-50%

OME (Oxymethylenether, Sdp. 100-200°C) als Dieselerersatz
 $n \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{MeOH} \rightarrow \text{MeO}-[\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \quad (n = 2-5)$

Kraftstoff weitgehend frei von Feinstaub- und NO_x-Emissionen

3. Isomerisierungen

3.1 Olefine

Isomere Olefine via Hydrometallierung / β -H-Abstraktion an Alkyl-Intermediaten

Doppelbindungsverschiebungen bei Olefinen aus nicht-konjugierter Stellung in die konjugierte sind thermodynamisch begünstigt. Thermodynamisch vergleichsweise instabile terminale 1-Olefine lassen sich aber auch äquilibrieren zu einer Gleichgewichtsmischung der internen *cis* / *trans*-Olefine (*Z/E*) (thermodyn. Kontrolle der Reaktion = grundzustandskontrollierte Prod.verteilung):

1-Buten \longrightarrow 6% 1-Buten + 25% *cis*-2-Buten + 69% *trans*-2-Buten
 Gl.gew.mischung entsprechend der thermodyn. Stabilitäten

Benötigt wird eine koordinativ und elektronisch ungesättigte Hydrid-Spezies, z.B. 16 VE [H-Co(CO)₃] generiert aus [H-Co(CO)₄], [H-Ni{P(OR)₃}₃]⁺, [H-Rh(PPh₃)₃], [H-Pt(SnCl₃)(PPh₃)₂], [H-RuCl(PPh₃)₃]

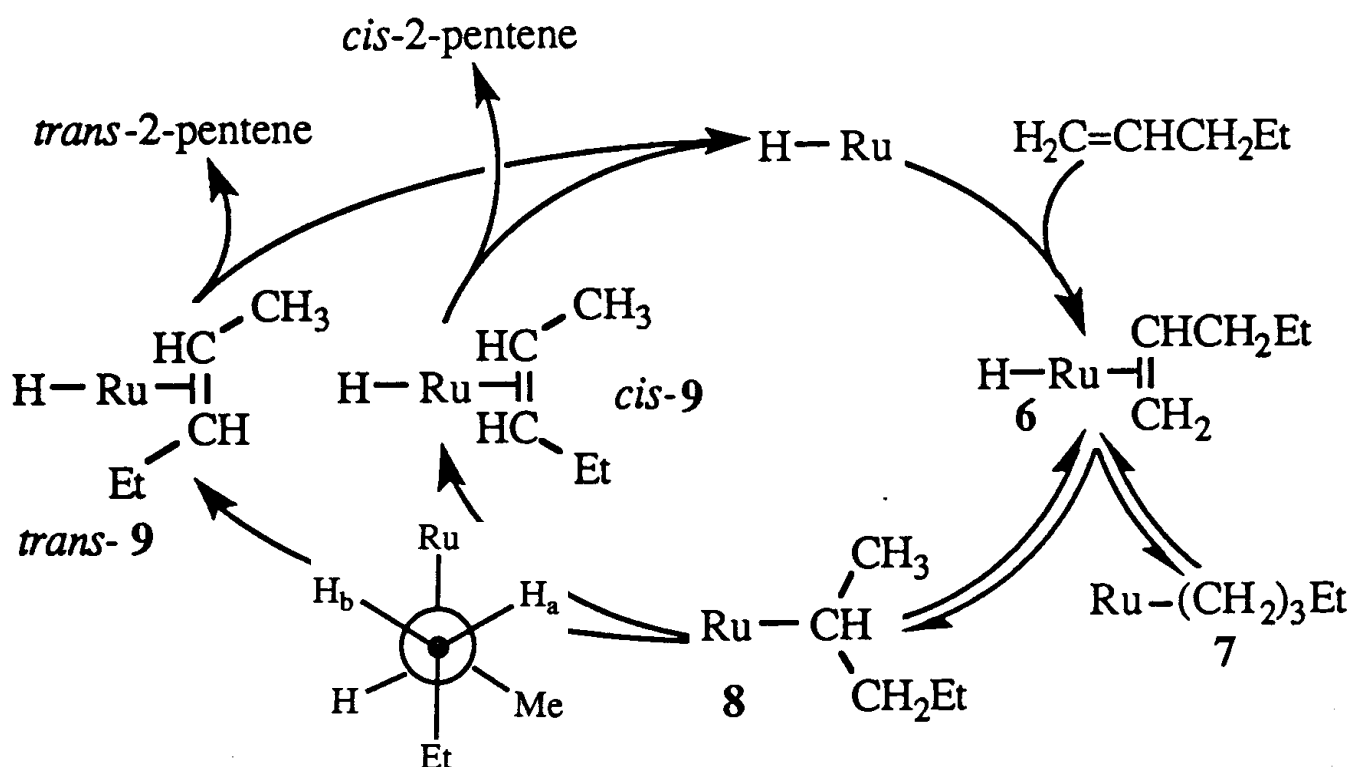


Figure 2.1 Catalytic cycle for isomerization of 1-pentene to *cis*- and *trans*-2-pentene by RuHCl (PPh₃)₃. The phosphine and chloride ligands are omitted for clarity.

Die Hydrometallierung zu **7** (anti-Markovnikov) ist unproduktiv in Bezug auf die Isomerisierung des terminalen Olefins. Die mit geringerer Geschwindigkeit (0.5 % Wahrscheinlichkeit) erfolgende Markovnikov-Hydrometallierung liefert dagegen ein Alkylintermediat **8**, für das zwei Wege der β -H-Eliminierung von H_a bzw. H_b bestehen, die zum **cis**- bzw. **trans**-Olefin führen (vgl. Newman-Projektion).

Isomere Olefine via 1,3-H-Shift an Allyl-Intermediaten

Ein alternativer Mechanismus der Isomerisierung bietet sich mit Metallkomplexen, die eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von η^3 -Allyl-Intermediaten besitzen (z.B. $Ni^{0/2+}$, $Pd^{0/2+}$, $Rh^{1+/3+}$). Schlüsselschritt ist die intramolekulare CH-Aktivierung, d.h. die oxidative Addition einer allylischen CH-Bindung an ein niedervalentes Metallzentrum, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung aus dem Allyl(hydrido)-Intermediat.

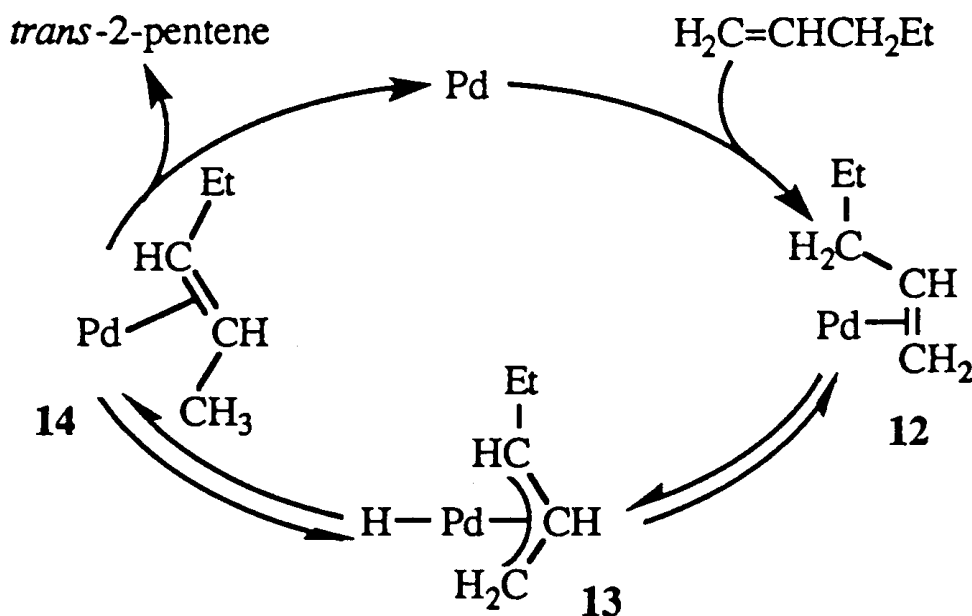
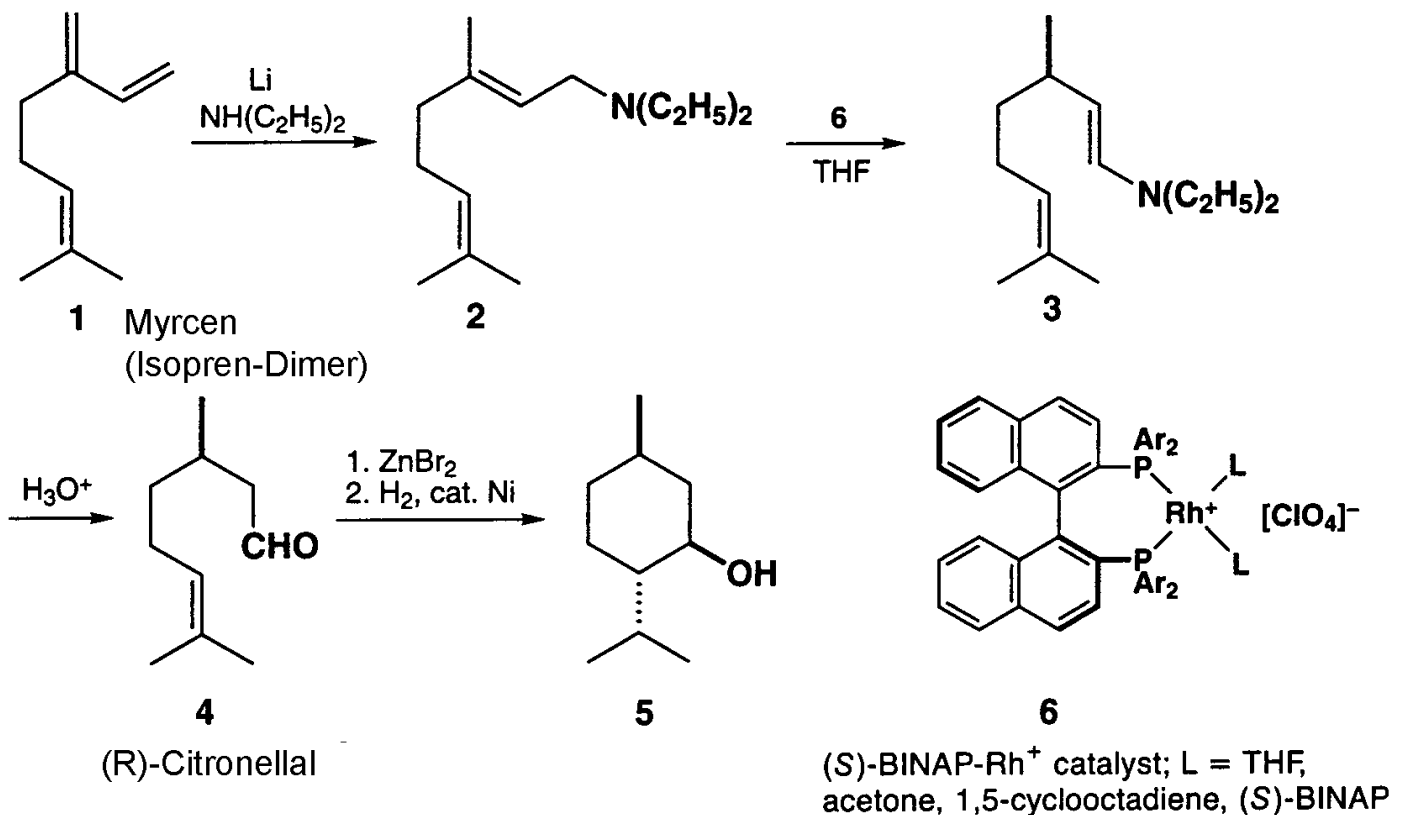


Figure 2.2 Isomerization of 1-pentene by $PdCl_2$ complexes. The chloride ligands are omitted for clarity.

Thermodynamisch instabilere reaktive Olefine (z.B. Enamine oder terminale Olefine) lassen sich häufig durch irreversible Folgereaktion aus dem Gleichgewicht abfangen isolieren.

→ Anwendung in der enantioselektiven Isomerisierung prochiraler Olefine durch bevorzugte Koordination von *Re*- oder *Si*-Seite, Kat: $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+\text{ClO}_4^-$:



Scheme 1. Industrial synthesis of (-)-menthol.

Takasago-Prozeß 1995: 1500 t (-) Menthol **5**; größte industrielle Anwendung asymmetrischer Katalyse → Terpen-Duftstoff-Chemie

3.2 Allylalkohole

Tert-Allylalkohole, erhalten beispielsweise durch Addition von Vinylolithium oder Ethynyllithium an Ketone und nachfolgender selektiver Hydrierung oder durch 1,2-Addition an α,β -ungesättigte Ketone, erleiden in Gegenwart von Vanadinsäureestern $[\text{VO}(\text{OR})_3]$ (R = Alkyl, Silyl) einen 1,3-OH-Shift zu den thermodynamisch stabileren prim. und sek. Allylalkoholen mit interner Doppelbindung (thermodyn. Kontrolle).

Der Mechanismus entspricht einer Metallo-Variante der Claisen-Allyl-Umlagerung (konzertiert über 6-Ring, → Terpen-Chemie → Duftstoffe):

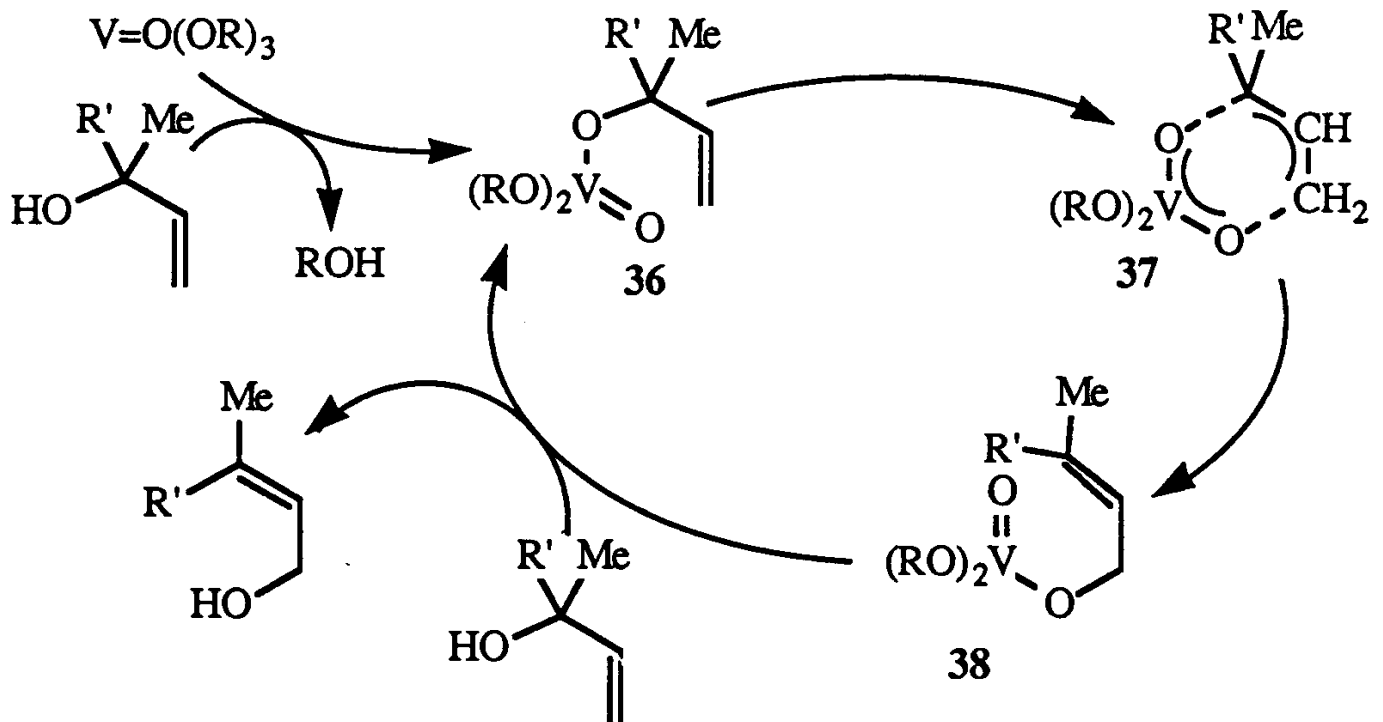


Figure 2.6 Proposed mechanism for isomerization of allylic alcohols.

4. Oligomerisierungen

4.1 Olefin-Oligomerisierung (Ziegler, SHOP etc.)

Idealfall: n Ethen — Cat. → α -Olefin (mit $2n$ C-Atomen)

Verwendung für höhere α -Olefine (1-Olefine):

C₄-C₈: Co-Monomere für Ethen-Polymerisation

C₆-C₁₀: Umwandlung in primäre Alkohole
→ Weichmacher für PVC und im Waschprozeß

C₁₂-C₂₀: Umwandlung in Sulfonate und Sulfate
→ anionische Tenside, bioabbaubare Detergenzien

C₁₀: Oligomerisierung zu synthetischen Hochleistungsschmierstoffen

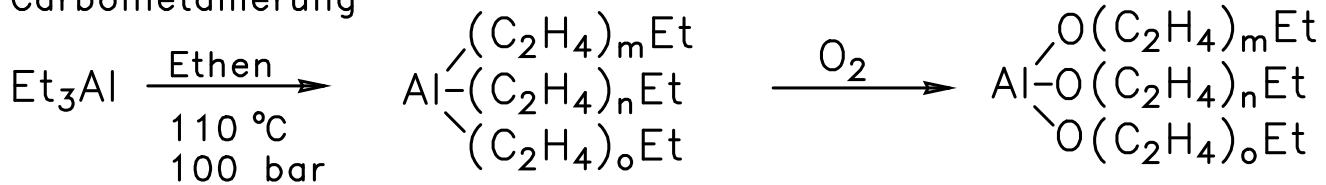
C₁₀-C₁₂: über Epoxide zu 1,2-Diolen → nichtionische Tenside

4.1.1 Ethen-Oligomerisation durch Ziegler-Aufbaureaktion:

→ Höherkettige 1-Alkene, synthetische **Fettalkohole** und ihre Sulfate bzw. Sulfonate (Tenside)

„Aufbaureaktion“

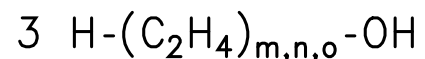
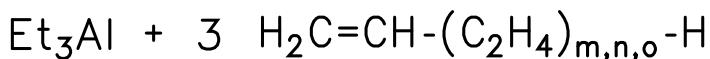
Carbometallierung



1. β -H-Eliminierung
2. Hydrometallierung
„Verdrängung“

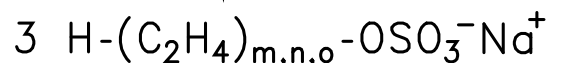
250 °C
Ethen

H₂O
Hydrolyse
- Al(OH)₃



Konkurrenz zw. Carbometallierung
u. β -Elimin. bestimmt Kettenlänge

1. SO₃ 2. NaOH

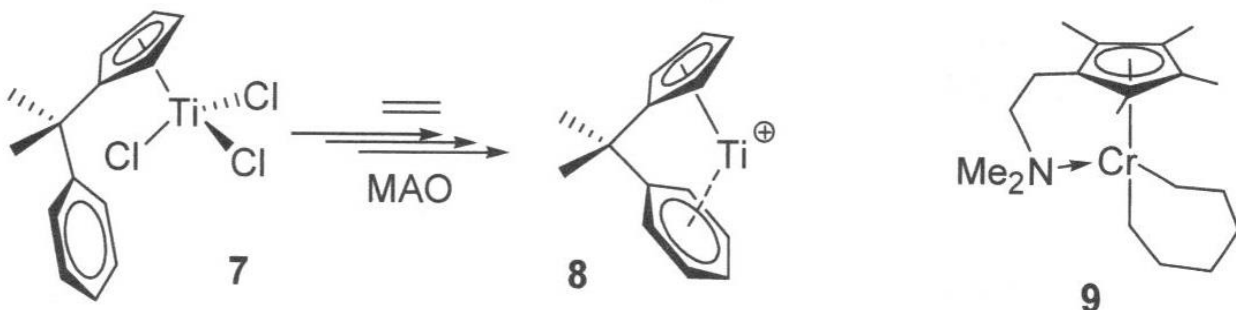


$m,n,o \leq 100$

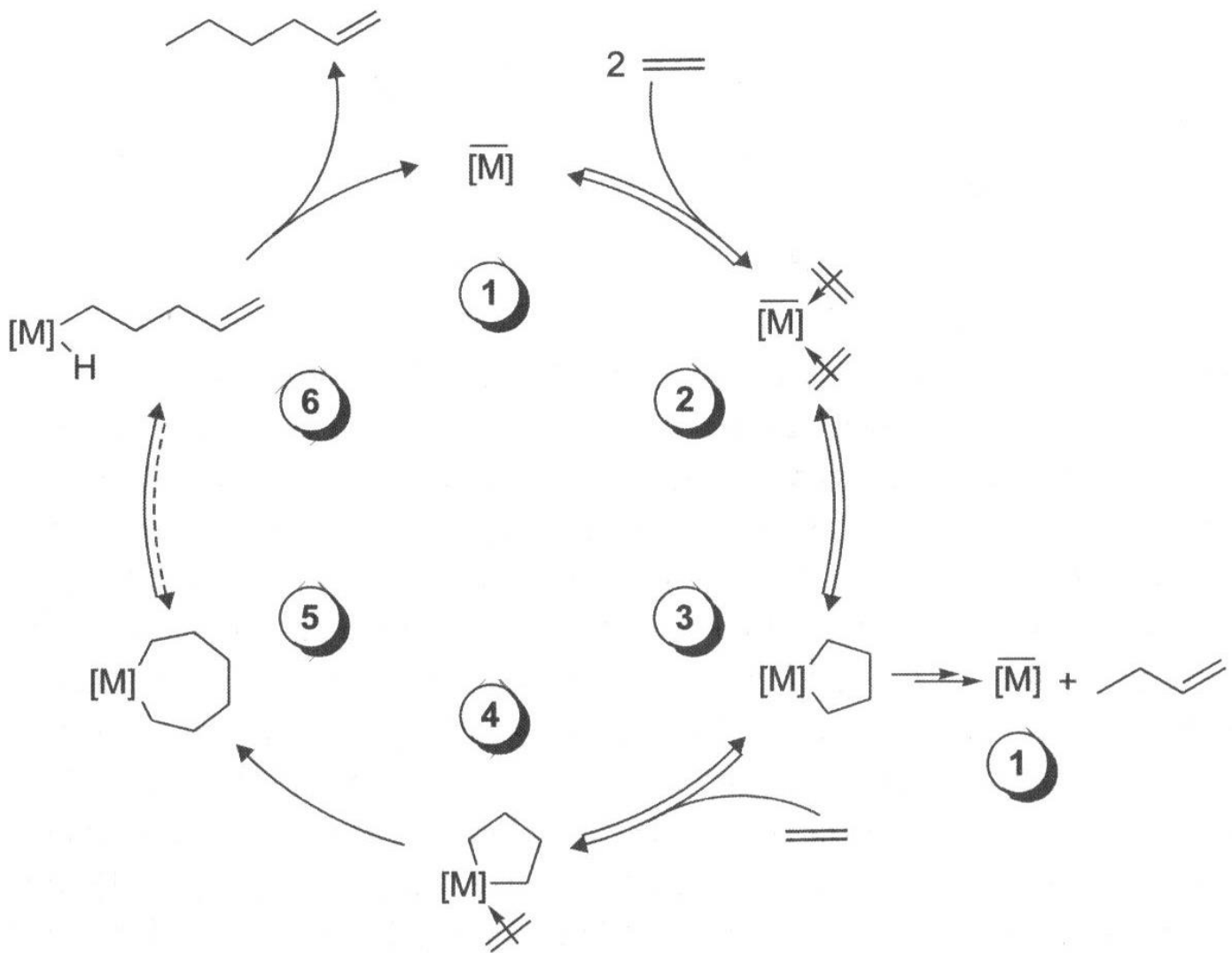
$m,n,o = 6-9$
→ C₁₂-C₁₈-Alkyle

Fettalkoholsulfate
biologisch abbaubare Tenside

4.1.2 Ethen-Trimerisierung durch Ti- / Cr- Katalysatoren



Der gestiegene Bedarf an 1-Hexen als Comonomer für die Ethenpolymerisation zu Linear-Low-Density-Polyethylen LLDPE kann nur durch eine hochgradig selektive Ethen-Trimerisierung gedeckt werden. Sie läuft über einen spezifischen Metall-Siebenring-Mechanismus. Benenne die Schritte 1-6:



Selektive Ethen-Trimerisierung mit Cr- und Ti-Katalysatoren

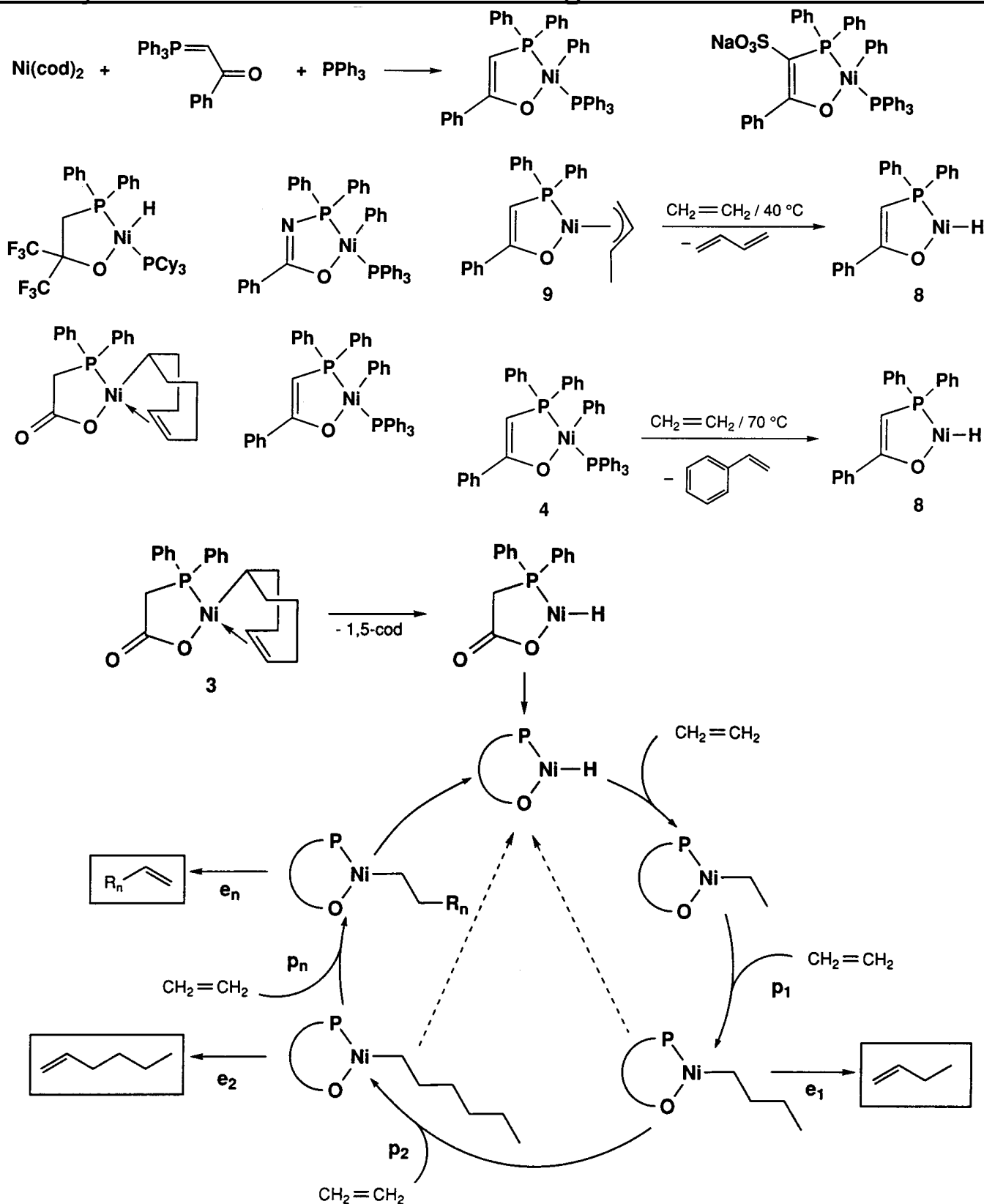
4.1.3 Oligomerisation durch den Shell Higher Olefin Process (SHOP)

→ besonders ökonomische Kombination von 2 homogen- / 2 heterogen-katalytischen Verfahrensstufen 1) bis 4):
Oligomerisation - Isomerisierung - Metathese - Hydroformylierung

1) Oligomerisation von Ethen an einem Nickelhydrid Chelatkomplex (zur effizienteren Katalysatorabtrennung arbeitet man im 2-Phasensystem P1: 1,4-Butandiol + Ni-Kat. / P2: α -Olefinmisch; 2 Anlagen mit zusammen 1 Mio jato Kapazität). Die eingesetzten Ni-Komplexe bestehen aus einem anionischen $P=O$ -Chelatliganden, der die Selektivität kontrolliert und einem

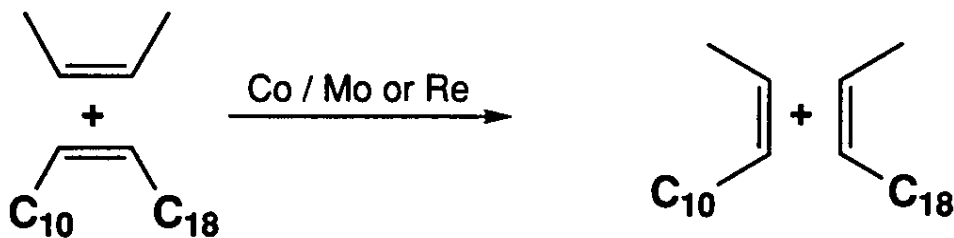
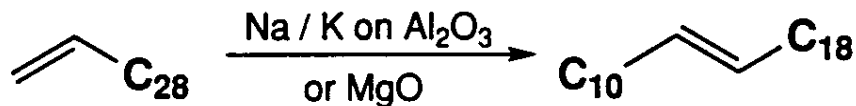
organischen Liganden (Alkyl-, Aryl-, Allyl-), der unter den Reaktionsbedingungen die katalytisch aktive Hydridspezies liefert.

Katalysatorvorstufen und Aktivierungsschritte im SHOP Prozess:

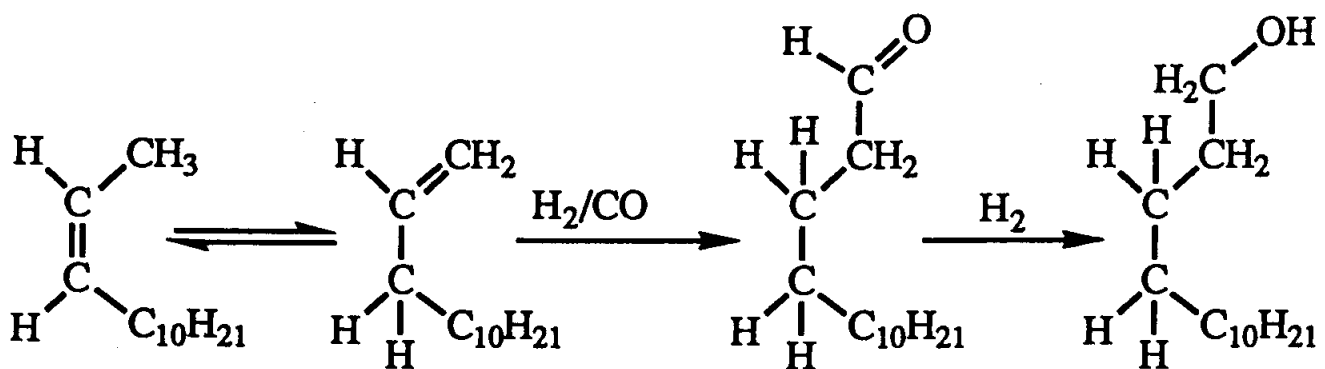


Scheme 1. Postulated mechanism for ethylene oligomerization via a $\text{P}\cap\text{O}$ -stabilized nickel hydride species: $p_1, p_2 \dots p_n$ = propagation steps; $e_1, e_2 \dots e_n$ = elimination steps.

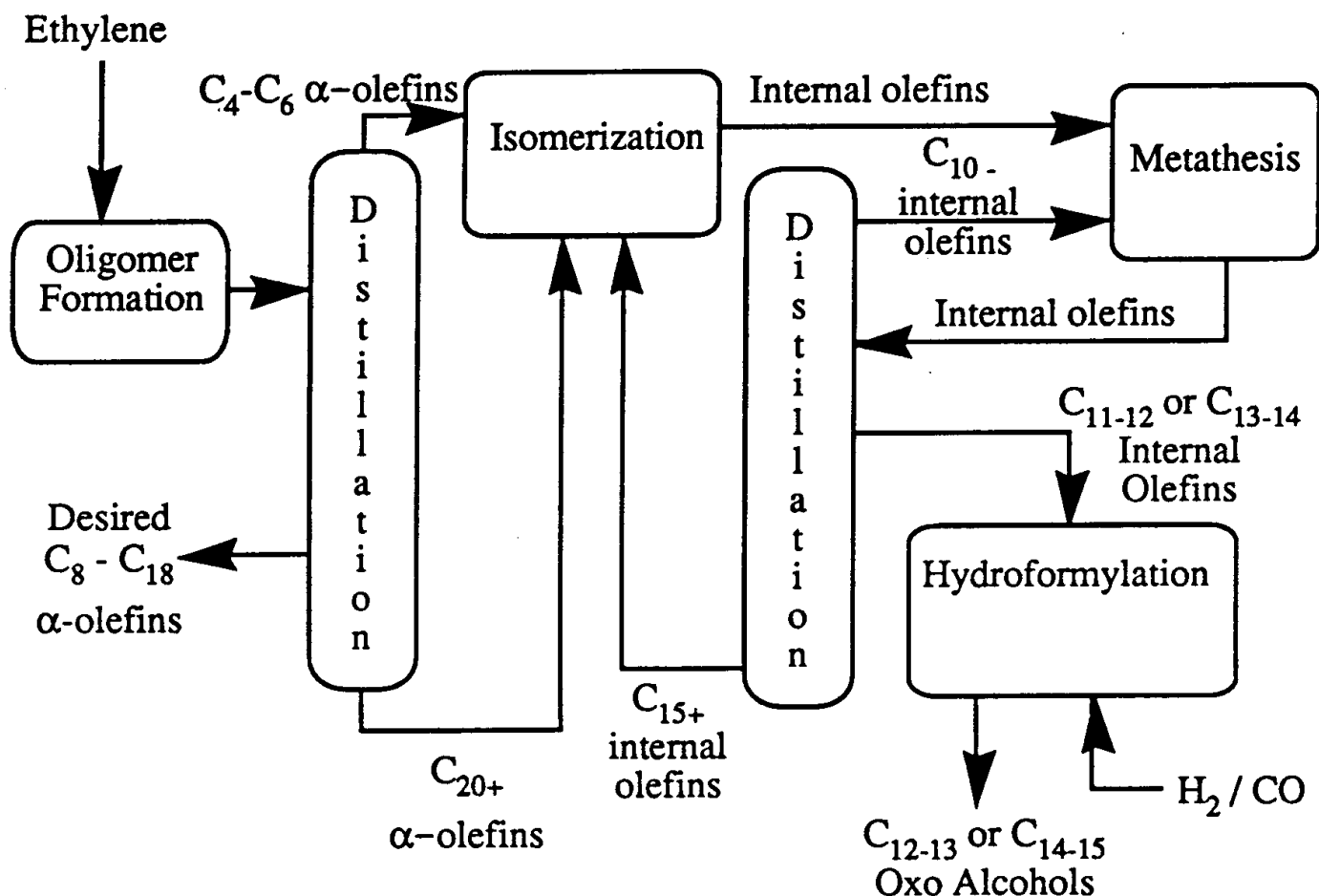
- 2) Isomerisierung der nicht brauchbaren Fraktionen der 1-Olefine C₄-C₆ bzw. C₂₀-C₃₀ zu internen Olefinen, die für die Olefin-Metathese geeignet sind (heterogen).
- 3) Metathese der kurz- und langkettigen Olefine zu den gewünschten C₁₀-C₁₈ -Olefinen (heterogen):



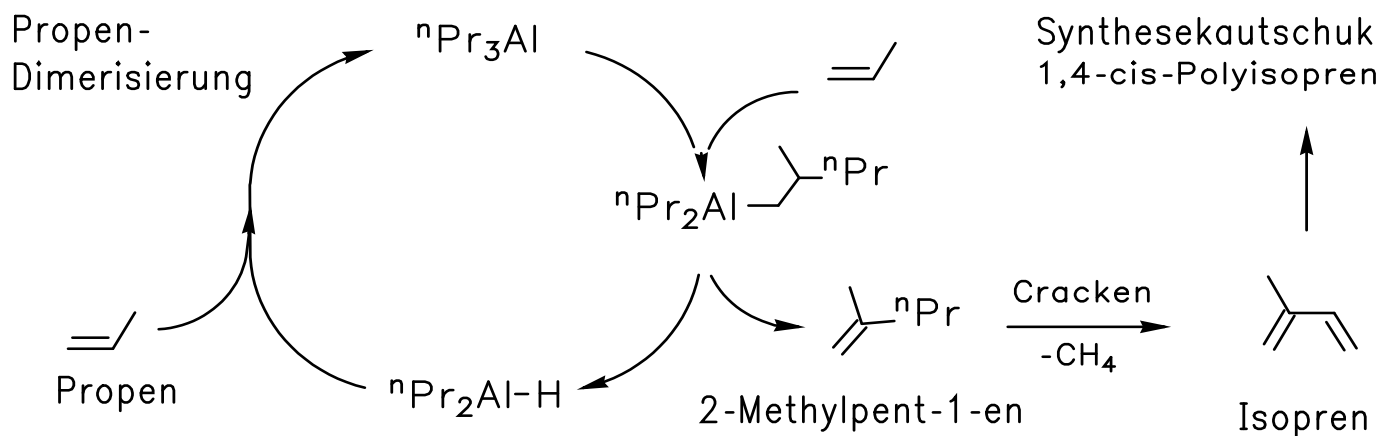
- 4) Isomerisierung und selektive Hydroformylierung des 1-Olefinanteils (homogen: vgl. 6.1), gefolgt von einer Carbonyl-Hydrierung zu Fettalkoholen durch ein Cobaltcarbonylhydrid.



Fließschema der SHOP-Anlage:

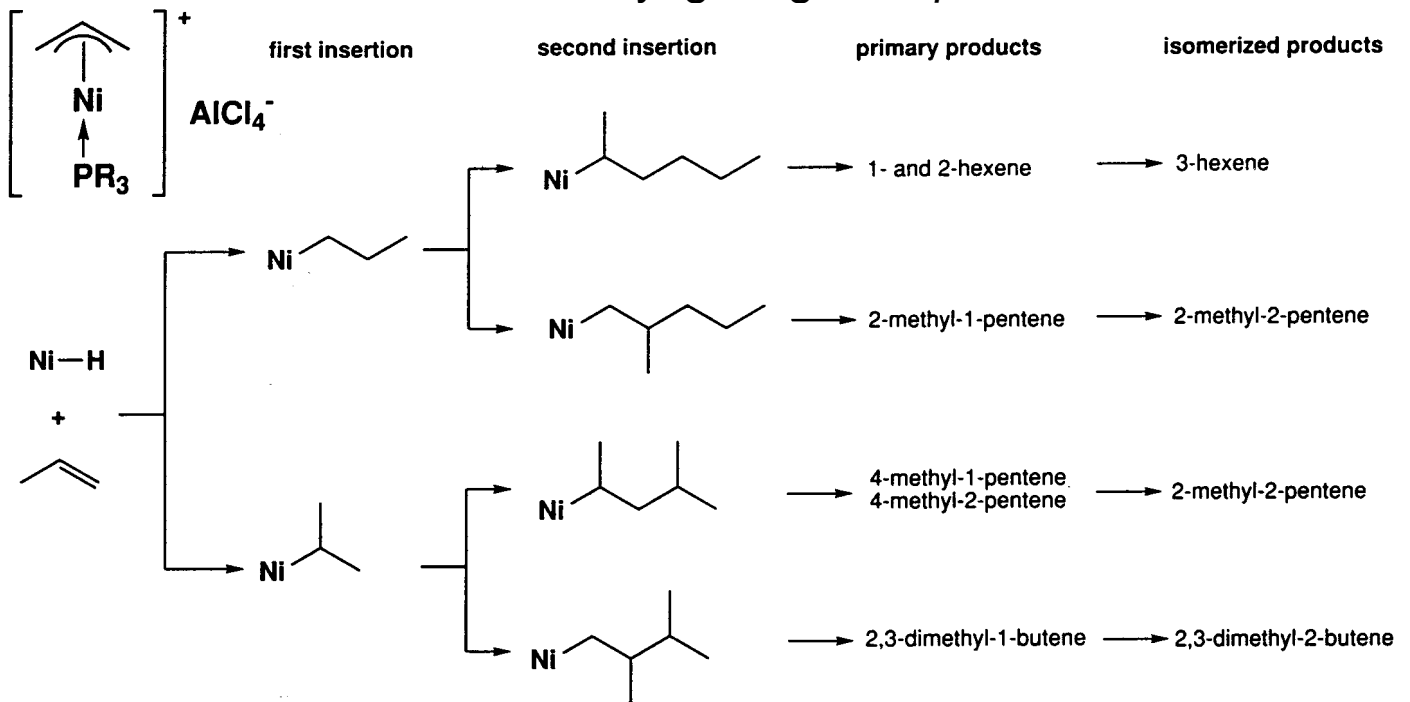


4.1.4 Katalytische Propen-Dimerisierung → Isopren + Methan → Synthekautschuk:



2-Methylpenten ist auch das Hauptprodukt der sechs möglichen Primärprodukte der Niederdruck-Propen-Dimerisierung durch kationische Nickelhydrid-Komplexe (Hydro- und Carbometallierung beide anti-Markovnikov):

Insertion von Olefin in Ni- σ -allyl gefolgt von β -H-El. liefert Ni-H



Scheme 1. Propene dimerization by “cationic nickel” complexes. Reaction pathways of dimer formation.

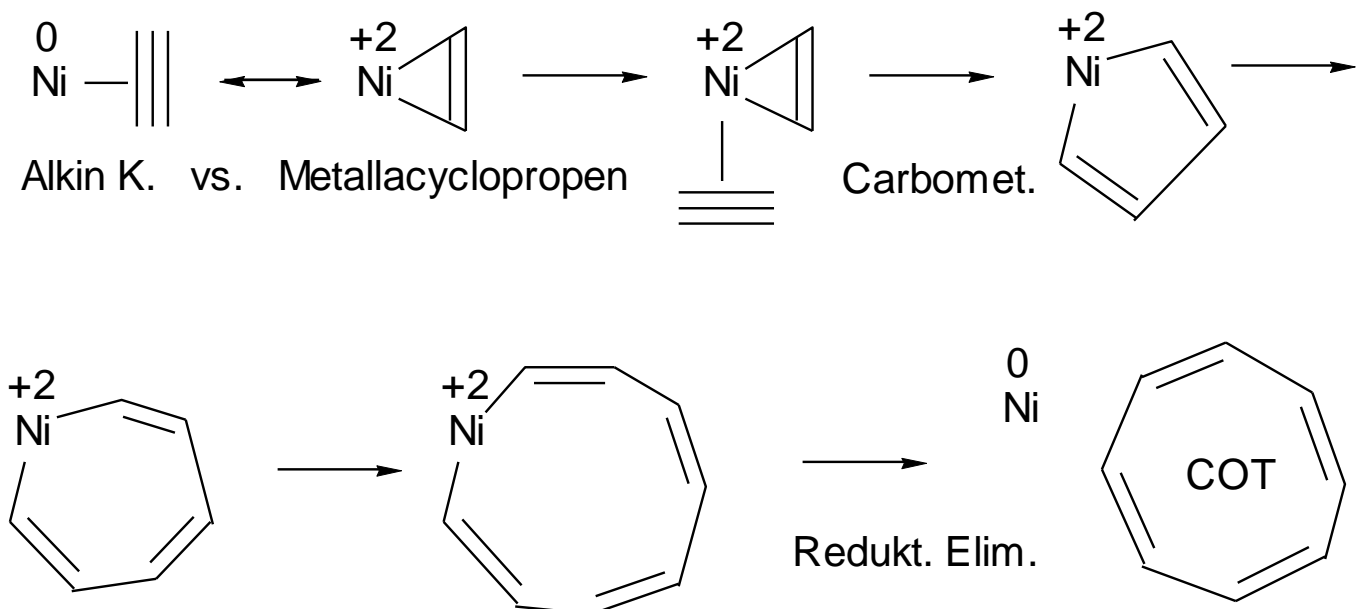
4.2 Ethin-Tetramerisierung (Reppe, BASF)

Katalysator: Nickelacetylid, gebildet aus $\text{Ni}(\text{CN})_2 / \text{CaC}_2$ od.

$\text{Ni}(\text{CN})_2 / \text{HC}\equiv\text{CH}$ in THF absorbiert

4 Ethin (20 bar, 70°C) unter Bildung von COT !

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{allyl})_2$ und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ gehen auch



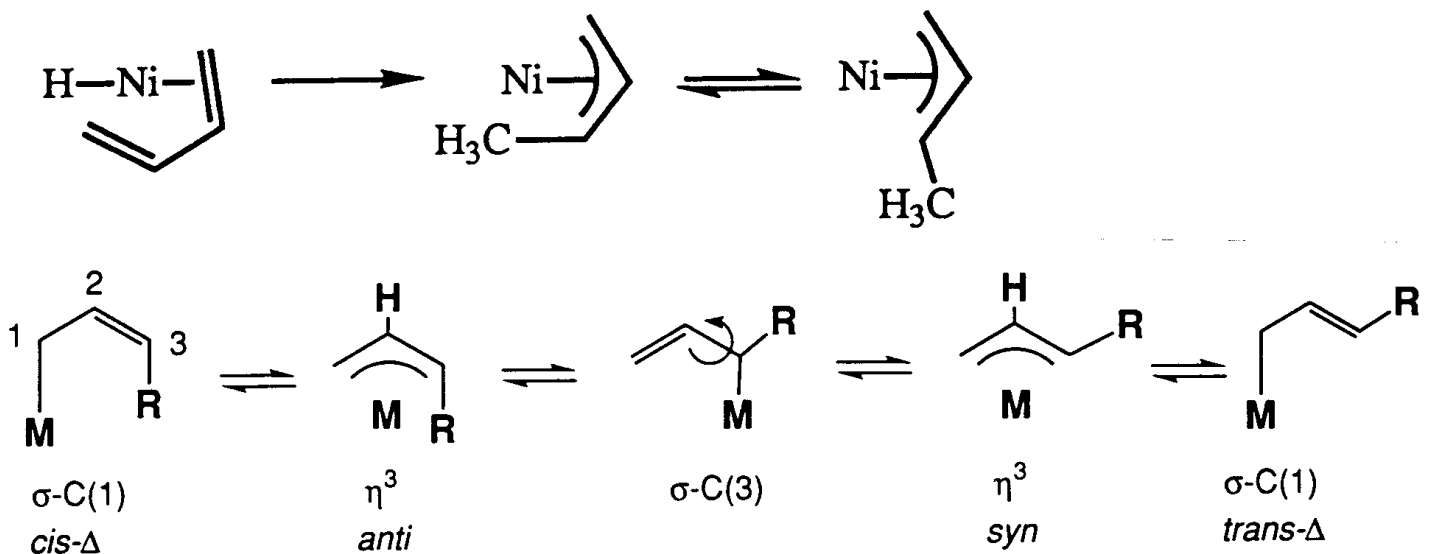
in Gegenwart von 1 PPh₃ / Ni ist die letzte Cycloinsertion (Carbometallierung) gehemmt → es entsteht Benzol.

Alkine: Ethin → COT, 1-Alkine → subst. COT

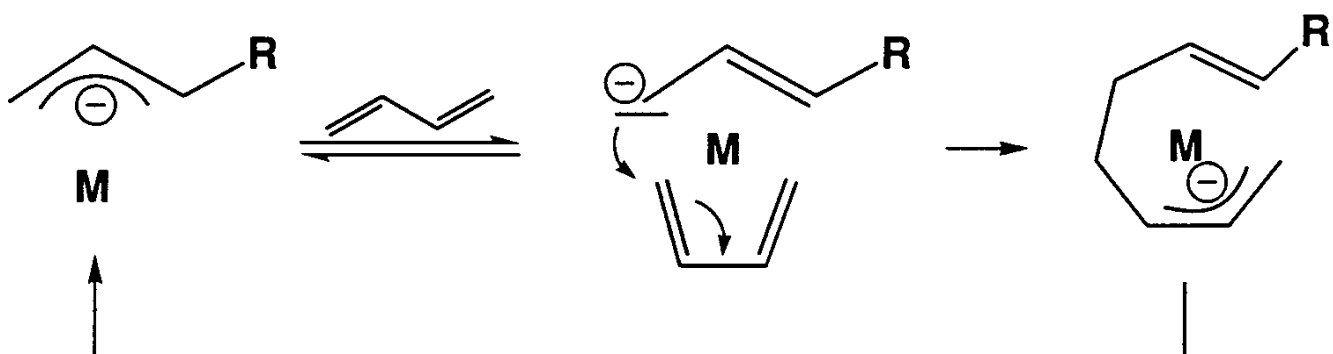
4.3 Butadien-Di- und Trimerisierung (Wilke)

Folgende Allyl-Insertionsmechanismen und Allyl-Allyl-Kupplungen spielen als Elementarreaktionen bei Transformationen an 1,3-Dienen eine Rolle:

- 1,3-Dien-Insertion in M-H (Hydrometallierung eines 1,3-Diens) zum Allyl-Komplex

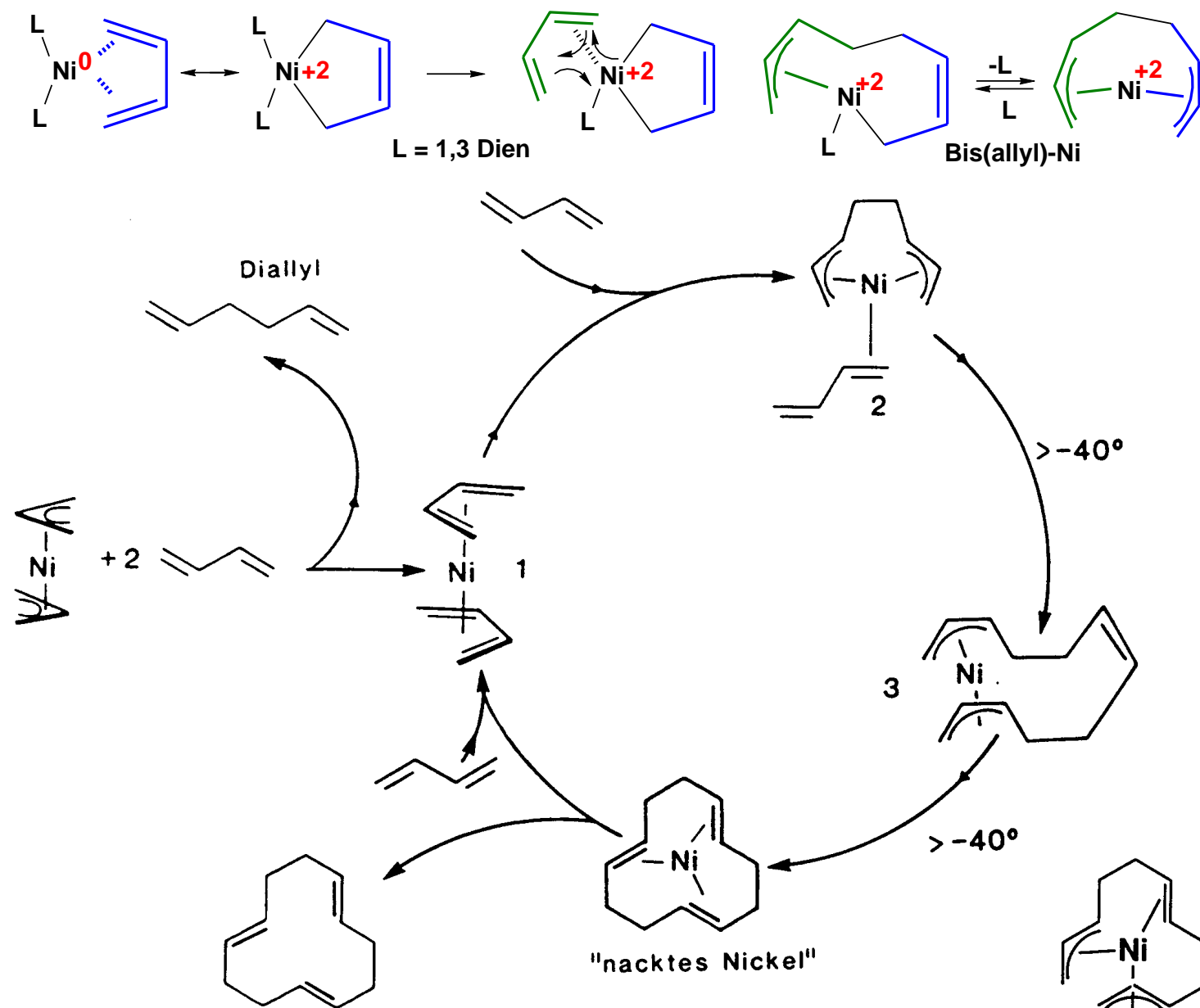


- 1,3-Dien-Insertion in M-C (Carbometallierung eines 1,3-Diens)

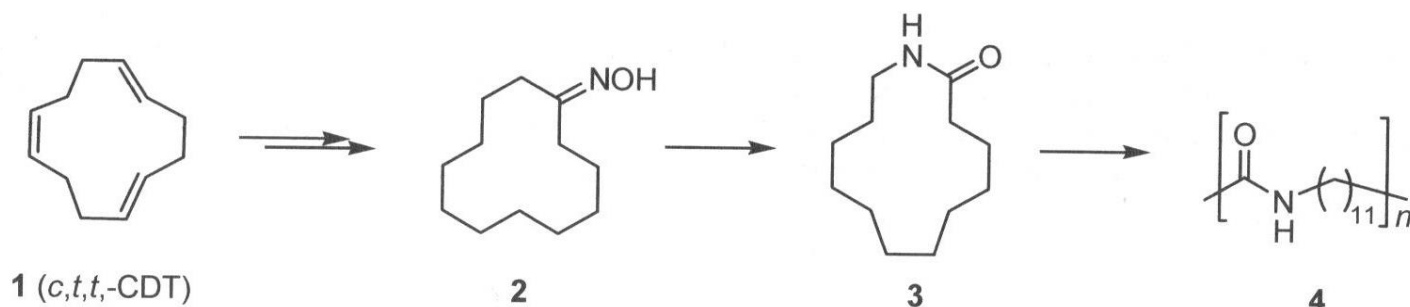


- Reduktive Kupplung **zweier (dreier)** 1,3-Diene an „nacktem“ Ni^0 gefolgt von reduktiver Eliminierung eines **1,5-Cyclo-diens (1,5,9-Cyclo-triens)** aus einem Bis(allyl)-Nickelkomplex

Zwei Einstiegsvarianten:

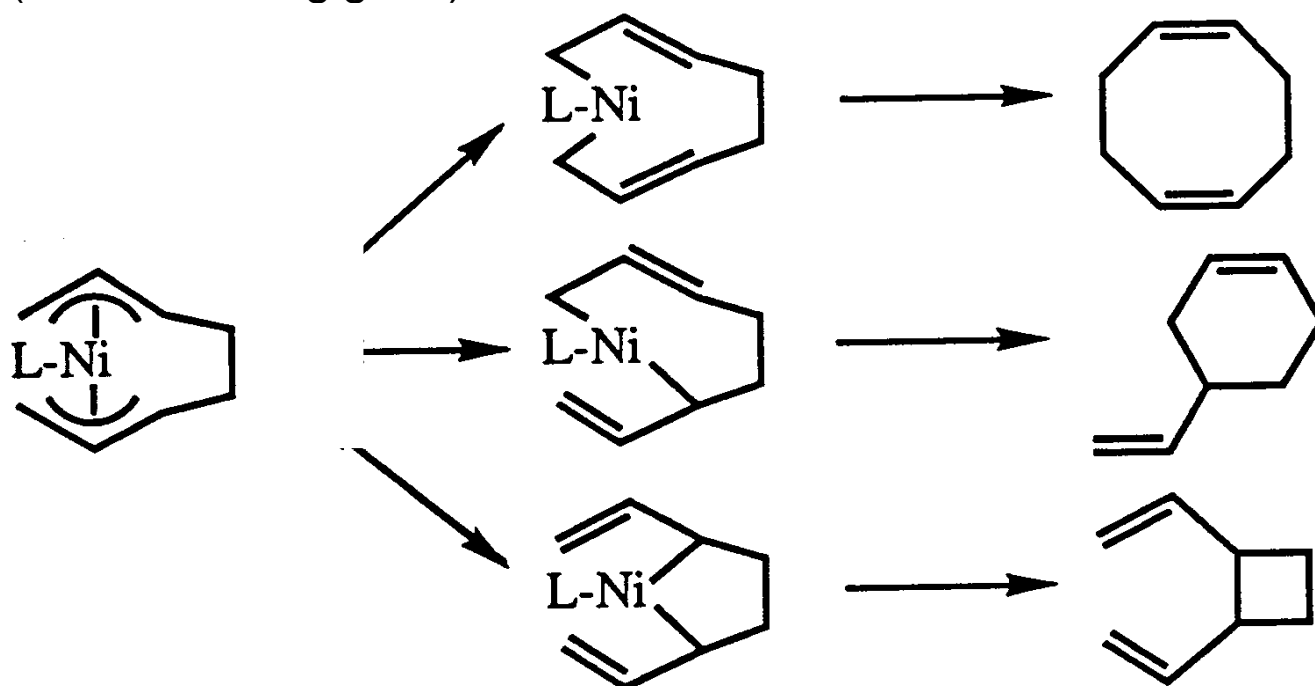


c,t,t -CDT \downarrow t,t,t -CDT \uparrow (stereoisomere Cyclododeca-1,5,9-triene)



Vestamid-Synth. (Hüls): Nylon-12 aus Butadien $\text{TiCl}_4 / \text{Al}_2\text{Cl}_3\text{Et}_3$

Butadien-Dimerisierungsprodukte: wichtig insbesondere 1,5-COD
(Olefin-Chelatligand)



5. Polymerisationen

5.1 α -Olefine (inkl. stereoselektive Varianten)

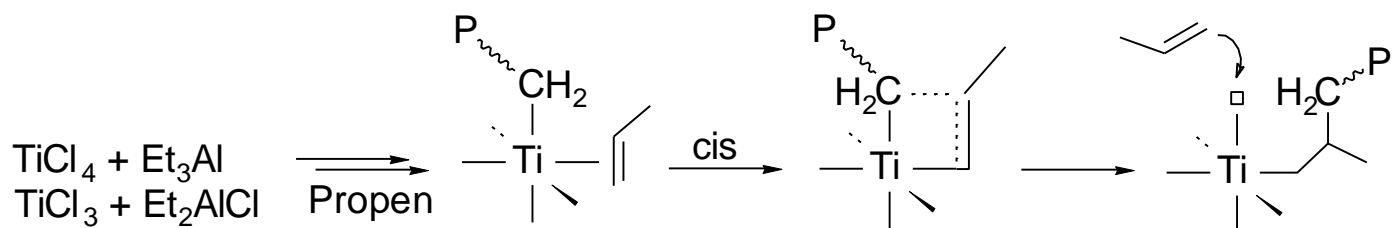
Heterogen: Polyolefine über unlösliche Ziegler-Natta-Mischkatalysatoren AlR_3 / frühes ÜM-Halogenid in Hexan

Homogen: über *ansa*-Metallocene (s.u.) / MAO (Methylalumoxan = partiell hydrolysiertes Me_3Al = Lewis-Säure, wandelt Cl^- bzw. CH_3^- in nicht-koordinierendes Aluminat-Anion um).
Review: *Chem. Rev.* **2000**, Heft 4 komplett.

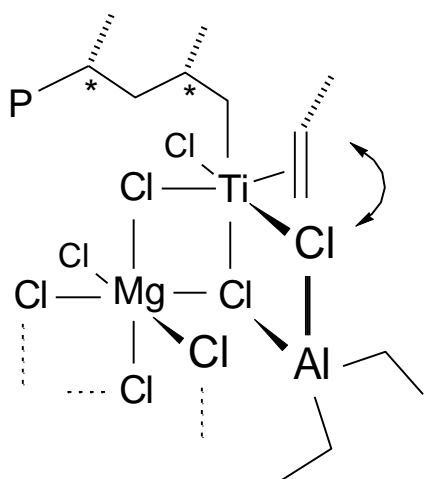
Prinzip: Ummetallierung von Al auf Ti führt zu

- drastischer Erniedrigung der E_a der Carbometallierung
- weniger Kettenabbruch durch β -H Eliminierung (höhermolekulares PP / PE mit einheitlicher Molmassenverteilung)

Heterogene Phase: Cossee-Arlman-Mechanismus der Ziegler-Natta Niederdruck-Olefinpolymerisation ab 1953



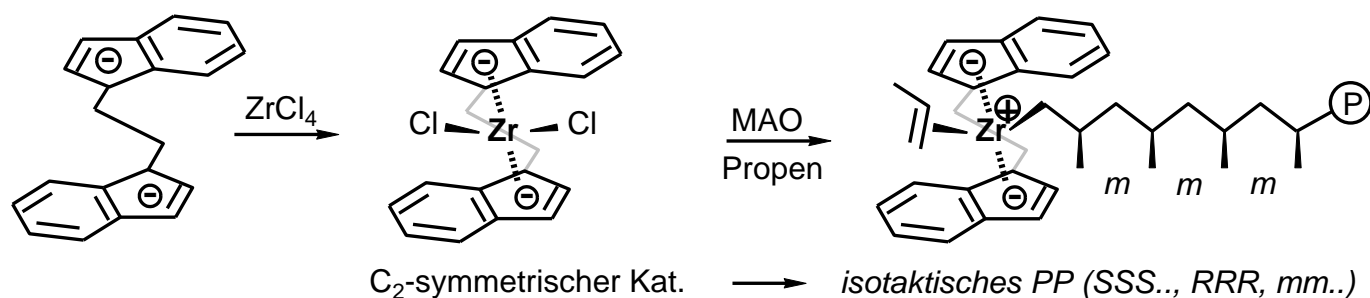
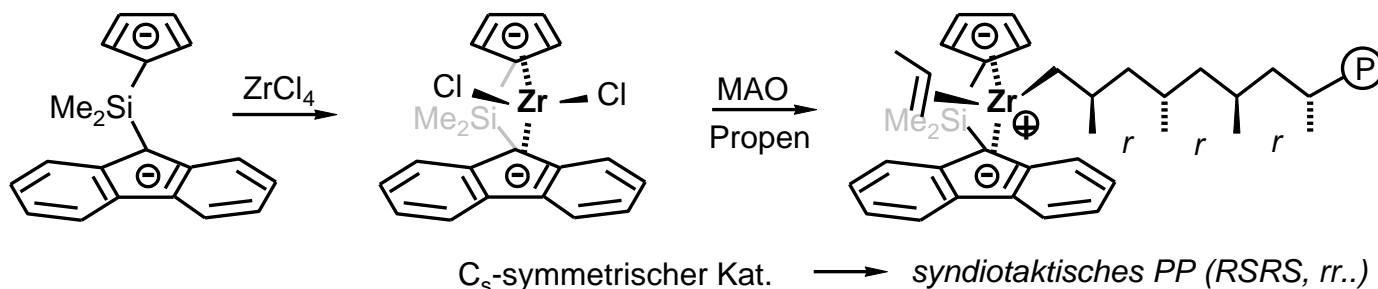
Kristall-Kante / Ecke anti-Markownikow
mit 2 wechselseitig arbeitenden Koordinationsstellen



Modell der "Active Site" eines auf MgCl_2 geträgerten
Ti(III)-Alkyls (braune Suspension in KW)

Chain-End-Control der stereoselektiven C-C-Knüpfung
im Fall der isotaktischen Propen-Polymerisation
(gleich konfigurierte asymm. C-Atome in der Kette)

Homogene Katalyse:



Alternierende, gleiche oder statistische (= ataktische, heterotaktische) **Verteilung der relativen Konfiguration der wachsenden PP Kette**. Aus NMR Studien am PP lassen sich **Diaden m, r** (und Pentaden) der Konfigurationsabfolge ableiten. Haben zwei benachbarte Stereozentren gleiche relative Konfiguration, so liegt (nach Abspaltung vom Kat.) eine *meso*-Form vor (*m*-Diade), andernfalls spricht man von einer racemischen Diade (*r*-Diade).

Im *ansa* (Brücken)-Metallocen sind die erfolgreichsten Spacer X zwischen den z.T. substituierten Cyclopentadienyl-, Fluorenyl-, Indenyl- und Tetrahydroindenyl-Ringen:

X = $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CMe}_2-$ und $-\text{SiMe}_2-$ (größerer Biss).

Aktivität: $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Ti}$ (zu klein).

Wirkungsweise des Methylalumoxans MAO:

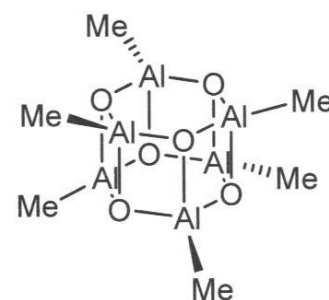
Dismutiert zu TMA (Methylierungsmittel) und Al_2O_2 ,

Lewis-Säure, Me und Cl abstrahierend,

nicht-koord. Anion bildend,

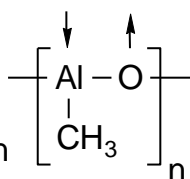
Wasser und Sauerstoff (Inhibitoren) vernichtend,

Alkyl-Zirconocenium-Zentren separierend (keine Abbruchreaktionen)



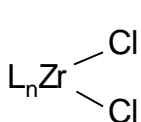
MAO:

Käfig-
Verbindungen

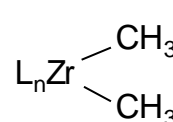


Zirconocenium-MAO-at

Kontaktionenpaar aktiv

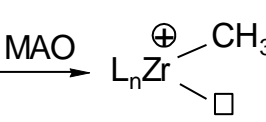


TMA



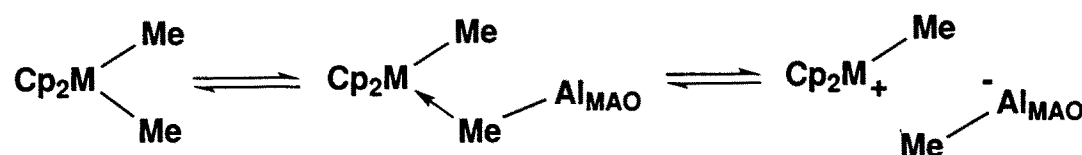
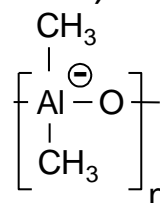
inaktiv

in der katalytischen



aktiv: LUMO

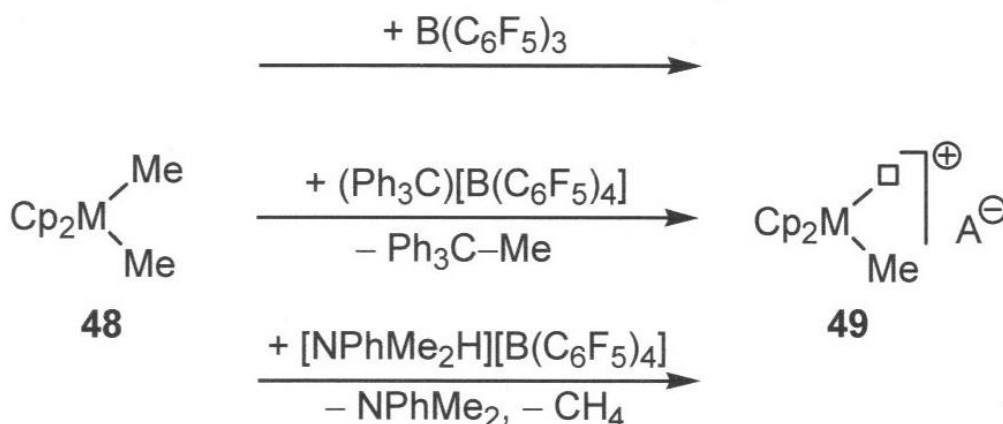
Carbometallierung



MAO ist ein sich ständig in der Zusammensetzung änderndes Gemisch metastabiler Alumoxane $[\text{RAl}(\text{O})]_n$ mit Ketten und Käfigstruktur (gespannte 4-, relaxte 6-Ringe). Teuer: es muss im 1000-fachen Überschuss rel. Zum Metallocen eingesetzt werden.

Alternative Alkyl-Metallocenium-Kationbildner:

1:1 in Gegenwart von TIBA als Scavenger einzusetzen

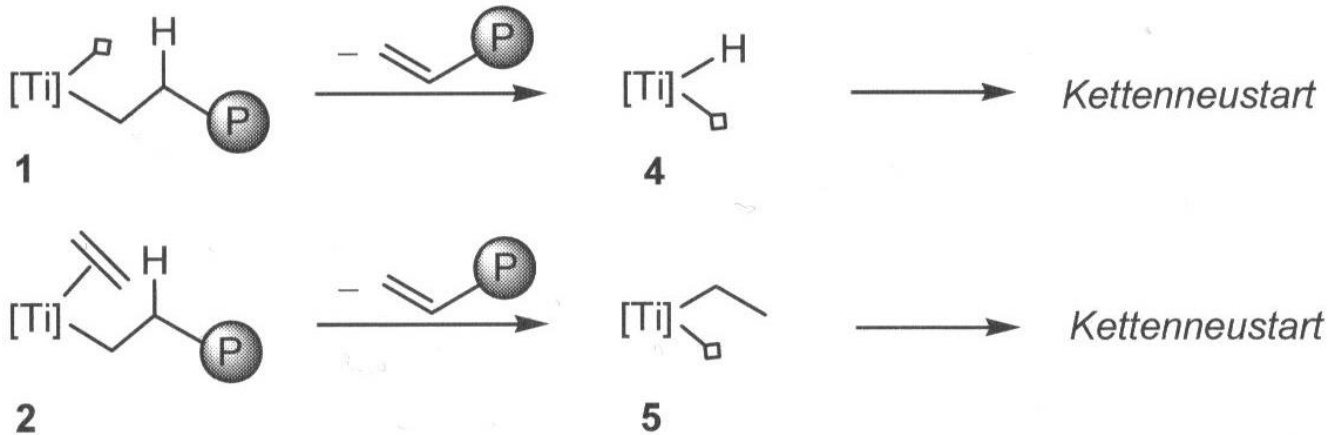


Verfeinerung der mechanistischen Betrachtung:

Kettenabbruch mit Kettenneustart (= Ketten-Übertragung)

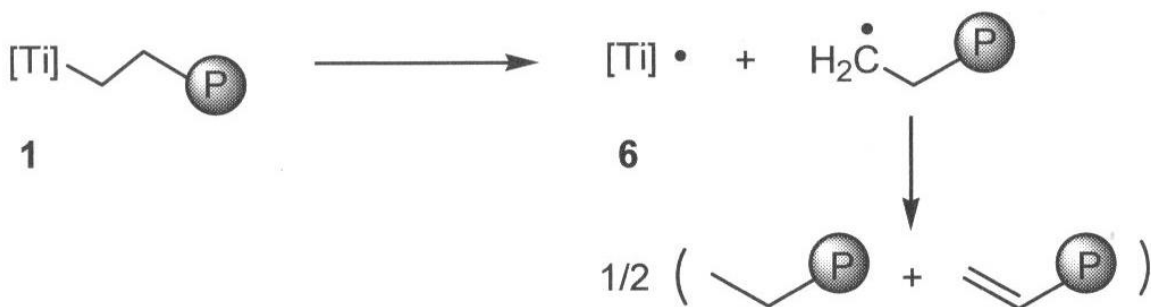
entropisch bevorzugt bei höheren Temperaturen:

β -H-Eliminierung auf das Metall und von dort auf ein neues Olefin oder direkt auf ein koordiniertes Olefin



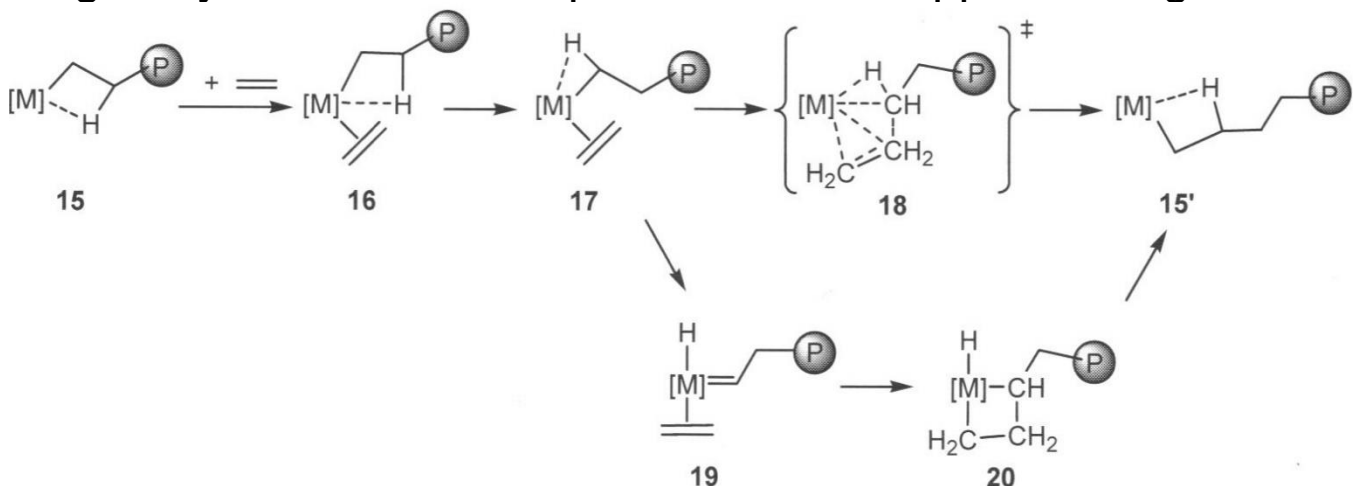
Kettenabbruch mit Katalysator-Desaktivierung:

Homolyse und Disproportionierung des Polymerradikals



β -agostische WW. stabilisieren den „resting state“ eines insertionsaktiven Metallzentrums.

α -agostische WW. minimieren die Insertionsbarriere bei der „migratory insertion“ durch partiellen M-C Doppelbindungscharakter.

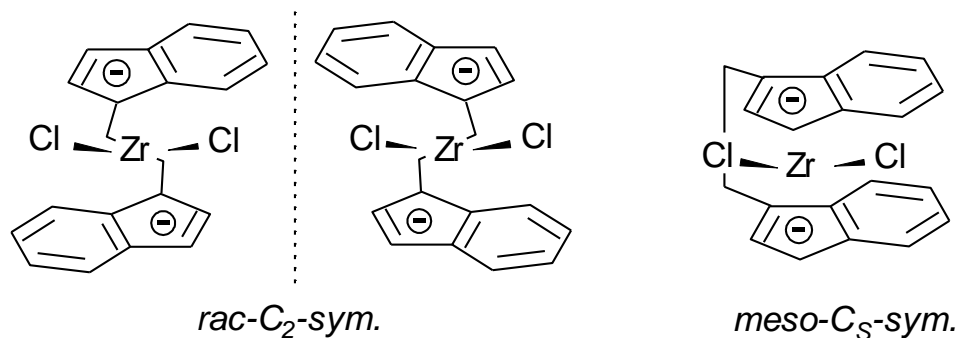


Design der Polymer-Mikrostruktur durch Katalysatordesign:

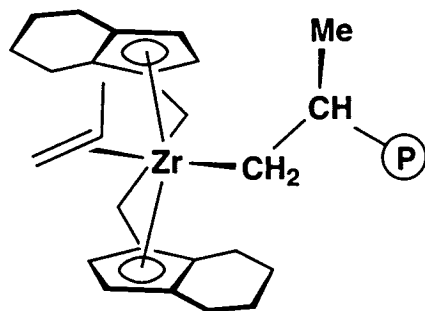
Die Stereokontrolle (bei Propen u.a. α -Olefinen) wird induziert durch:

- **Chain end control** (chirales β -C-Atom der zuletzt eingeschobenen Monomereinheit)
- **Enantiomorphic site control** (C_1 -chirales bzw. C_2 -dissymmetrisches Ligandenregime am Zr)

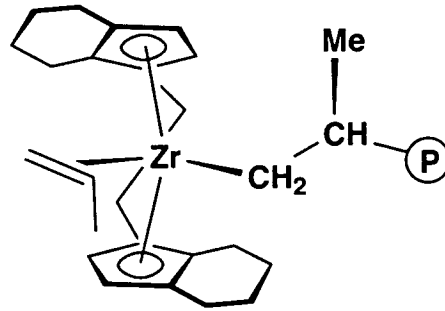
Bei der Bildungsreaktion der C_2 -symmetrischen *ansa*-Metallocene sind drei Stereoisomere zu unterscheiden:



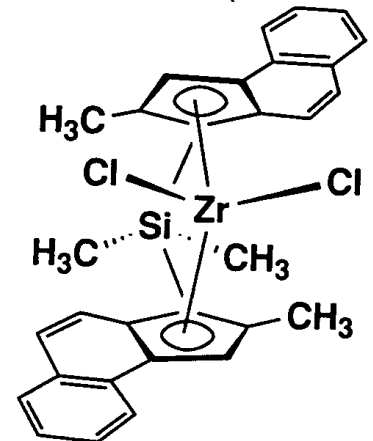
Stereoselektiver Schritt aufgrund nichtbindender Kontakte (chain end and enantiomorphic site control):



nicht bevorzugt



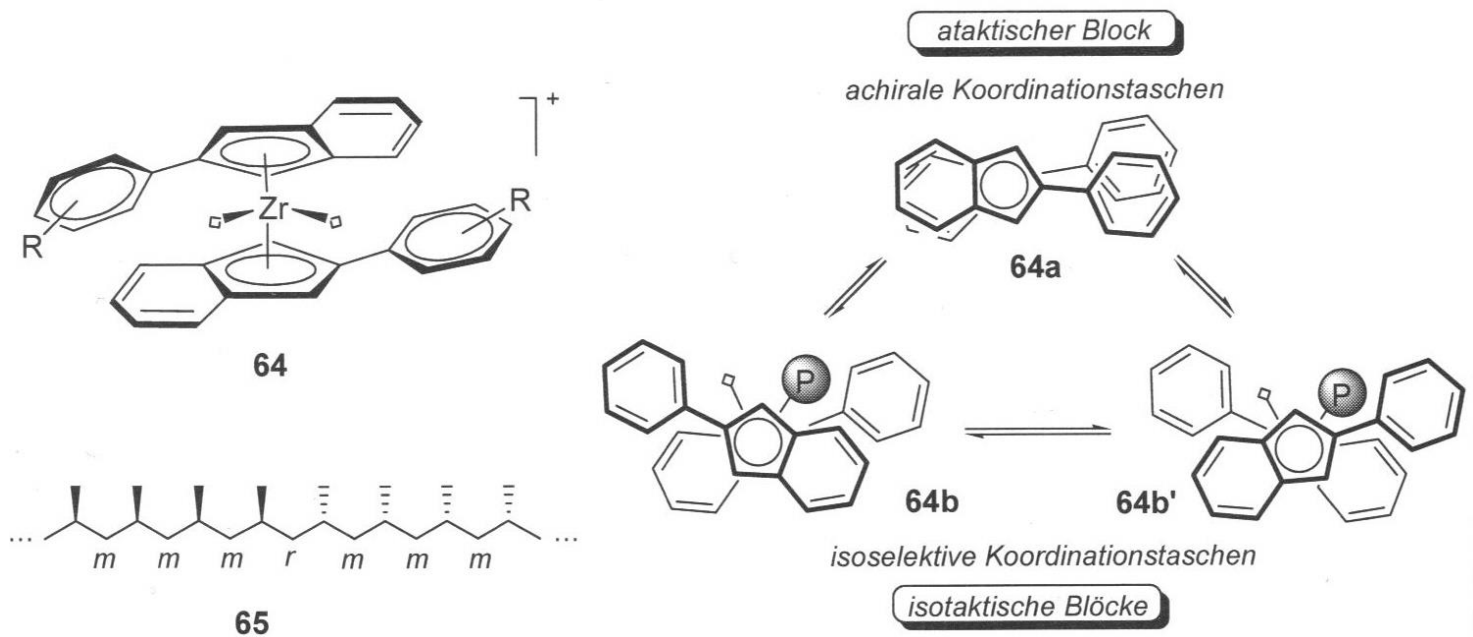
bevorzugt



Champion:

Aktivität: 14.000 kg PP / mol Zr · h
 Molekülmasse: 680.000 g/mol
 Isotaktizität: > 98%
 Schmelzpunkt des PP: 157°C (hoch)

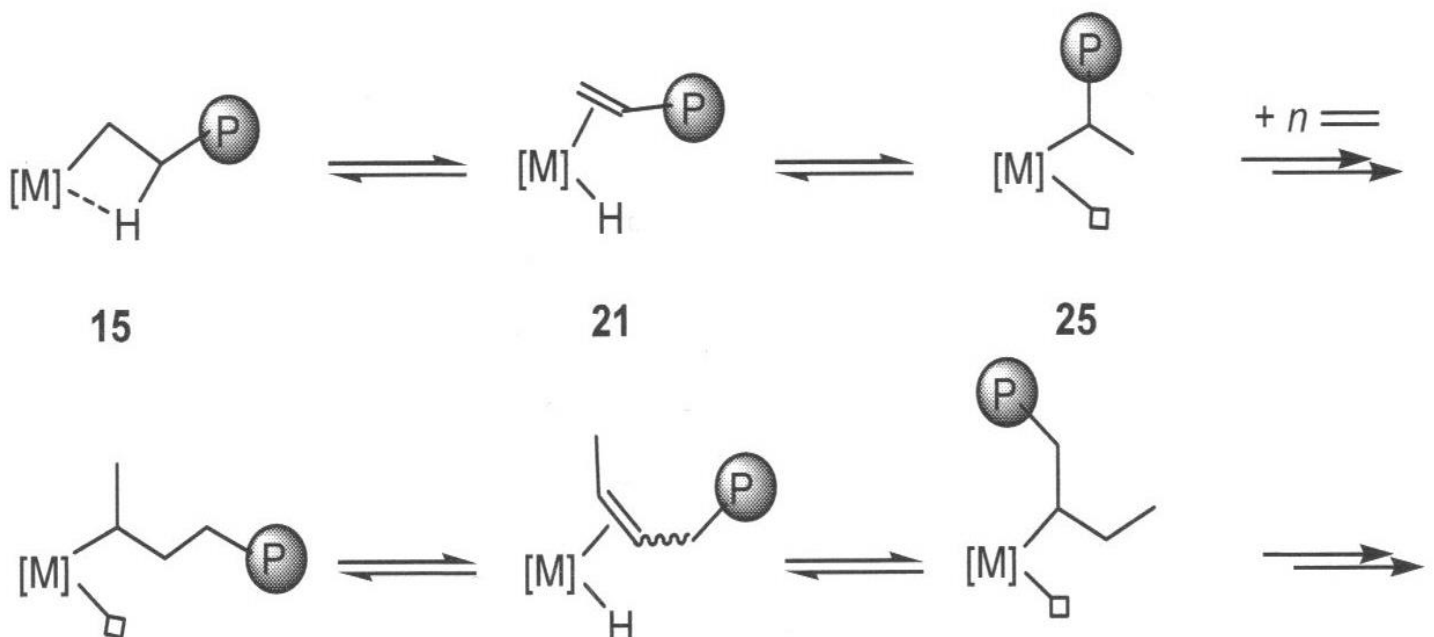
TEP's (Thermoplastic elastomers) durch Metallocene ohne starre Brücke, doch mit hoher konformativer Stabilität und dennoch Schaltbarkeit zwischen zwei C_2 -symmetrischen Konformeren:



Wechsel der beiden C_2 -symmetrischen Konformere durch Rotation um die M-Cp-Bindungsachse führt zu einem Stereoblock-Wechsel.

Kettenverzweigung durch „chain-walking“ des M

Eine niedrig schmelzendes Polyethylen mit Seitenketten-Verzweigungen (LLDPE Linear-Low-Density-PE) lässt sich aus Ethen durch die Sequenz β -H-Eliminierung, Markovnikov-Insertion, β -H-Eliminierung, Markovnikov-Insertion gewinnen:

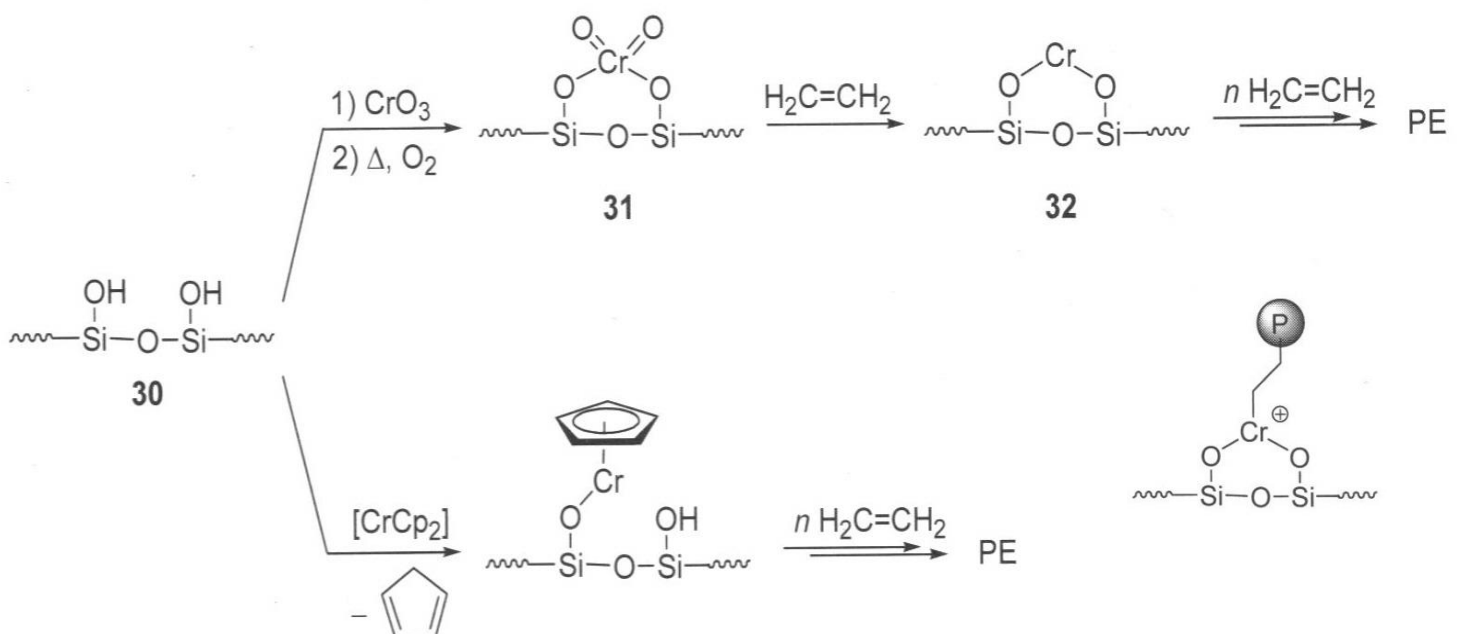


Heterogen-Katalysatoren von Chrom und Vanadium aus homogenen Cr-, V-Komplexvorstufen

Chrom:

Phillips-Katalysatoren: Cr(II) auf Silica SiO_2 benötigen zum Teil kein Aluminiumalkyl, da das Monomer Ethen bereits reduzierend wirkt.

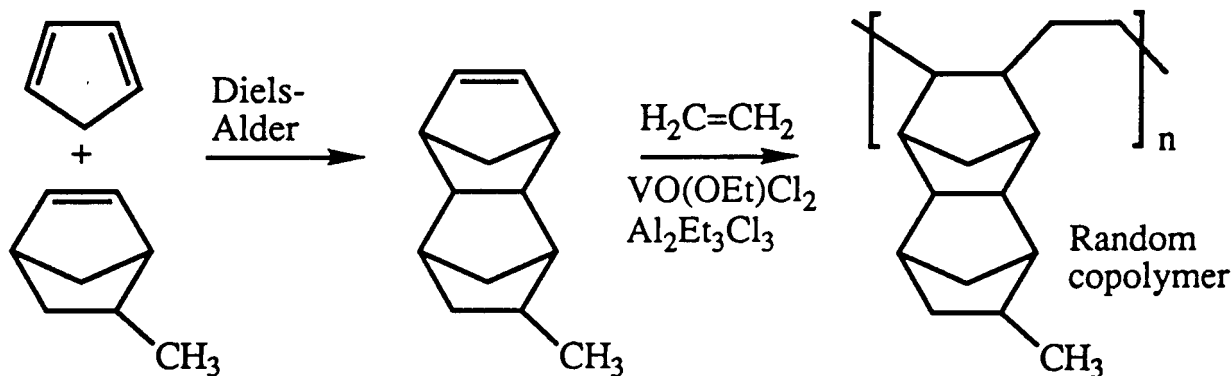
Imprägnieren von Silicagel mit löslichen Chromkomplexen, z.B. $\text{CrO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$ / CrO_3 (Phillips) od. Cp_2Cr (Union Carbide).



Vanadium:

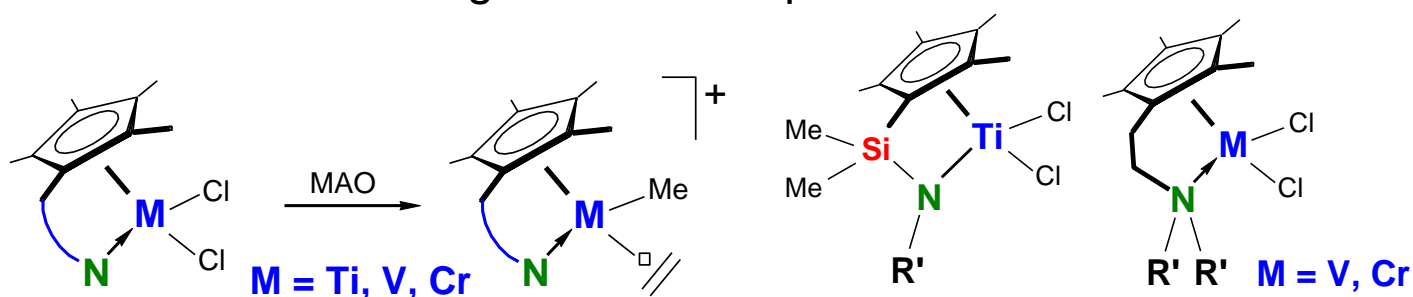
Mitsui Petrochemical's high value amorphous polyolefin "APO".

$\text{V}(\text{acac})_3$, VOCl_3 , $\text{VO}(\text{OR})\text{Cl}_2$ werden in Kohlenwasserstoffen durch $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ zu aktiven, latent kationischen V(III)-alkylen reduziert. V(II) ist inaktiv, wird mit Cl-Radikaldonoren zu V(III) reaktiviert. Vor allem **Cycloolefin-Copolymere (COC)** für Compact Discs, optische Linsen und Datenspeicher. **Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Beispiel: Kautschuk EPDM** (Elastomere im Automobilbereich).



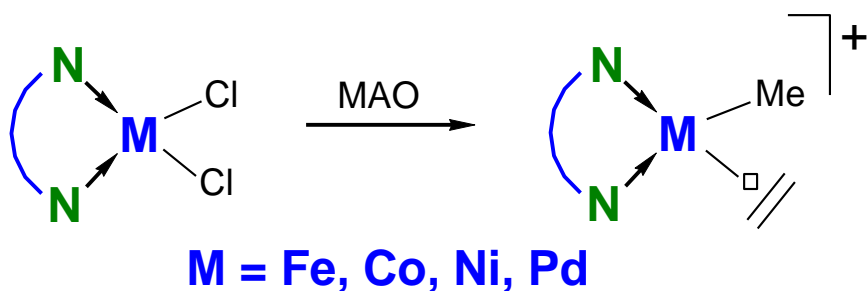
Nicht-Metallocen- oder Post-Metallocen-Katalysatoren

...der d-elektronenarmen Übergangsmetalle: Cp-Donor wird mit einem neutralen oder anionischen N-Donor zu mono- bzw. dianionischen Chelatliganden verknüpft.



Dow und Exxon "constrained geometry catalysts" "CGC" für die **Copolymerisation von Ethylen und 1-Octen** (→ **Elastomere**) in Gegenwart von MAO:

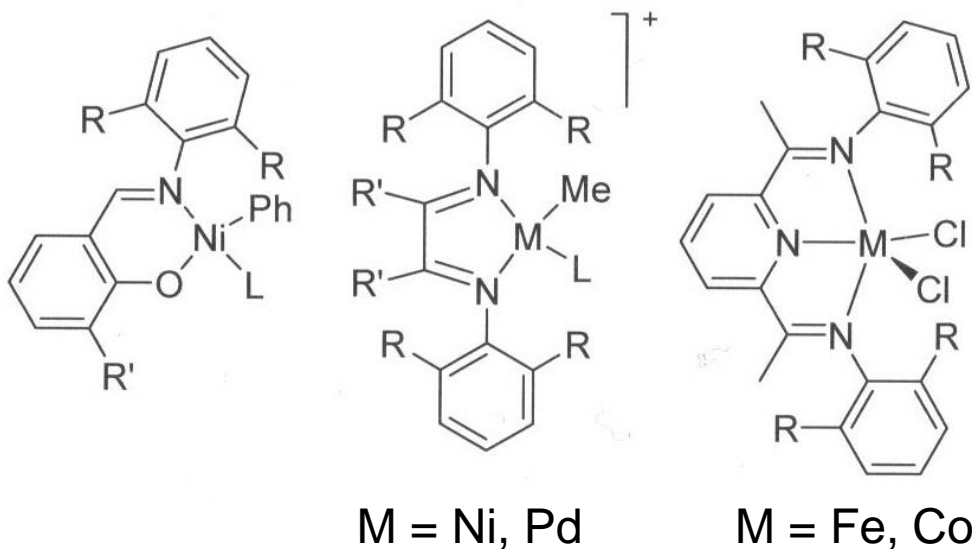
...der d-elektronenreichen Übergangsmetalle: π -acide α -Diimin-(1,4-Diazabutadien-) Liganden, andere Diimin- bzw. Azomethin-Chelatliganden (Diamine wie TMEDA stabilisieren keine d-elektronenreichen Metallzentren).



BASF (in Wasser ohne MAO):

Pd-Alkyl-Intermediate sogar in Wasser (meta)stabil, Wasserligand inhibiert Ethen-Koordinationsstelle nicht komplett → Polymerisation von Ethen in Wasser zu einer **wässrigen PE-Latex-Suspension**.

Beispiele π -acider (Di)imin-Ligand-Katalysatoren:

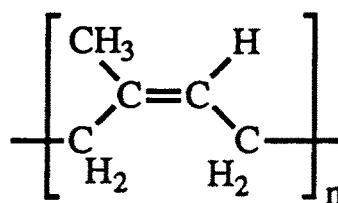
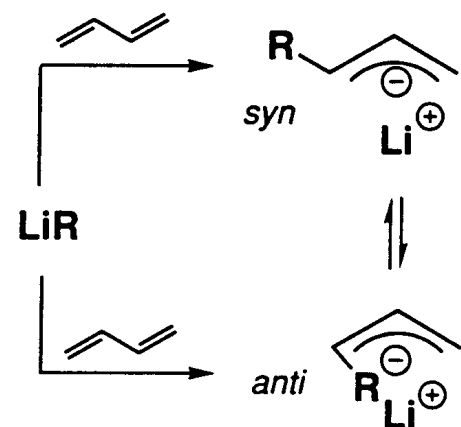


5.2 Butadien und Isopren (stereosel. Varianten)

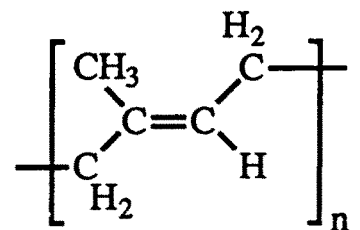
Lediglich das aus einer **cis-1,4-Polymerisation** hervorgegangene **Polyisopren** besitzt als synthetischer Kautschuk die herausragenden Eigenschaften des **natürlichen Kautschuks**.

Stereoselektivität der Isopren Polymerisation;

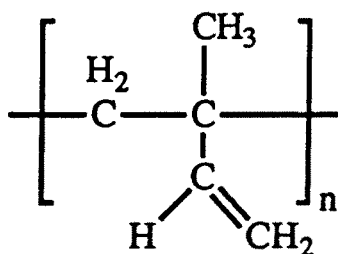
die 1,2- und 3,4-Addition kann iso-, syndio- oder ataktisch erfolgen:



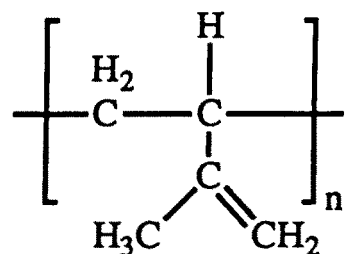
cis-1,4-addition



trans-1,4-addition



1,2-addition



3,4-addition

Das Gros der n-BuLi und t-BuLi Produktion geht in die stereoselektive anionische *cis*-1,4-Addition von Isopren.

Wie bei der Oligomerisation von 1,3-Dienen ist der Allyl-Insertionsmechanismus wirksam:

Man geht von isolierbaren Allylkomplexen von Ni, Co, Ti, Nd als Katalysatoren aus oder man erzeugt die Initiator-Allylspezies in situ über die Sequenz $M-X$ (Cl, OAc) — R_nAlCl_{3-n} → $M-R$ bzw. $M-H$ — 1,3-Dien → $(\eta^3\text{-allyl})M$ — 1,3-Dien → $M\text{-Polymer}$.

Die Stereochemie der C-C-Verknüpfung wird durch die Lage des *syn-anti*- Allyl-Gleichgewichts und der Bevorzugung der *cis*- bzw. *trans*-1,3-Dien-Koordinationsform bestimmt:

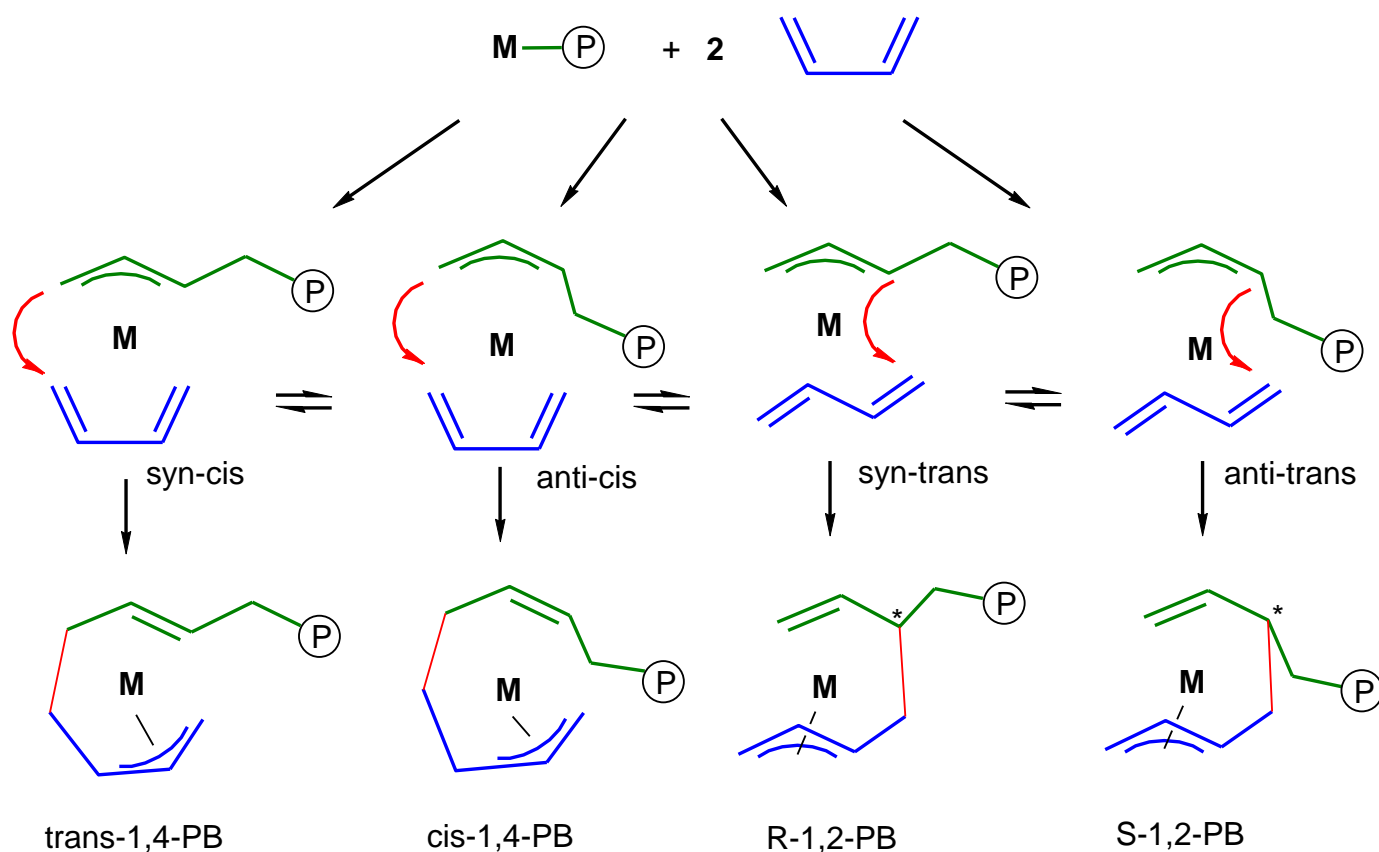


Table 1. Ziegler-Natta catalysts applied technically for the 1,4-*cis* polymerization of butadiene [1]^{a)}

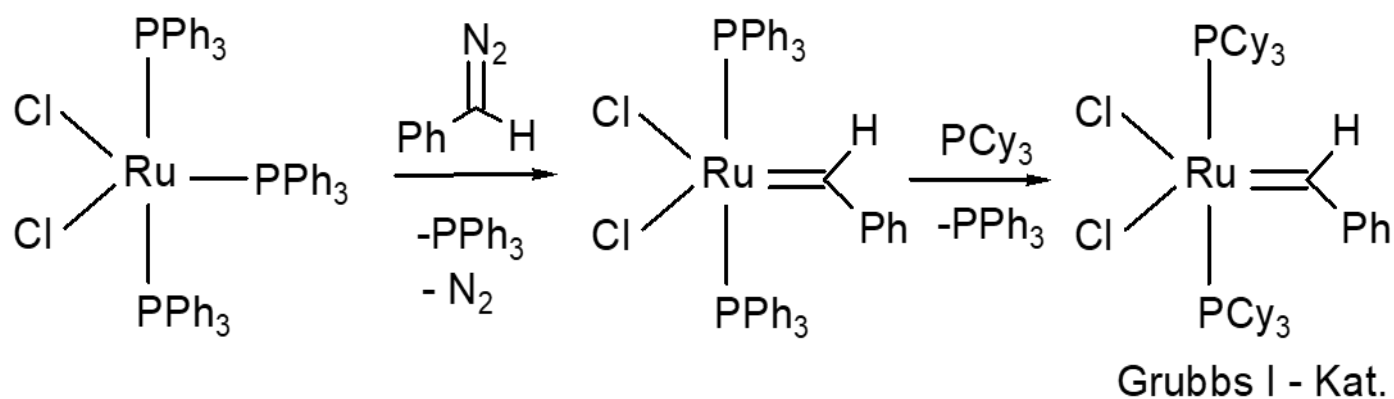
Catalytic system (composition [in mol])	M [mg/L]	PBD [kg/g M]	<i>cis</i> [%]
TiCl ₄ /I ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃ (1:1.5:8)	50	4–10	93
Co(O ₂ CR) ₂ /H ₂ O/AlEt ₂ Cl (1:10:200)	1–2	40–160	96
Ni(O ₂ CR) ₂ /BF ₃ ·OEt ₂ /AlEt ₃ (1:7.5:8)	5	30–90	97
Nd(O ₂ CR) ₃ /Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Al(<i>i</i> -Bu) ₂ H (1:1:8)	10	7–15	98

Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) von Olefinen

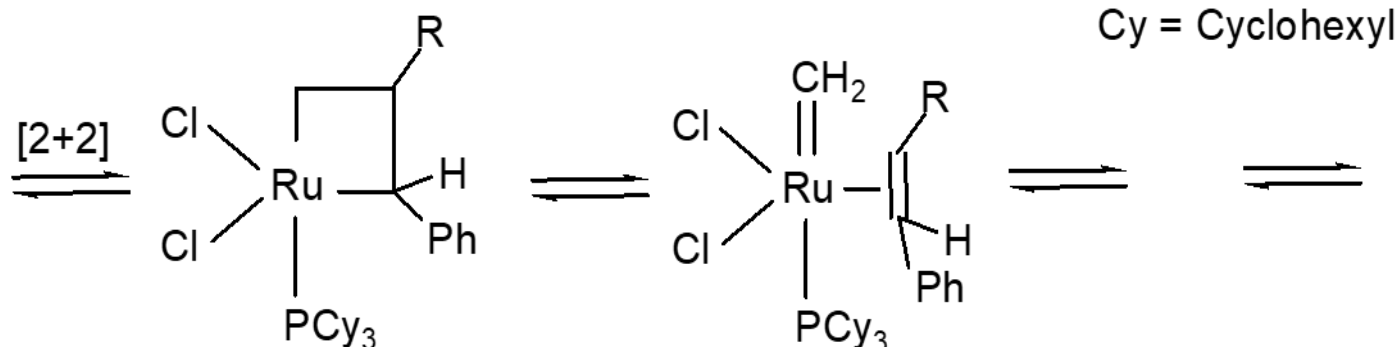
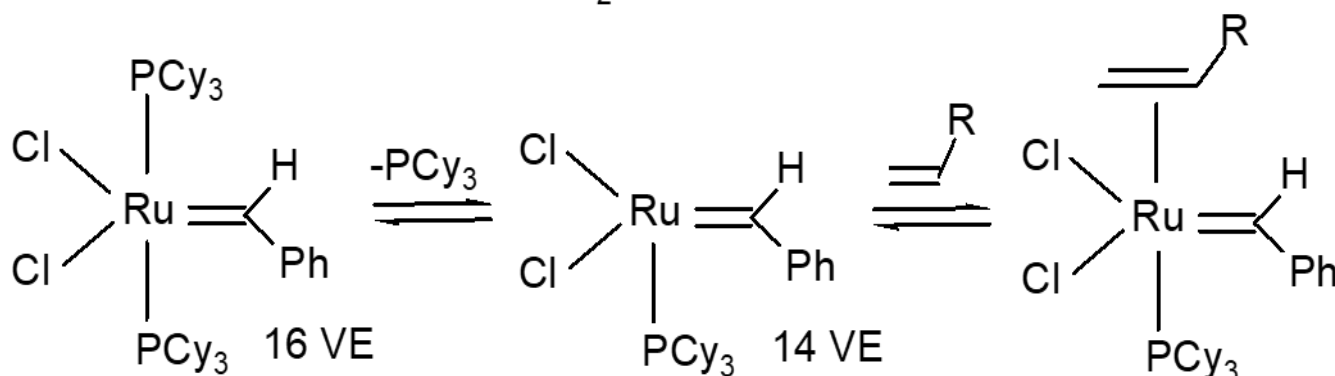
Grubbs-Katalysator für die die Olefin-Metathese

Vorteil: toleriert funktionelle Gruppen, nur mäßig wasser- und sauerstoffempfindlich

Carben-Übertragung aus Diazoalkan

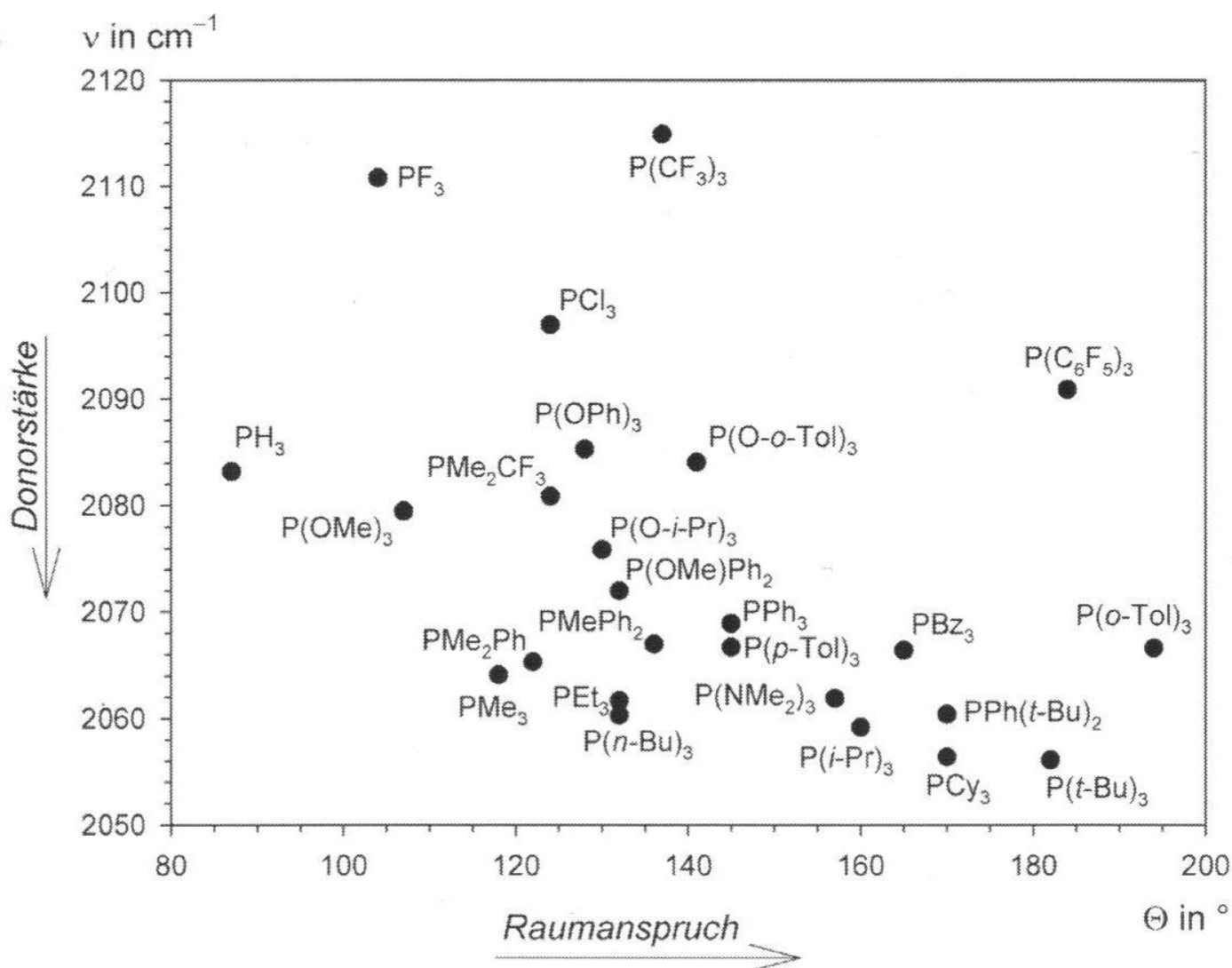
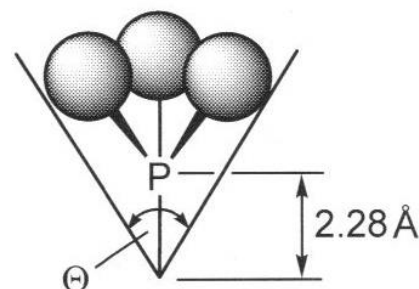


Olefin-Metathese: $2 \text{RCH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{RCH}=\text{CHR} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



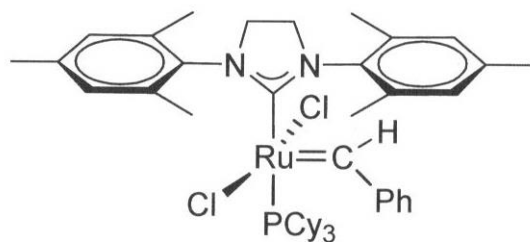
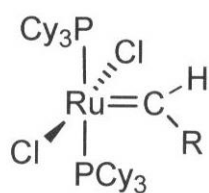
Die Kombination aus **sterischem Anspruch** des Phosphan- oder Carben (NHC) -Spectatorliganden (**Kegelwinkel**) und **σ -Donorstärke** (**geringer π -Akzeptorstärke**) bestimmen die Konzentration der aktiven Spezies und Höhe der Übergangszustände.

Nach Tolman wird der Kegelwinkel eines Phosphans oder NHC-Liganden bestimmt durch die Tangentialfläche ausgehend vom Metallatom zum van der Waals Wirkungsradius der um sigma-Bindungen rotierenden Ligand-einheiten. Die Donor- Akzeptor-fähigkeit eines Liganden wird durch die Wellenzahl $\nu(\text{CO})$ in dem Standardkomplex $[\text{L-Ni}(\text{CO})_3]$ bestimmt.



Tolman-Kegelwinkel und Donor-/Akzeptor-Charakteristik von Phosphanen

Grubbs-Katalysatoren der 1. und 2. Generation (NHC)



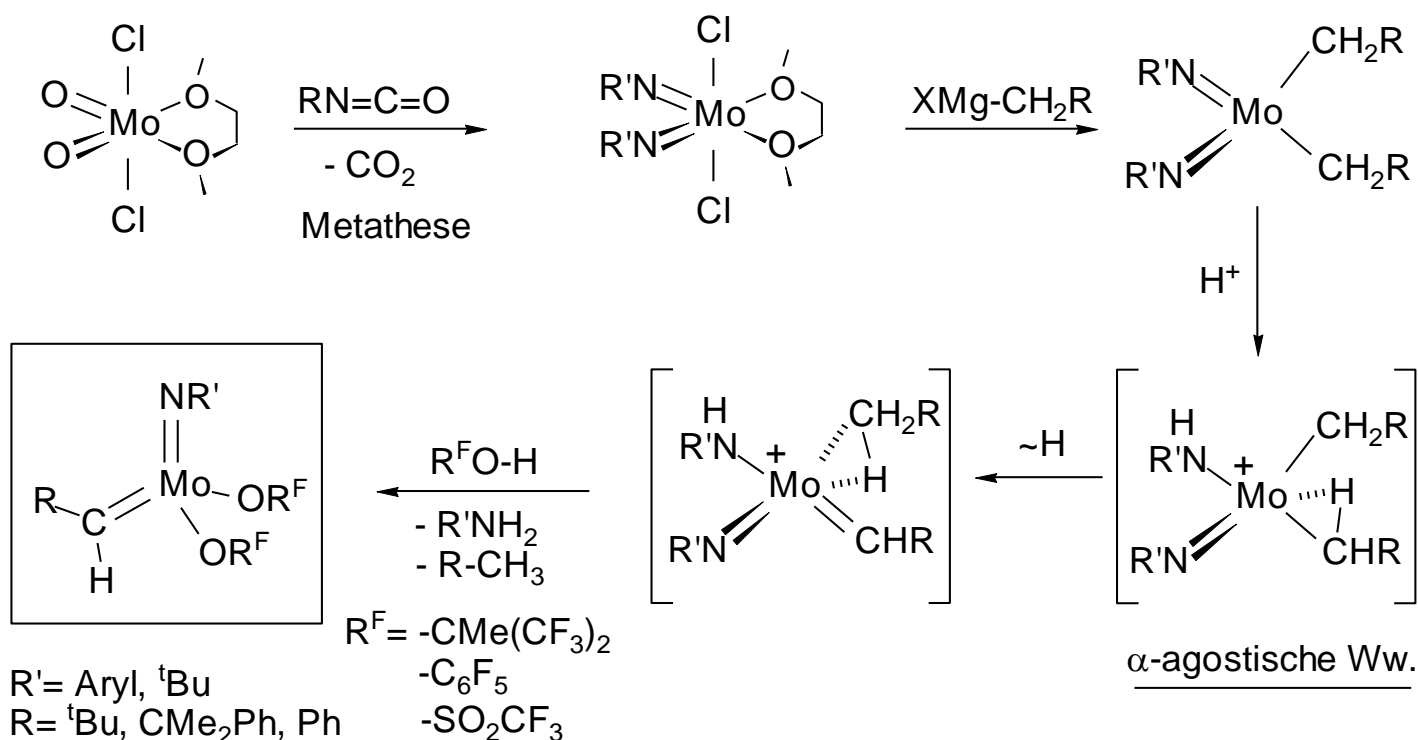
Cy = cyclohexyl. Die 3. Generation leitet sich aus dem NHC-Komplex durch Ersatz des Phosphors durch eine Etherfunktion ab.

Schrock-Katalysator für die Olefin-Metathese

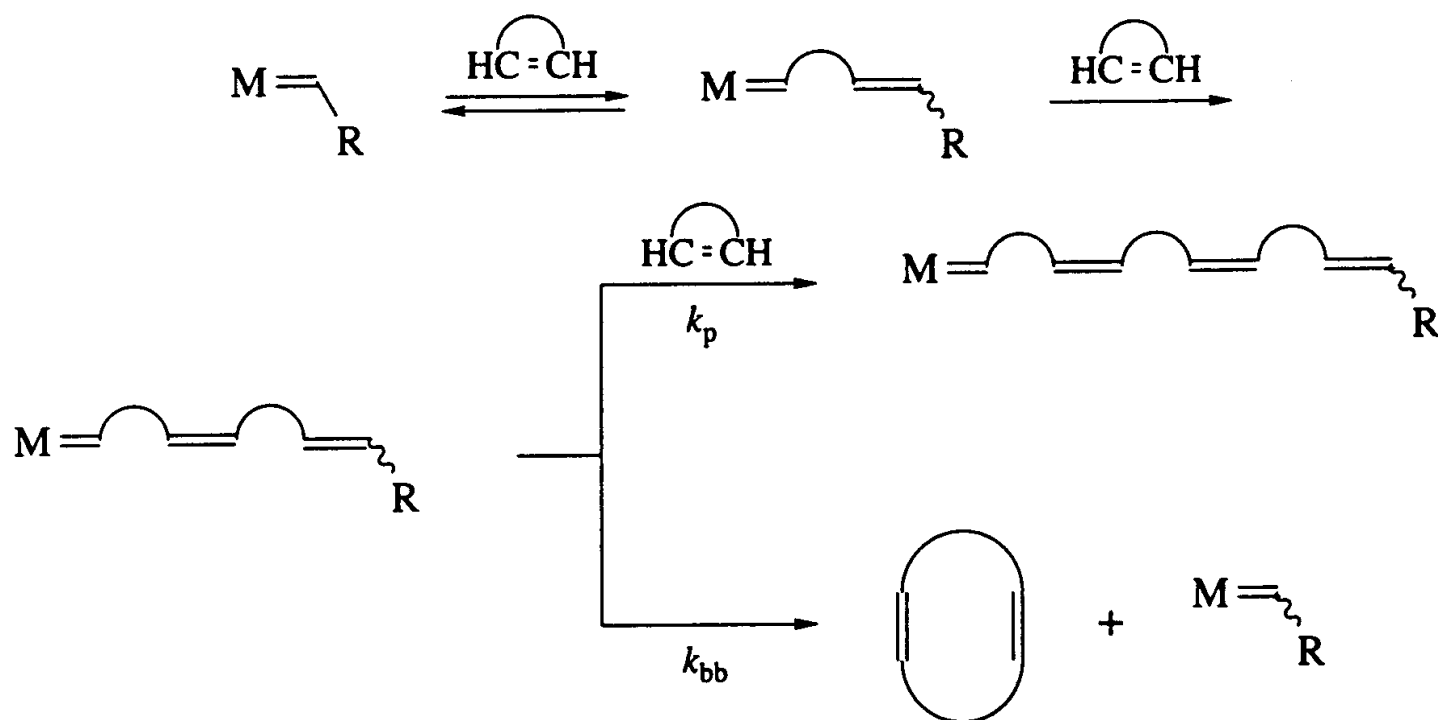
Alkylden über α -H-Eliminierung an einem höhervalenten Dialkyldkomplex ohne β -H Atome
 R = Neopentyl $-\text{CH}_2\text{CMe}_3$, Neophyll $-\text{CH}_2\text{CPhMe}_2$, Benzyl $-\text{CH}_2\text{Ph}$

Vorteil: billiges Metall, weitgehend tolerant gegenüber funktionellen Gruppen des Olefins;

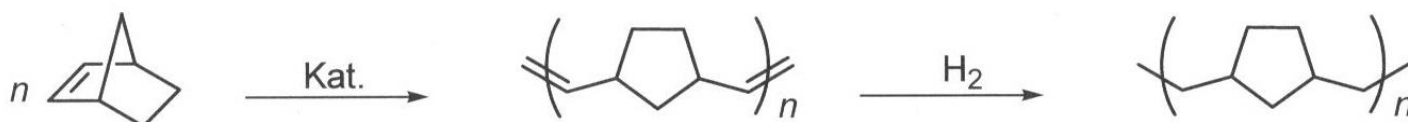
Nachteil: hydrolyseempfindlich



Prinzip der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ROMP) von Olefinen: Cyclische Olefine werden zu linearen Olefinen unter Abbau der Ringspannung umgesetzt.



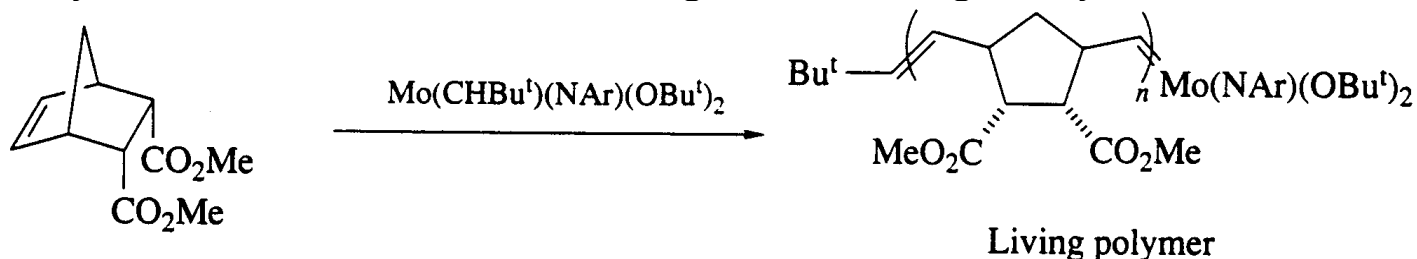
Beispiele:

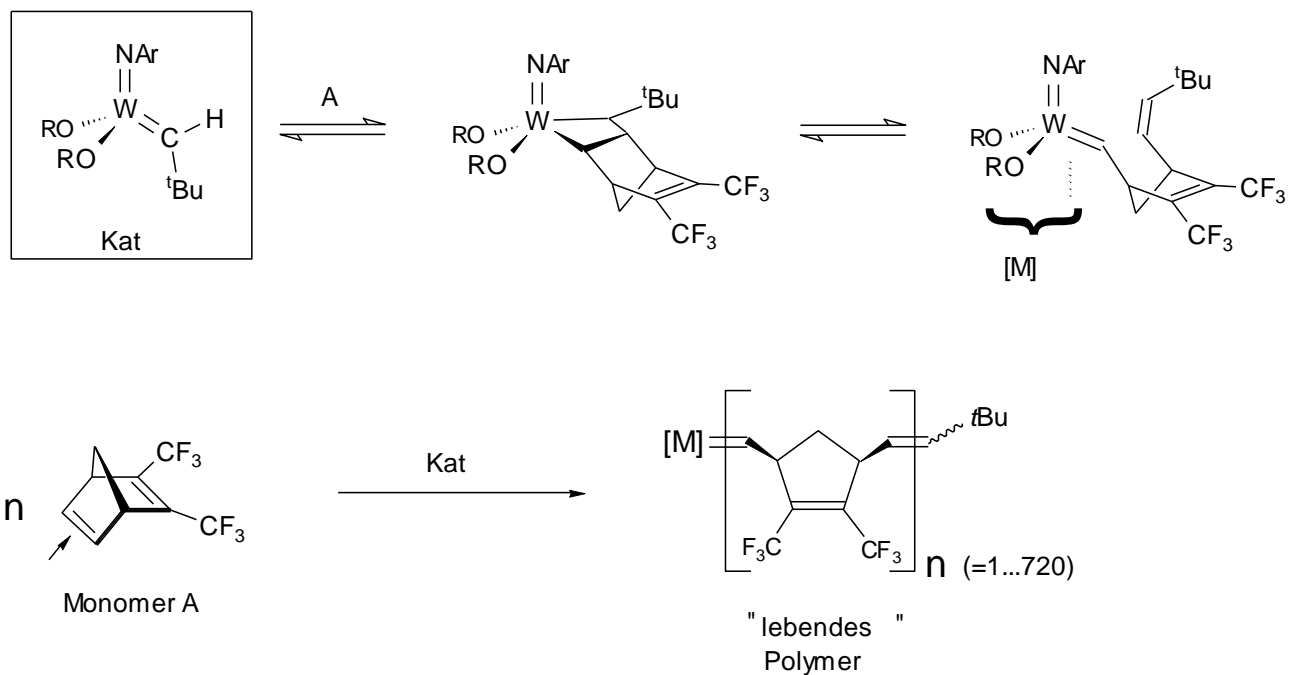


Norbornen zu ***trans*-Polynorbornen (Nosorex®)** und dessen Hydrierung zum cyclischen Olefin-Copolymer **COC Zeonex®** (optische Anwendung in Linsen, Prismen, CD etc.).

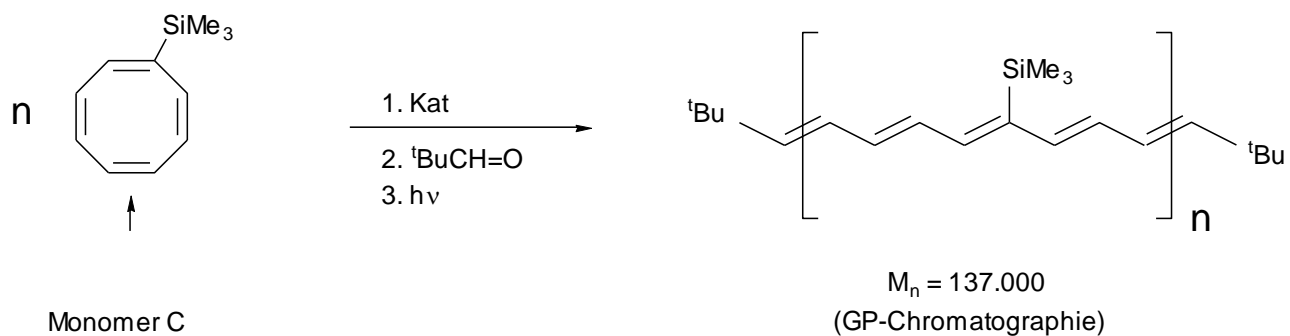
Cycloocten zu Vestenamer® (25% cyclische Makromoleküle).

Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zeichnet diese Polymerisationsmethode im Vergleich zu Ziegler-Systemen aus.



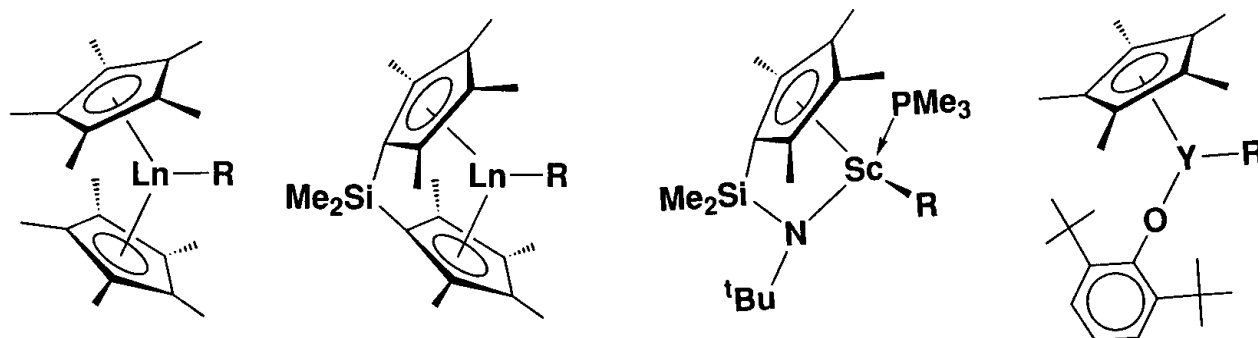


Leitfähige Polyene über ROMP:



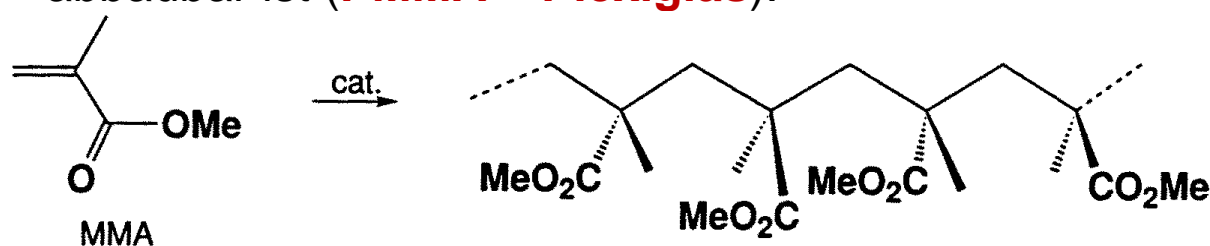
5.3 Koordinationspolymerisation von Acrylaten

Methacrylsäure-methylester (Methylmethacrylat MMA) kann nicht nur radikalisch polymerisiert werden, sondern auch in einer stereoselektiven polaren Variante. Die Anwesenheit der Esterfunktionen schließt einen Mechanismus aus, bei dem es zur Bildung und Spaltung von polaren Metall-Kohlenstoffbindungen kommt (Gefahr der 1,2-Addition an die Carbonylgruppe), statt dessen C-C-Knüpfung an einem Ester-enolat. Als Katalysatoren dienen metallorganische Lewis-Säuren der Lanthanide Ln:

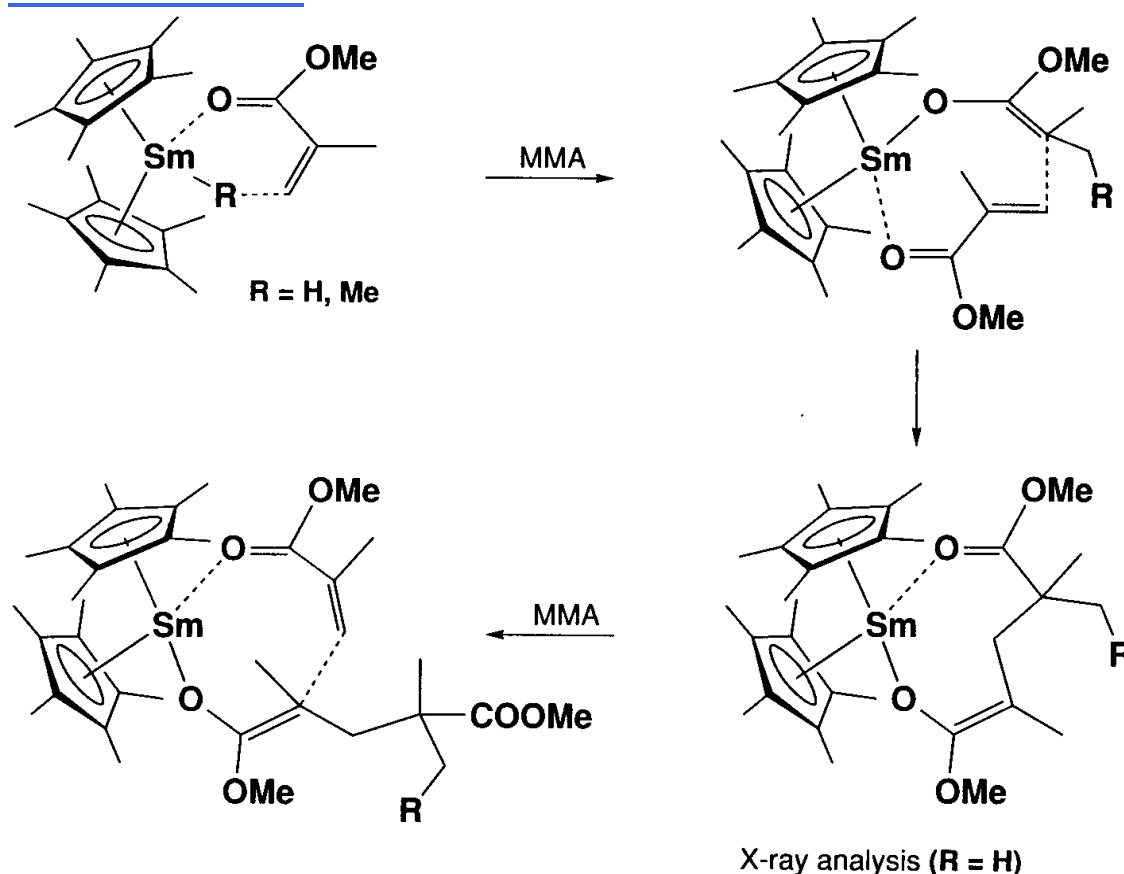


Chain-end control der α -Methylgruppe führt insbesondere bei MMA zu Bildung eines

- syndiotaktischen "lebenden" Polymers,
- hoher Molekülmasse $M_n > 500\,000$ g / mol,
- enger Molekülmassenverteilung: Polydispersität $PDI = M_w / M_n = 1.05$,
- das nach dem Quenchen heiß verformbar und biologisch abbaubar ist (**PMMA = Plexiglas**).



Mechanismus: Michael-Addition über Metall-Enolat Zwischenstufe



5.5 ROP von Epoxiden, Lactonen und Dilactiden

Epoxide u.a. cyclische Ether (inkl. stereoselektive Varianten)

Im *rac*-Propenoxid lässt sich stereoselektiv ein Enantiomer zu isotaktischem Material S,S,S ...-[-CH₂-C*HMe-O-] polymerisieren, während das andere Enantiomer eine Kette (R,R,R ...) startet. verwendet werden Metall-Lewis-Säuren generiert durch Reaktion von:

ZnEt₂ / H₂O bzw. AlEt₃ / H₂O / Acetylaceton (→ Chain end control)

ZnEt₂ / (+)-borneol (Chain end control + enantiomorphie site control → kinetische Racematspaltung, ein Enantiomer bleibt unreaktiv zurück !)

Oligomere und Polymere von Ethylen- und Propylenoxid finden Verwendung als:

Klebstoffe, Weichmacher, Tensid-Bausteine, Beschichtungsmittel etc.

THF - Oligomere mit OH-terminalen Enden interessant als Polyurethan(PU)-Bausteine:



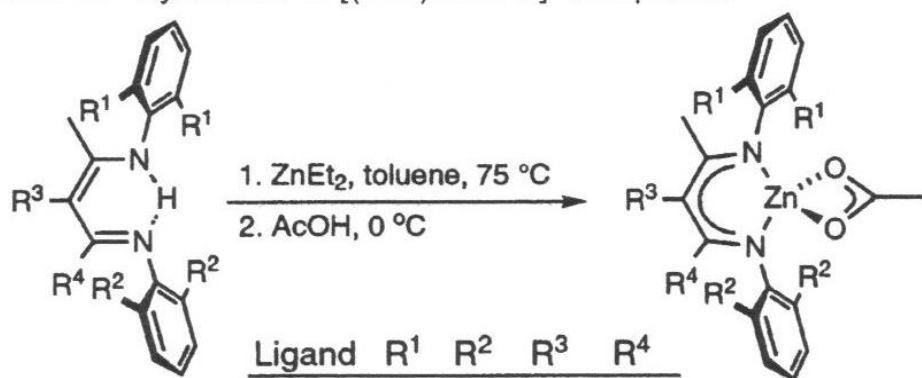
Alternierende CO₂-PO-Copolymerisation zu

Polypropylencarbonaten PPC (→ Green Polymers):

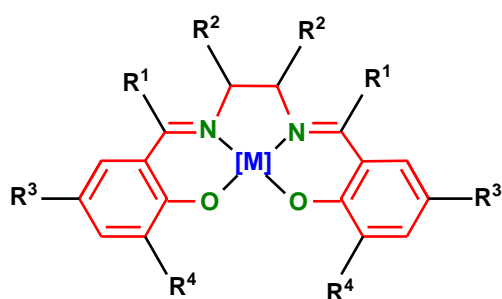
Chem. Rev. **2007**, *107*, 2365-2387

Als Lewis-Säure-Katalysatoren dienen Salen(2-)- oder Porphyrin(2-)-Komplexe der dreiwertigen Metalle Cr, Co, Al sowie NacNac(-) {gleichbedeutend β-Diketiminato-Komplexe BDI(1-)} des Zinks und der Gruppe der dreiwertigen Seltenerdmetalle.

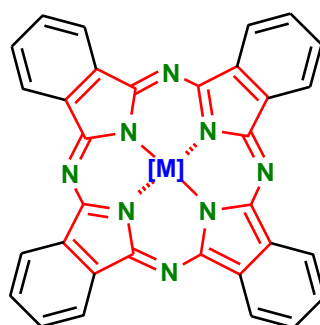
Scheme 2. Synthesis of [(BDI)ZnOAc] Complexes



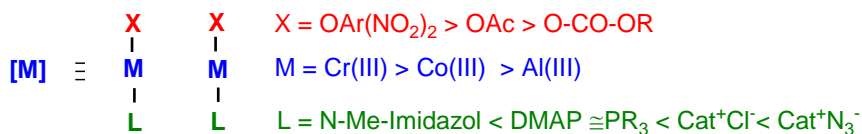
Ligand	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
BDI-1	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	CH ₃
BDI-2	<i>i</i> Pr	Et	CN	CH ₃
BDI-3	<i>i</i> Pr	Et	H	CF ₃



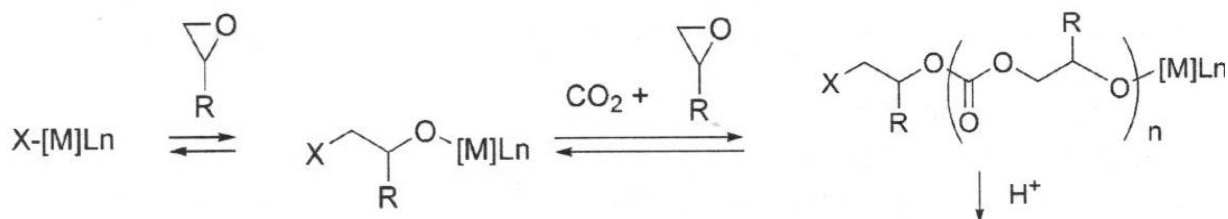
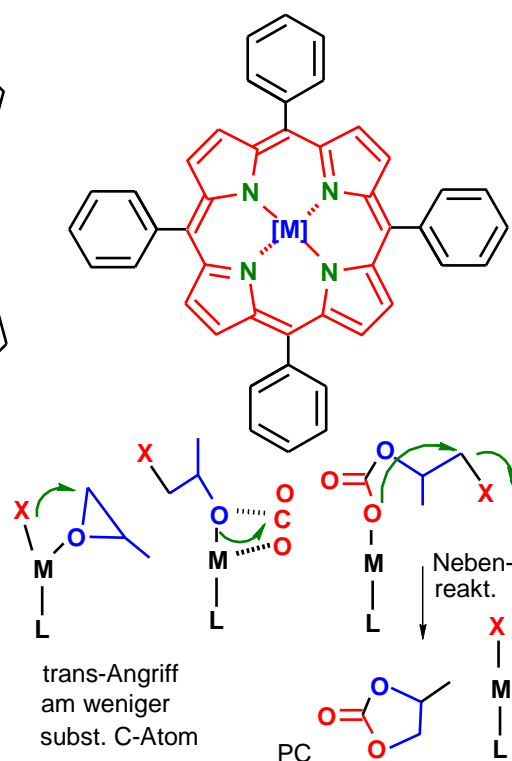
Salen-Typ



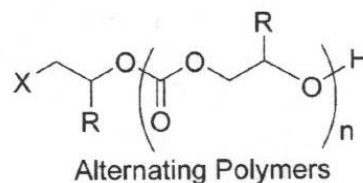
Phthalocyanin-Typ



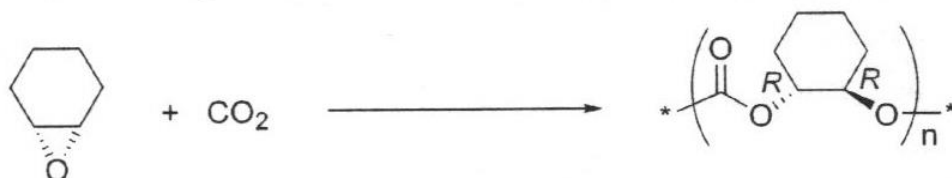
Trends in der TON und TOF, Cr(III) substituentsinert



Mechanismus der alternierenden Copolymerisation von CO₂ und Propylen- / Alkylenoxiden zu PPC unter Umgehung der Nebenreaktion zum cyclischen Carbonat (PC).

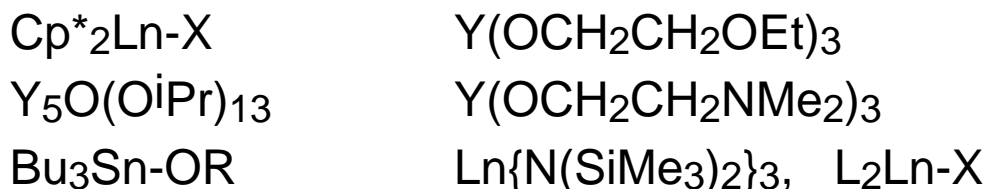


Scheme 28. Asymmetric Alternating Polymerization

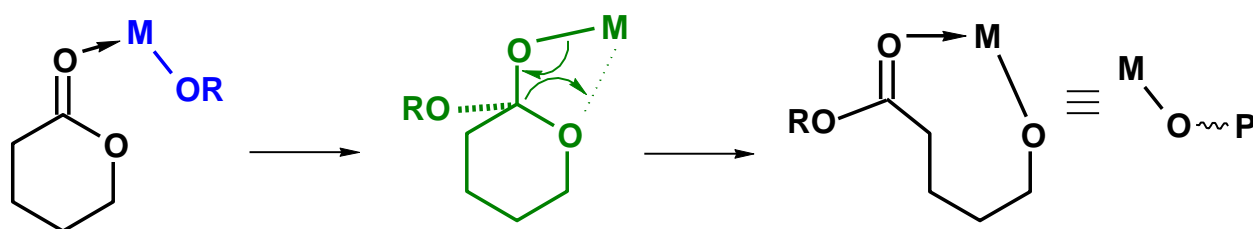


Ringöffnende Polymerisation von Lactonen und Lactiden

Anwendung finden Metall-Lewis-Säuren, die eine übertragbare, nucleophile M-X, M-OR oder M-R oder M-NR₂ Funktion enthalten. Hierbei ist der Metallionenradius typischerweise groß (→ hohe KZ, relativ weiche L-Säure → nucleophile koordinierte OR Gruppe):



Mechanismus: Alkoxid M-OR' bzw. M-O-Polymer wird auf den O-koordinierten Ester R''COOR übertragen; metallierter ortho-Carbonsäureester zerfällt unter C-O Bindungsspaltung.



L-Säure + Nucleophil

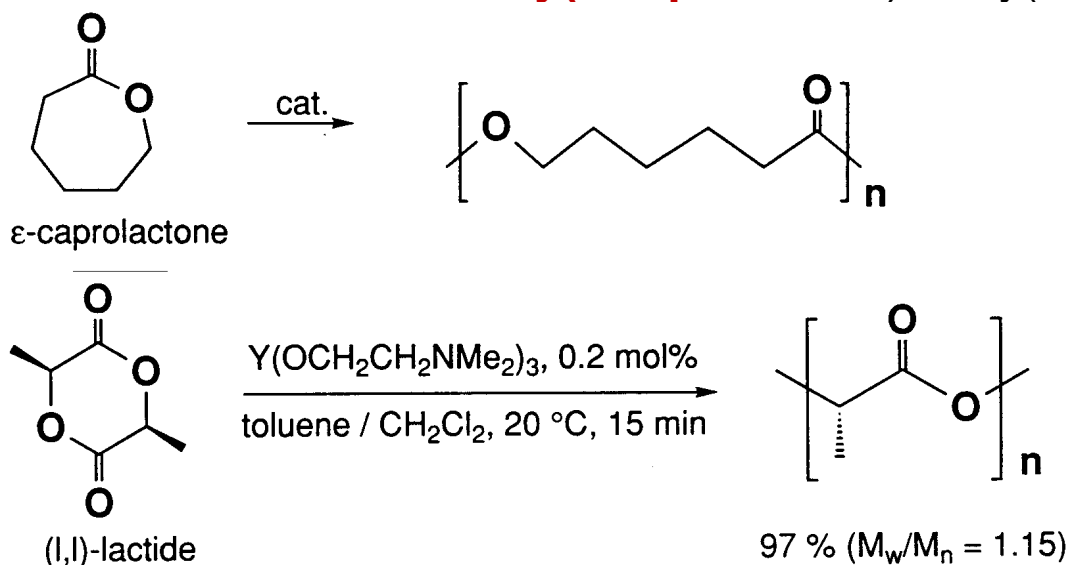
O-metallierter ortho-Ester

neue L-Säure + Nucleophil

Anwendung **Poly lactid**:

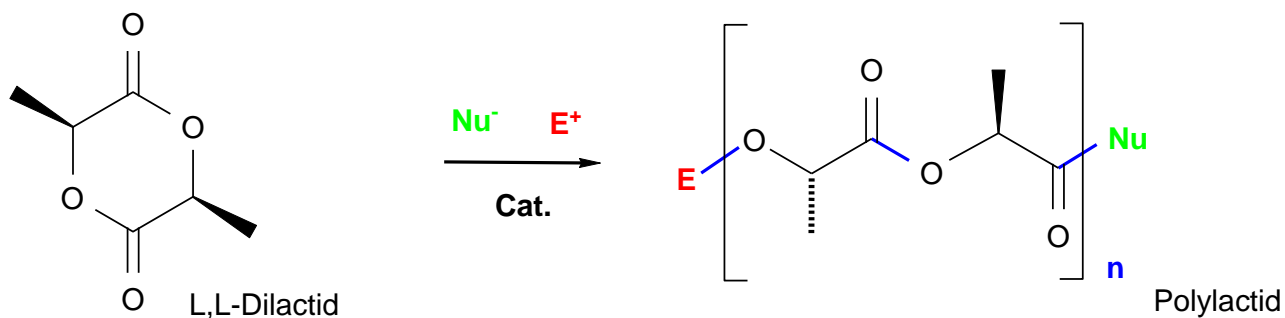
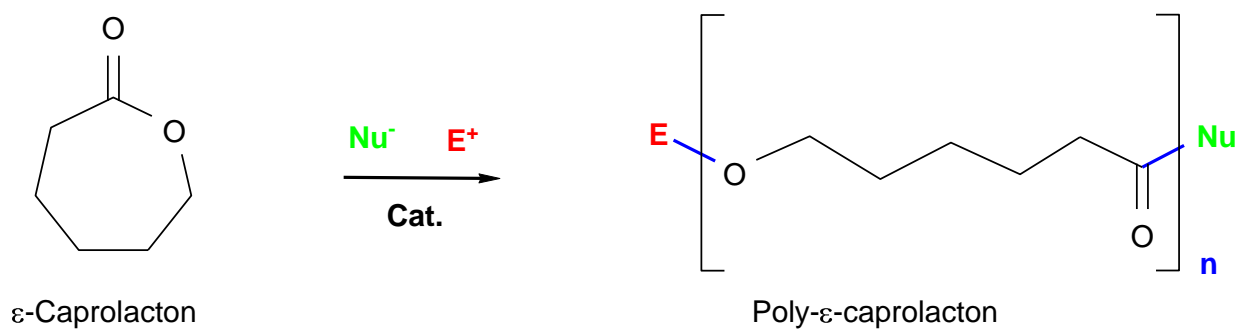
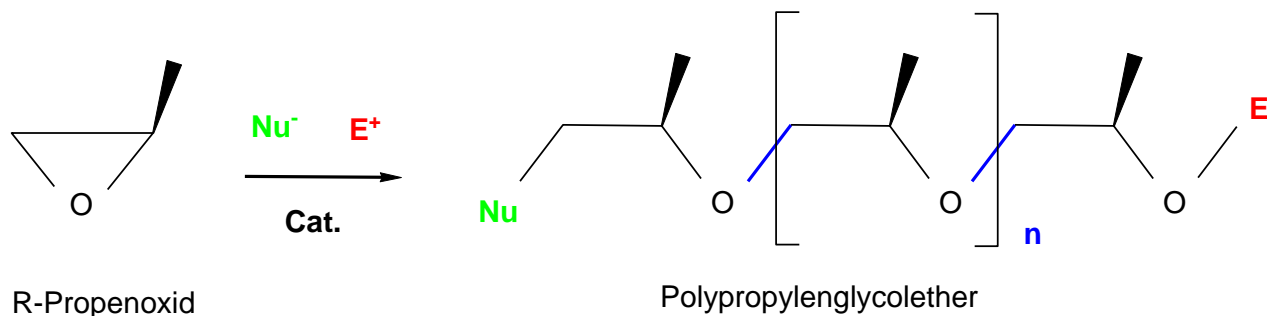
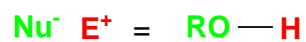
Medizinische Polymere: enantiomerenreine D,D- bzw. L,L-Dilactide (dimere, cyclische Milchsäureanhydride) lassen sich ringöffnend polymerisieren zu resorbierbarem Nahtmaterial, Knochenschrauben etc.

Ebenso: bioabbaubares **Poly(ε-caprolacton)**, Poly(1,4-dioxanon).



Die Polymere sind mit einer nucleophilen und einer elektrophilen Baugruppe (i.d.R. RO-H) **terminiert**:

ROP von Oxacyclen mit Polymer-Kopf und -Schwanzgruppe



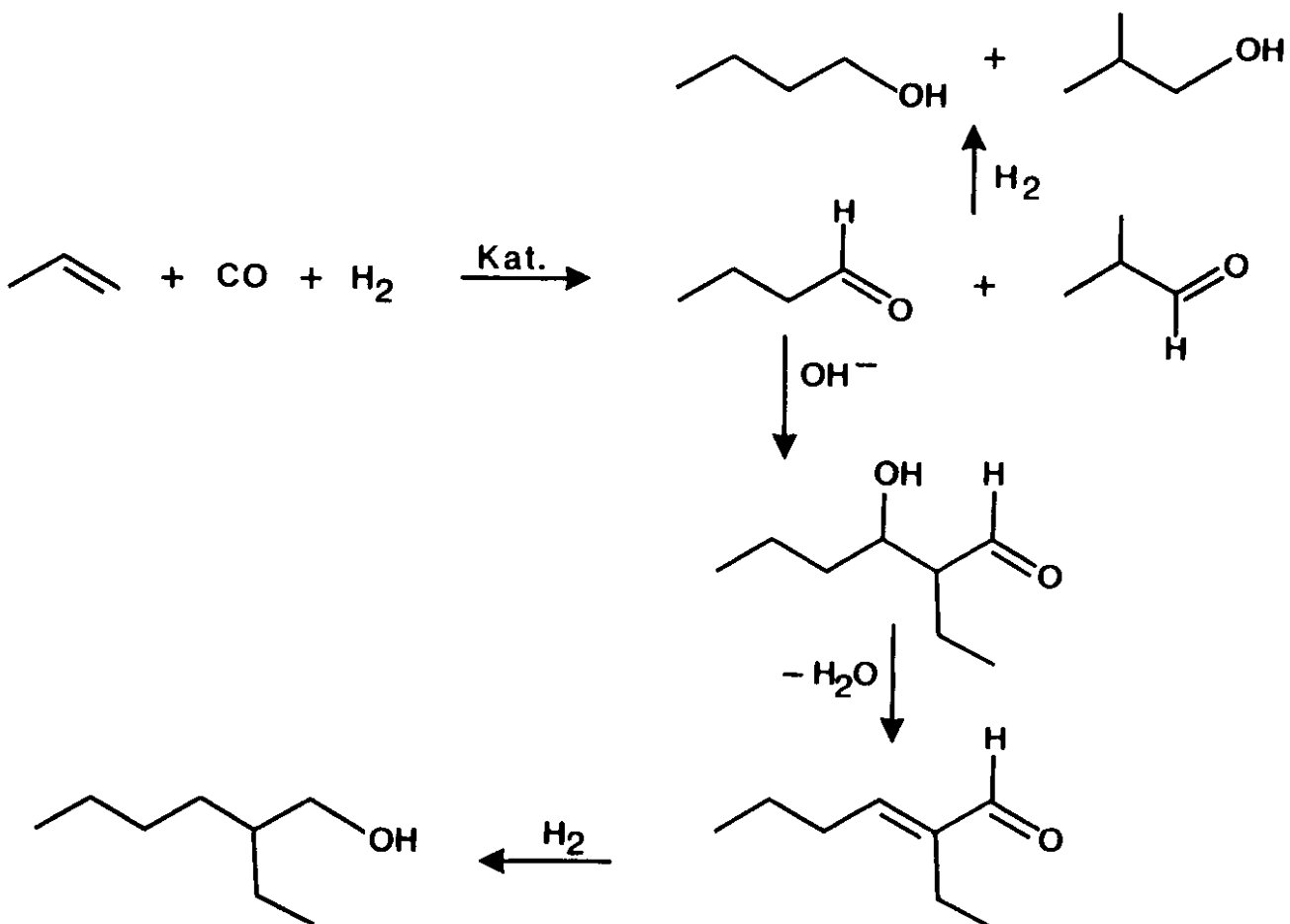
6. Carbonylierungen

6.1 Hydrierende Carbonylierung von Olefinen (Hydroformylierung / Oxosynthese)

Hydroformylierung = Addition von $\text{H}\cdot$ und $\cdot\text{CHO}$ an ein Olefin.
Entdeckung durch Otto Roelen (Ruhrchemie, 1938):
aus Ethen und Synthesegas \longrightarrow Propanal

Die wichtigsten "Oxoprodukte" heutzutage:
aus 1-Octen, 1-Dodecen \longrightarrow lineare Aldehyde und Fettalkohole
(Detergentien über SHOP).

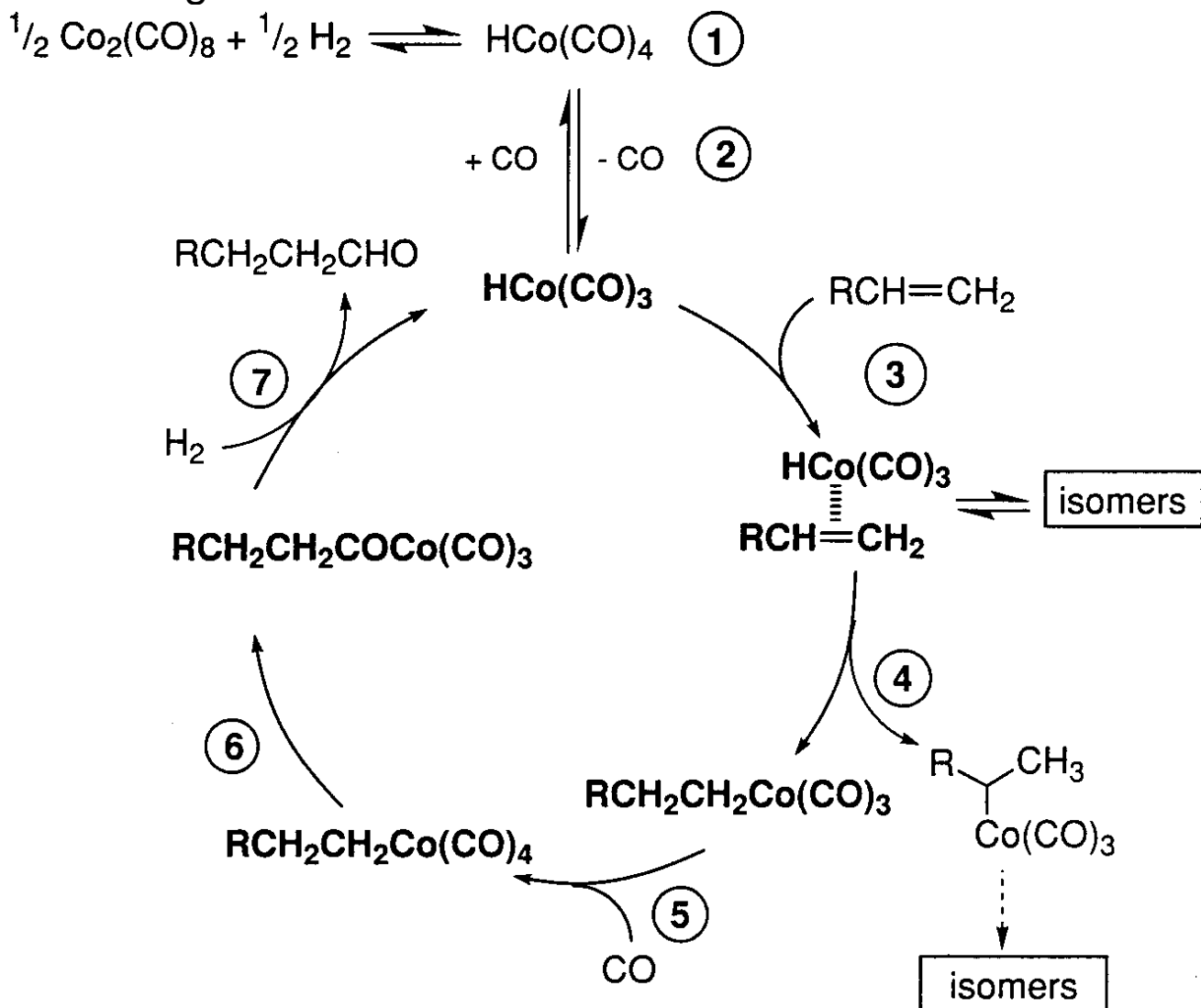
aus Propen und Synthesegas \longrightarrow 1-Butanal, n-Butanol,
2-Ethylhexanol (\rightarrow PVC-Weichmacher)



Gängigste Katalysatoren: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]$,
 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Mechanismus mit nicht Phosphan-modifizierten Co- u. Rh-Katalysatoren:

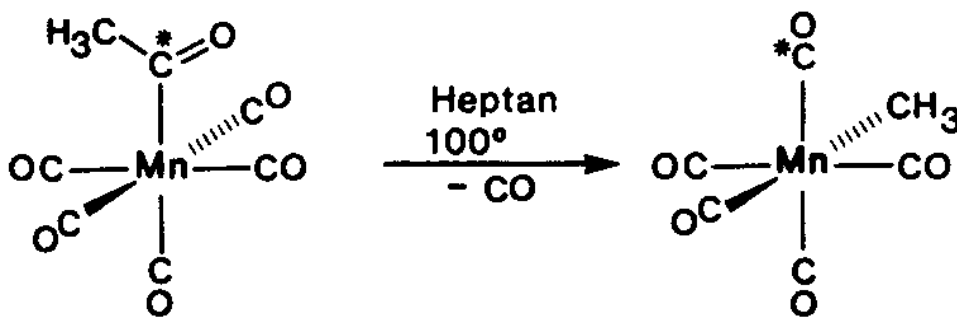
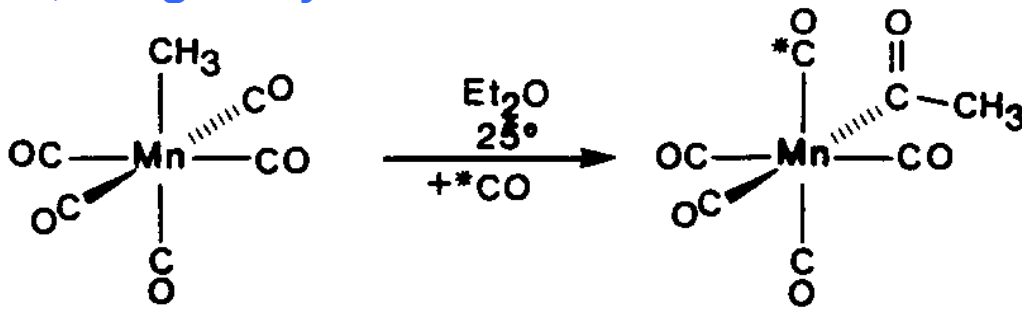
1. Co-Co Homolyse durch H_2 unter Bildung des aciden Hydrids (hoher Druck)
2. Dissoziation von CO unter Bildung einer 16-VE Spezies
3. Koordination des Olefins (Olefin-Isomerisierung möglich)
4. Hydrometallierung (anti-Markovnikov vs. Markovnikov) zur 16-VE Spezies (entscheidet über n/iso-Aldehyd Verhältnis)
5. CO Anlagerung zur 18-VE Spezies
6. 1,2-Alkyl-Wanderung auf CO (aus cis-Position!) liefert 16-VE Acylkomplex
7. Oxidative cis-Addition von H_2 liefert 18-VE Dihydrido-Acyl-Komplex, der einer reduktiven 1,1-Eliminierung von Aldehyd unterliegt.



Nota bene: nicht über Formyl-Intermediat $[Co-C(O)-H]$

Isotopen-Markierungsexperimente belegen

"1,2-Migratory Insertion" aus der cis-Position:



Probleme mit billigem Cobalt-Katalysator:

- Hoher H_2 Druck erforderlich zur Co-Co Spaltung und Kat.-Stabilisierung,
- Katalysatorverluste, da $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ labil und leicht flüchtig ist (Abtrennung durch chemische Oxidation und Co-Recycling!),
- Alkenverluste durch Hydrierung oder i.d.R. ungewollte, verzweigte Produkte.

Trends in der Kat.-Aktivität / Selektivität

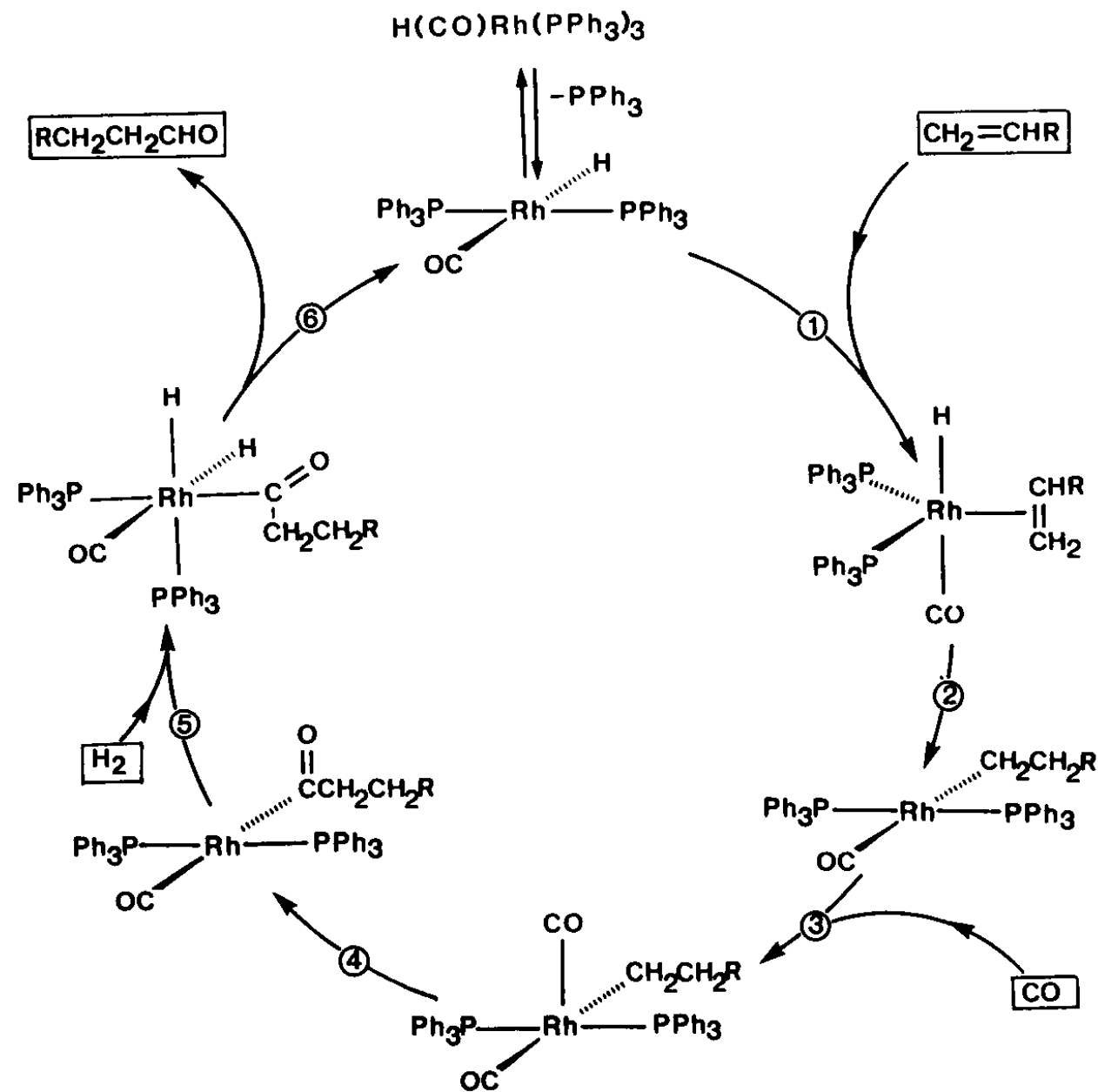
$\text{Rh} \gg \text{Co}, \text{Pd} > \text{Ir}, \text{Ru} \gg \text{Ni}$

$\text{P}(\text{OR})_3 > \text{PPh}_3 \gg \text{NPh}_3 > \text{AsPh}_3$

Trends in der Reaktivität der Olefine / Selektivität

- terminale Olefine \gg interne Olefine (daher läßt sich terminales Olefin aus dem Isomerisierungs-Gl.gew. abfangen)
- meist überwiegen lineare Oxoprodukte (anti-Markovnikov-Hydrometallierung) die verzweigten (Markovnikov).

Mechanismus mit Phosphan-modifizierten Rh-Katalysatoren:

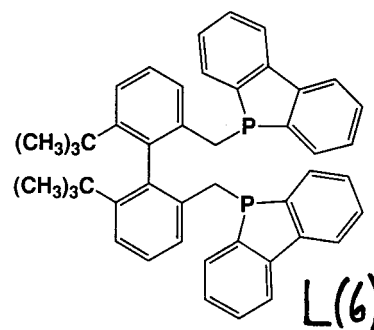
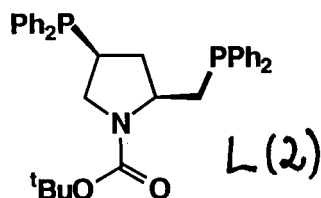
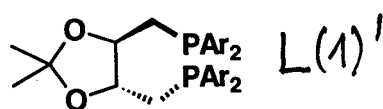
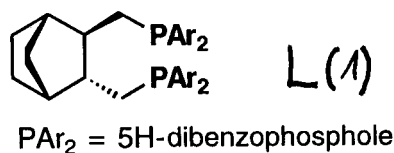
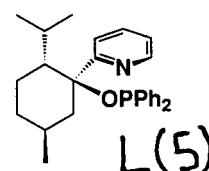
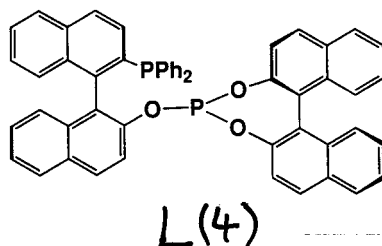
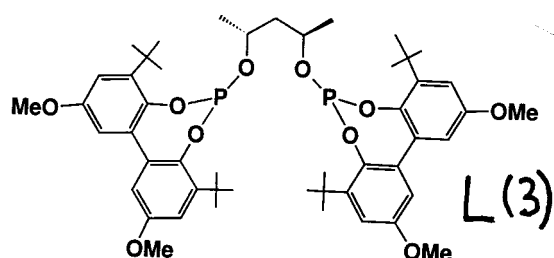
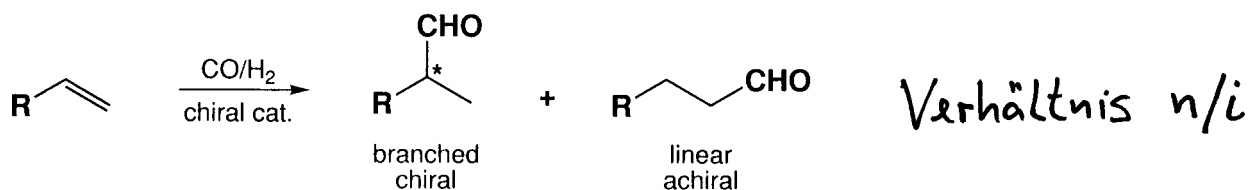


- Hydrid bereits vorgebildet (thermodynamisch stabiler, kinetisch labiler).
- zwei Phosphanliganden sorgen für sterischen Anspruch → anti-Markovnikov Add. günstiger → höherer n-Aldehyd-Anteil
- die katalytisch aktive, quadrat.-planare 16-VE Spezies. $\text{trans-}[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ bildet sich durch Dissoziation von $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ oder $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Stereoselektive Varianten:

Die Hydroformylierung prochiraler, interner Olefine bzw. bei Verzweigung auch terminaler Olefine (z.B. Styrol bei Markovnikov-Orientierung) liefert ein Chiralitätszentrum. Dieses läßt sich bei Verwendung chiraler Bis-Phosphin-, Phosphin-Phosphit- bzw. Bis-Phosphit-Liganden enantioselectiv (> 90% ee) aufbauen:

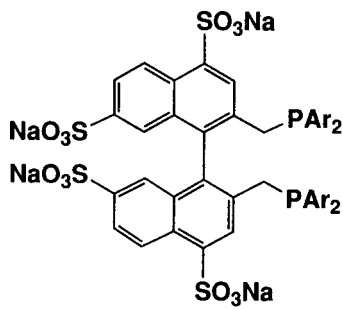
Katalysator mit $L\backslash L(1)$ und $L\backslash L(2)$: $(L\backslash L)Pt(SnCl_3)_2$



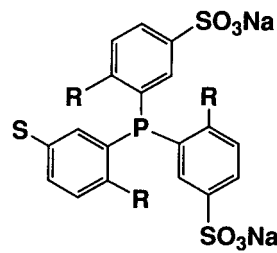
Katalysator mit $L\backslash L(3)$ bis $L\backslash L(6)$: $(L\backslash L)Rh(CO)H$

Verfahrenstechnische Varianten:

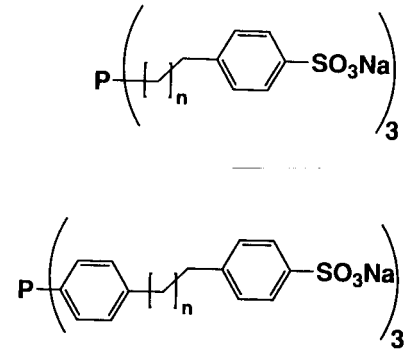
Das Problem der Abtrennung und Wiederverwertung des teuren Rhodium-Triphenylphosphan-Komplexes aus dem gebildeten Gemisch von n- / i-Butanal (aus Propen) gelingt durch eine effiziente [Zweiphasen-Katalyse \(Ruhrchemie / Rhone-Poulenc Verfahren\)](#). Hierbei werden wasserlösliche Rhodiumkomplexe mit dem Liganden [Triphenylphosphan-tris-sulfonat \(TPPTS\)](#) eingesetzt.



TPPTS: S=SO₃Na R=H



S = H, R = H
 S = SO₃Na, R = CH₃
 S = SO₃Na, R = OCH₃



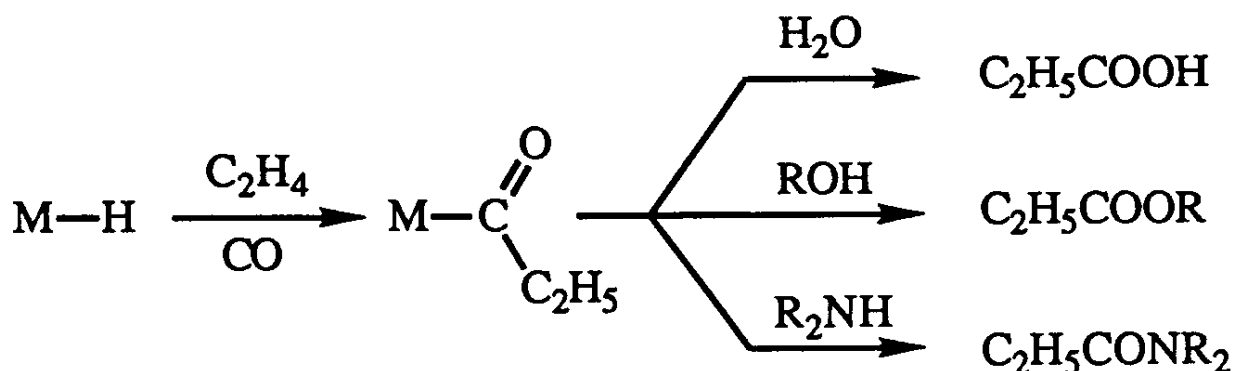
In einem nachgeschalteten Dekantierungstank trennt sich die wässrige Katalysatorphase von der organischen Aldehydphase. Neuere Entwicklungen: grenzflächenaktive Phosphane und axial-chirale, wasserlösliche Phosphane.

6.2 Protolytische Carbonylierung von Olefinen (BASF-Propionsäure-Prozess und Verwandte)

Olefin + CO + HX (X = OH, OR, OAc, NHAc)

→ Carbonsäurederivate

Prinzip am Beispiel von Ethen:

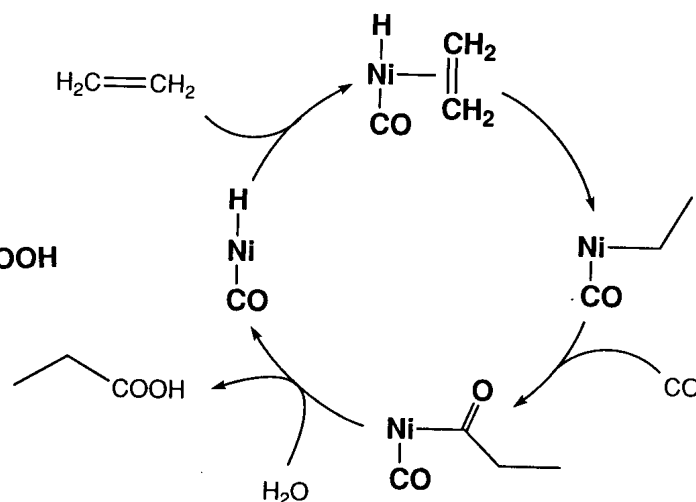
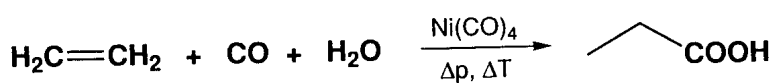


Vier prinzipiell unterschiedliche Mechanismen sind denkbar:

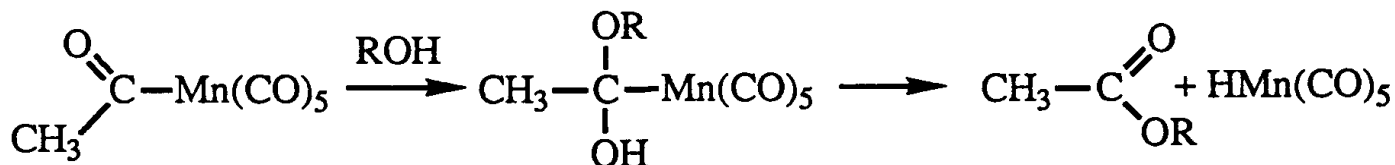
1. Zunächst Insertion des Olefins in M-H, dann Insertion von CO in die Alkyl-Metall-Bindung, schließlich **Addition von HX (z.B. HOR) an das Acyl-Intermediat** [M-C(O)R], gefolgt von einer β -H-Eliminierung;

- Beispiele:
- Cobalt-katalysierte Alkoxy-carbonylierung von Ethen zu Propansäureestern,
 - Nickel-katalysierte Hydroxycarbonylierung von Ethen zu Propionsäure

BASF-Propionsäure-Prozeß:
(schematisch ohne Coliganden)



Modellreaktion: Bildung des **Halbacetals** (tetraedr. Intermediates) studiert am stabileren Acyl-Mangankomplex



Der letzte Schritt ist formal eine β -H-Eliminierung, die aber schrittweise radikalisch über 17 / 7 VE Intermediate und nicht konzertiert erfolgt – warum?

2. CO Insertion in ein Edelmetall-Alkoxid-Intermediat, z.B. [Pd-OR] unter Bildung eines Methoxycarbonyl-Komplexes [Pd-C(O)-OR]. Danach erst folgt die Insertion des Olefins.

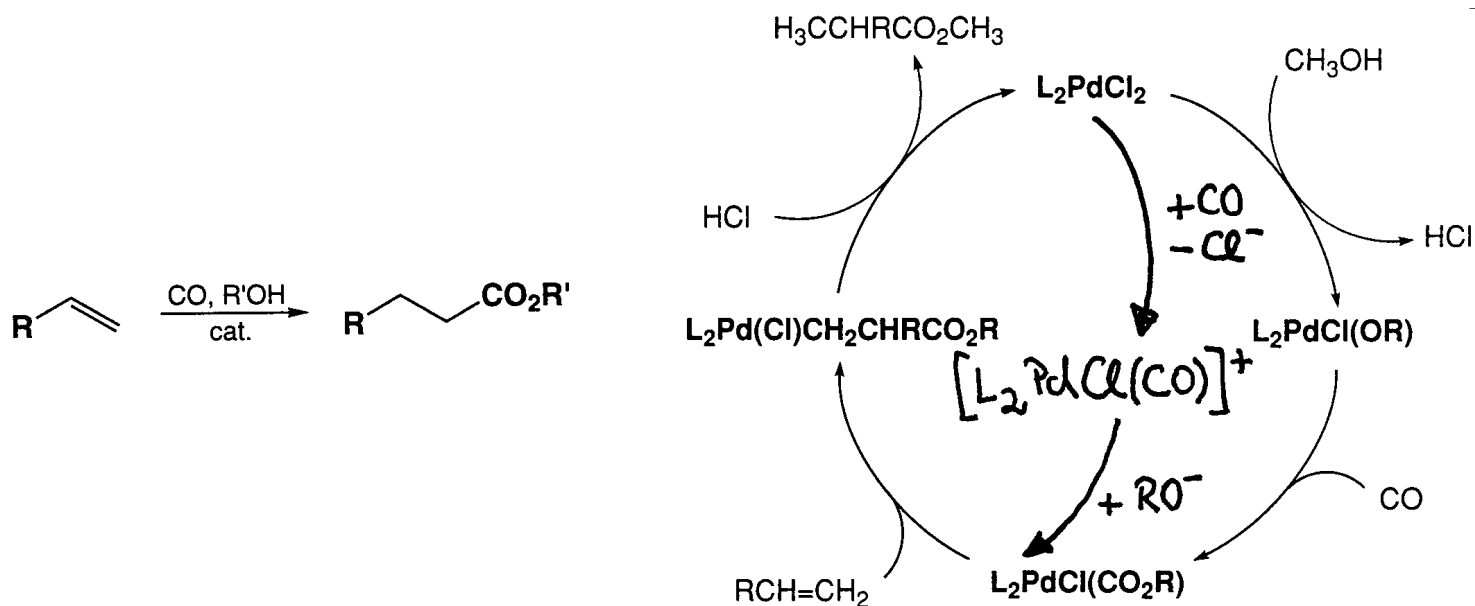
oder alternativ

3. Addition von H-OR an einen CO Liganden (Direktangriff von

OR⁻ am CO) unter Bildung eines **Hydroxycarbens**, z.B. Pd=C(OR)(OH) und dessen Deprotonierung zum Methoxycarbonyl-Komplex [Pd-C(O)-OR]. Danach erst folgt die Insertion des Olefins.

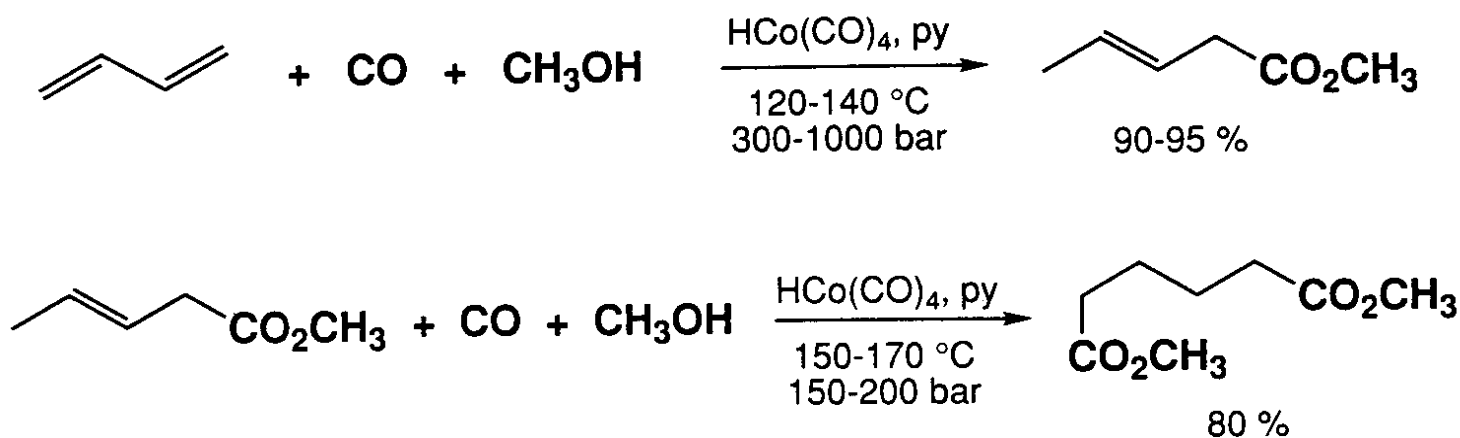
Beispiel:

Palladium-katalysierte Alkoxycarbonylierung von Propen zu Butansäureestern

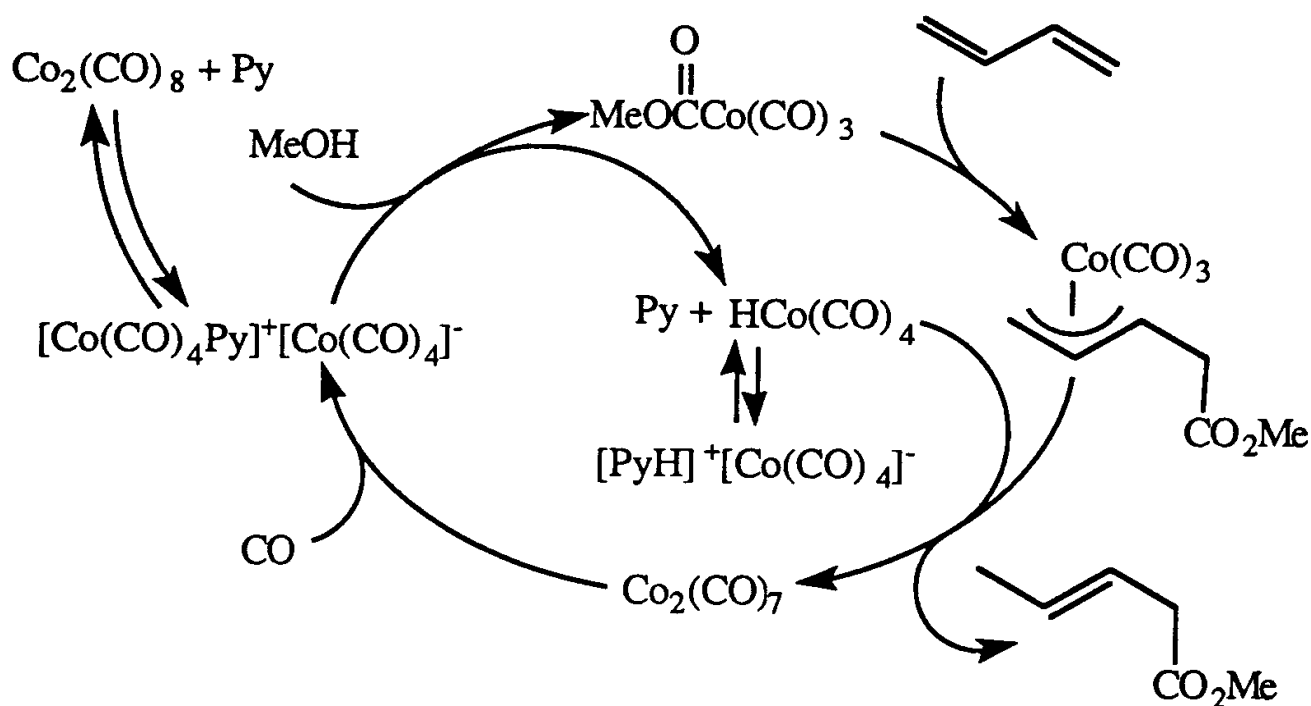


Beispiel:

Cobalt-katalysierte Methoxycarbonylierung von Butadien zu Adipinsäureestern (BASF-Verfahren)



Mechanismus:

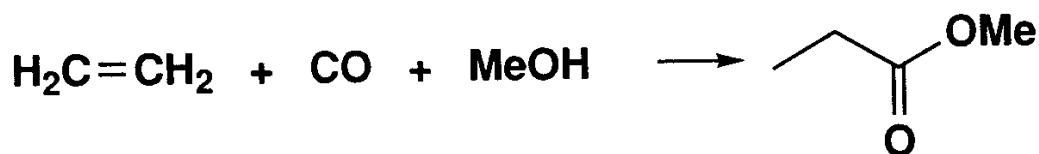


4. In Gegenwart von **HI oder LiI als Promotor** bildet sich in einem vorgelagerten Gleichgewicht aus einem Alkohol ein **Alkyljodid**, das **oxidativ addiert** wird. Es folgt eine CO Insertion zum Acylkomplex und dessen Protolyse mit HOH , ROH , RNH_2 zum Carbonsäurederivat. Alternativ wäre die reduktive Eliminierung des Carbonsäureiodids und dessen Protolyse diskutierbar (vgl. auch Monsanto-Essigsäure-Verfahren der Carbonylierung von Methanol in Gegenwart von Rhodiumiodid, Kap. 6.6).

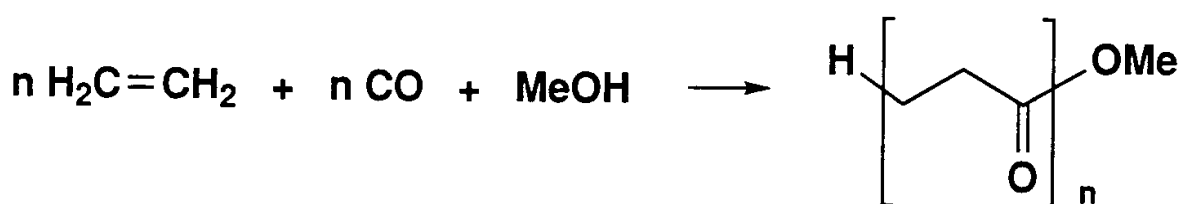
6.3 Polymerisierende Carbonylierung von Olefinen (CO-Olefin-Copolymerisation, Shell-Polyketon-Prozess)

Zufallsentdeckung eines modernen, **schlagfesten Polymers (Polyketon)** im Rahmen der Untersuchungen zur Methoxycarbonylierung von Ethen mit Katalysatoren vom Typ $[\text{L}_2\text{PdX}_2]$ ($\text{X} = \text{OTos}$, OTf , schwach-koord. Anion) zum Methylpropionat.

Mit $\text{trans-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdX}_2]$ ($\text{X} = \text{OTos}, \text{OTf}$)
 → Protolyt. Carbonylierung zu Methylpropionat:

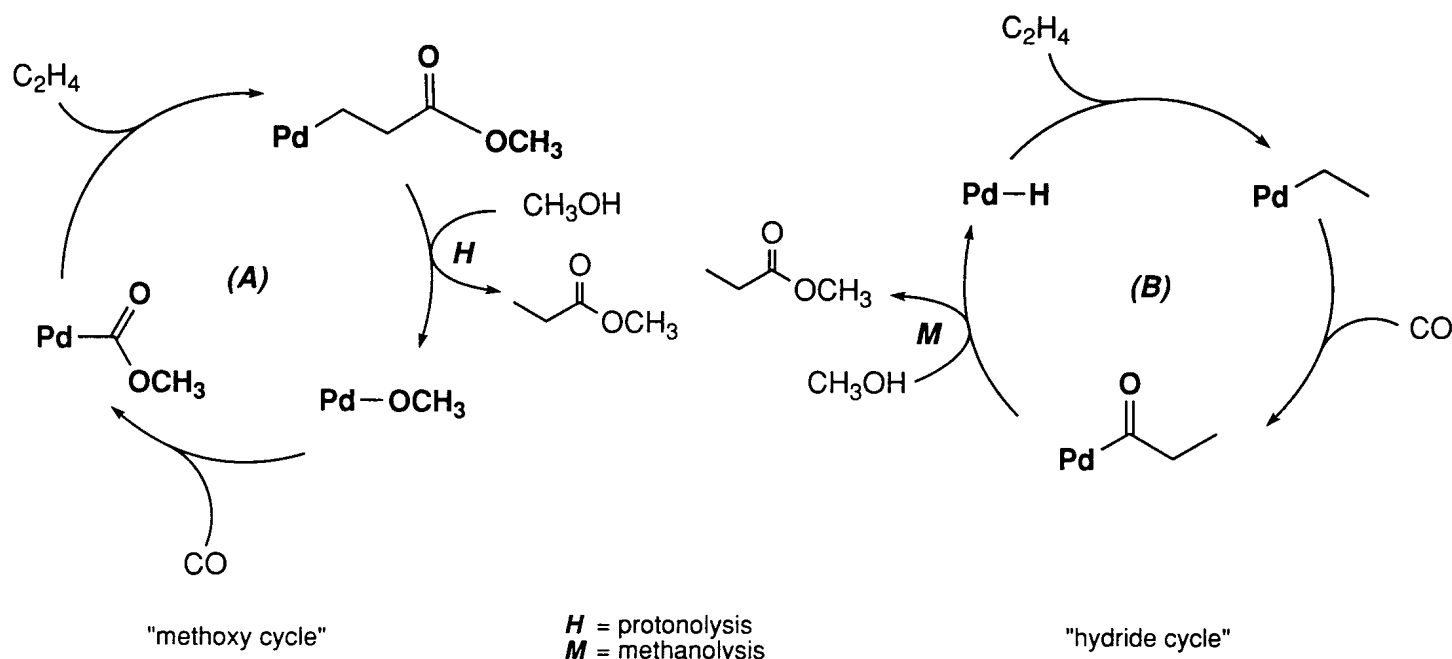


Mit $\text{cis-}[(\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3\text{-PPh}_2)\text{PdX}_2]$ ($\text{X} = \text{OTos}, \text{OTf}$)
 → Alternierende Copolymerisation von CO + Ethen:

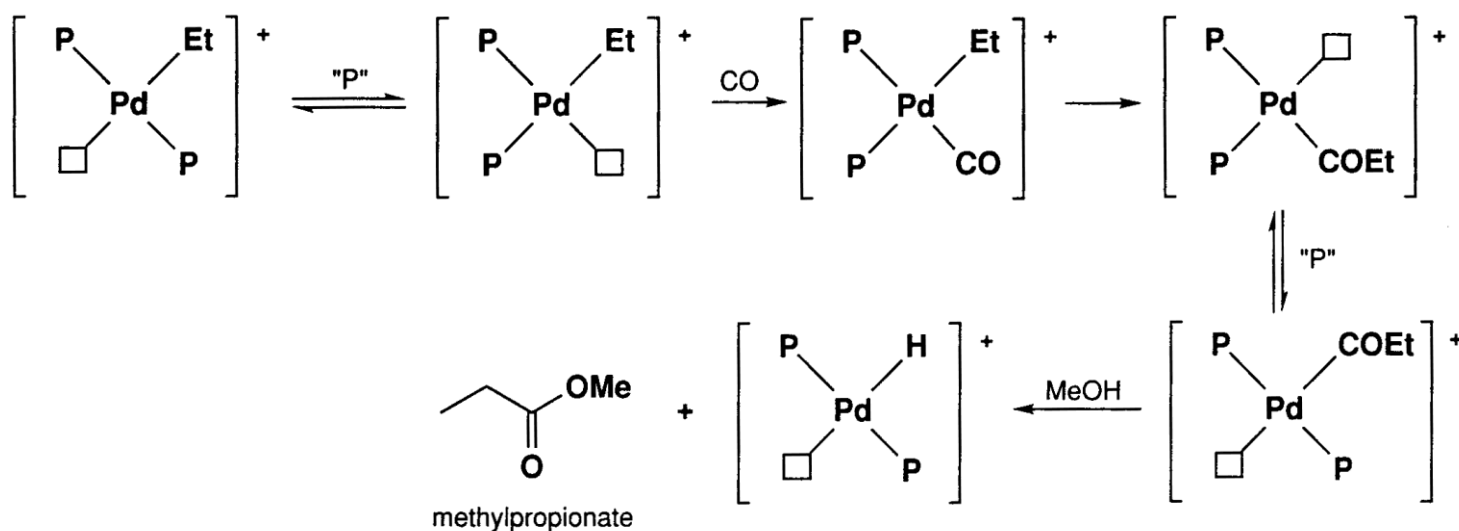


Zwei Insertionsmechanismen ausgehend von $[\text{L}_2\text{PdX}_2]$ bzw. $[\text{L}_2\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]^+$ werden diskutiert:

1. der Methoxy-Zyklus wird initiiert durch Protolyse einer Pd-X Bindung zu $[\text{Pd-OR}]$
2. der Hydrido-Zyklus wird initiiert durch die Hieber'sche Basenreaktion: $[\text{Pd-CO}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pd-H}] + \text{CO}_2$

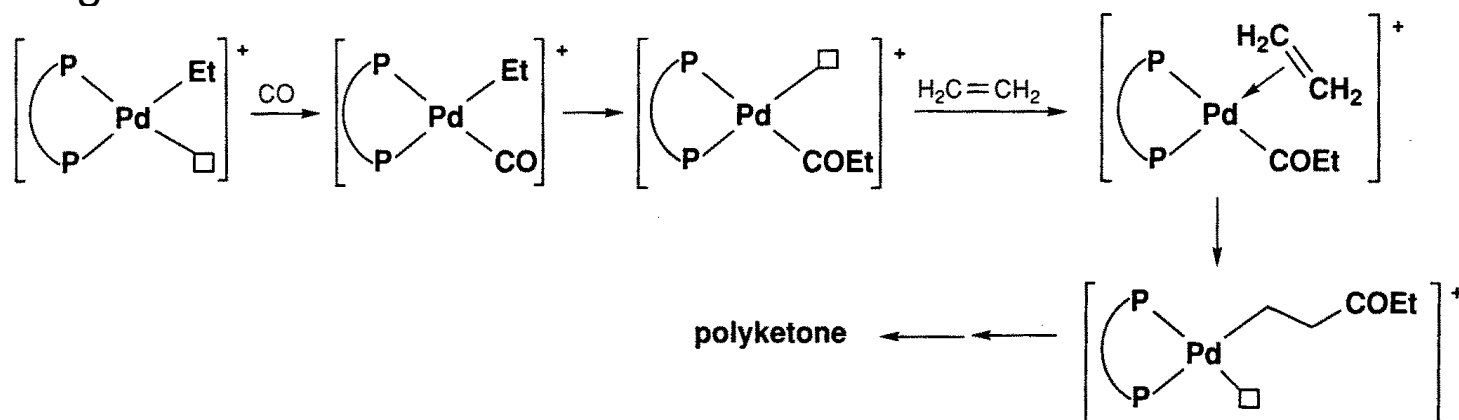


Da das cis/trans-Verhältnis bei monodentaten Triphenylphosphan-Komplexen weit auf der Seite des trans-Produktes liegt, eine CO-Insertion aber lediglich aus der cis-Position erfolgt, wird die Acylspecies in trans-Form "konserviert". → Sie unterliegt der Protolyse mit Methanol, ehe es zu einer weiteren Insertion von Ethen kommt (keine Bldg. von Polyketon):



Der Wechsel zum bidentaten Chelatphosphan Ph₂P-(CH₂)₃-PPh₂ (dppp) führt zu einer Propagation der Insertionen mit streng alternierenden CO und Ethen-Einheiten.

Der Grund: Lediglich "insertionsaktive" cis-Phosphankomplexe sind möglich.



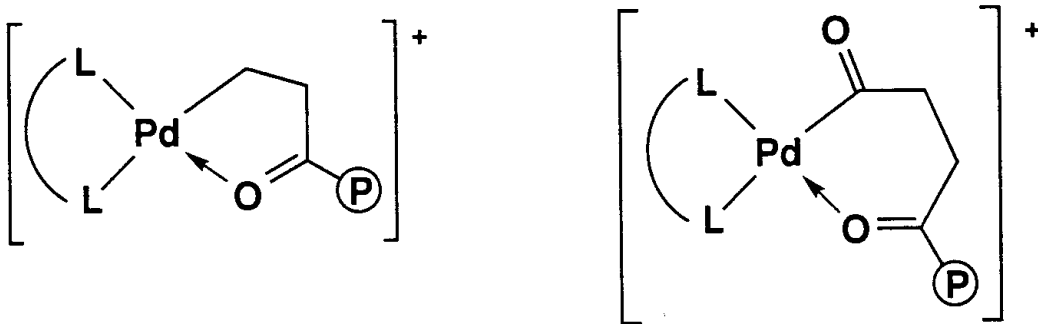
Initiation:

- In Anwesenheit von MeOH entstehen ausgehend vom Methoxycarbonyl [Pd-COOMe] Polyketone mit terminaler Esterfunktion.

- In Anwesenheit von H₂O entstehen initiiert durch die Insertionssequenz [Pd-H] → [Pd-Et] → [Pd-CO-Et] → [Pd-C₂H₄-CO-Et] Polyketone mit terminaler Ketofunktion.

Propagation: Streng alternierend, der Grund:

Die irreversible cis-Insertion von Ethen in die Acyl-Pd-Bindung liefert ein stabiles 5-Ring-Alkyl-Chelat, dessen Keton-Donorfunktionalität zwar durch CO, nicht aber durch Ethen verdrängt werden kann. Nach CO Insertion bildet sich ein weniger stabiles 6-Ring-Acyl-Chelat, das sowohl durch CO als auch durch Ethen in der Keton-Donorfunktionalität geöffnet werden kann. Da die doppelte CO Insertion thermodynamisch ungünstig und reversibel ist, gewinnt die irreversible Ethen Insertion unter Bildung eines neuen 5-Ring-Alkyl-Chelats.



Terminierung:

Protolyse auf der Stufe des Alkylkomplexes mit H₂O liefert terminales Keton + CO₂ + [Pd-H]

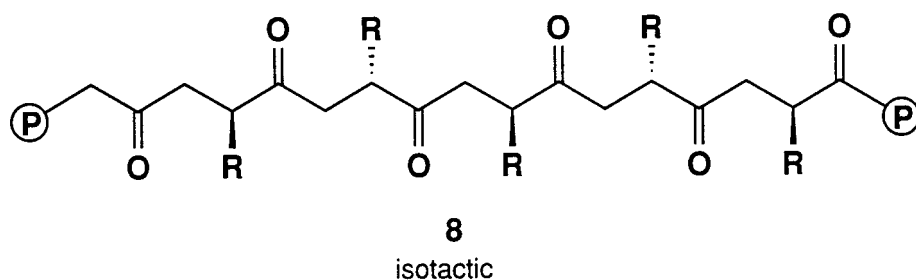
Protolyse auf der Stufe des Alkylkomplexes mit ROH liefert terminales Keton + [Pd-OR]

Protolyse auf der Stufe des Acylkomplexes mit ROH liefert terminalen Ester + [Pd-H]

d.h. die beiden Kettenenden der Polyketone können als α,ω -Ketoester, als α,ω -Diketone oder als α,ω -Diester vorliegen, wobei in Methanol als Lösungsmittel die α,ω -Ketoester überwiegen.

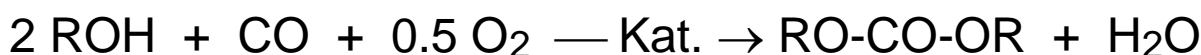
Stereoselektive Variante: Die Copolymerisation von Propen und CO kann regioselektiv (Kopf-Schwanz) und darüber hinaus

diastereoselektiv zu **isotaktischen oder syndiotaktischen Polyketonen** führen.



6.3 Oxidative Carbonylierung von Alkoholen und Aminen (Polycarbonate PC + Polyurthane PU)

Die **Oxidative Carbonylierung (kurz: Oxycarbonylierung)** von Alkoholen liefert Diorganocarbonate (Kohlensäurediester) nach folgender Redoxgleichung:



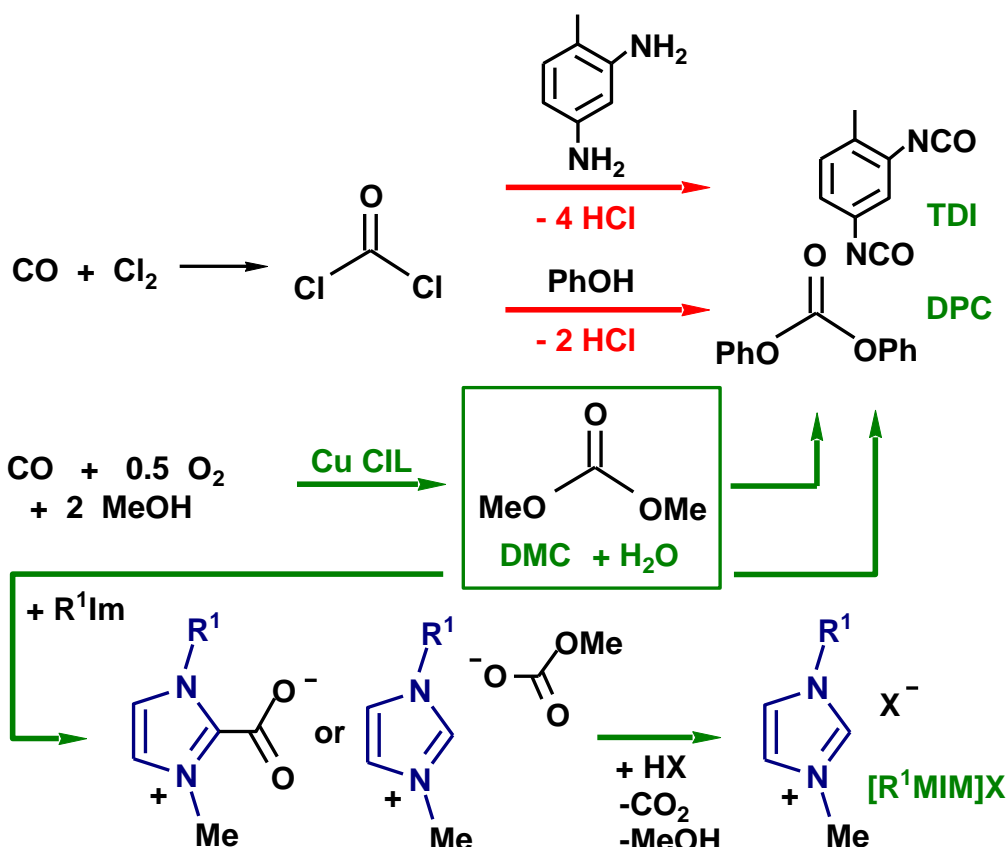
Bedeutung von **Dimethylcarbonat (DMC)**:

Phase-out Model:

- polyurethanes
- polycarbonates

Green Chemistry:

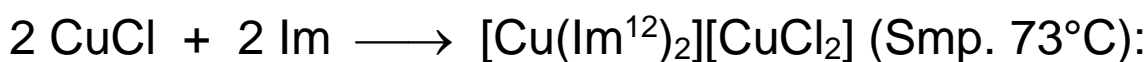
- halogen-free
IL synthesis *



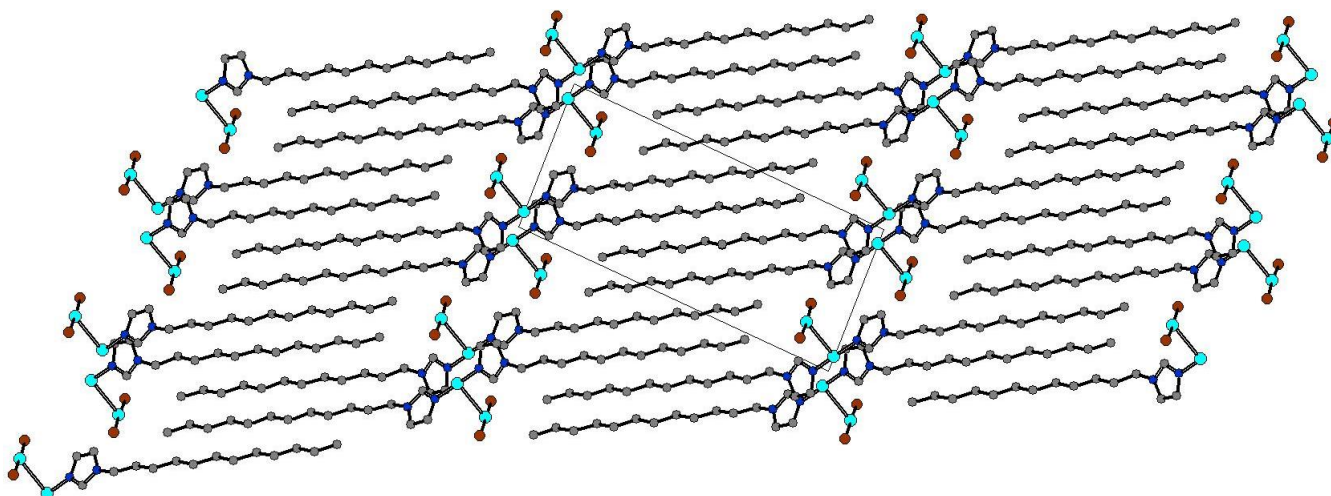
Dimethylcarbonat DMC ist ungiftiger Ersatzstoff für Phosgen in der Gewinnung von Diphenylcarbonat, die Basischemikalie für die Synthese von Polycarbonaten. Dimethylcarbonat ist ungiftiger Ersatzstoff für Dimethylsulfat als umweltfreundliches Methylierungsmittel (Industrielle Produktion von Ionic Liquids) und Dimethylcarbonat ist Lösungsmittel für Li-Ionenakkus.

Katalysatorsynthese und vermutlicher Mechanismus:

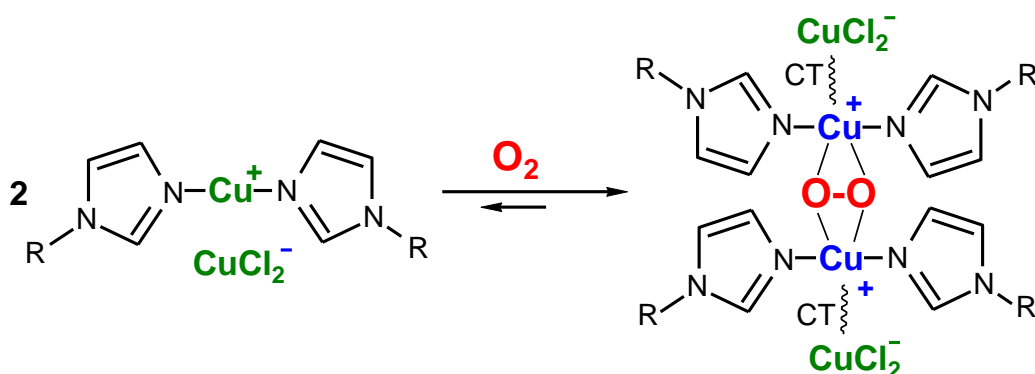
N-Dodecylimidazol (Im)-induzierte Dissoziation von CuX (X = Cl, Br) in Cupronium-Cuprat Salze / ILs:

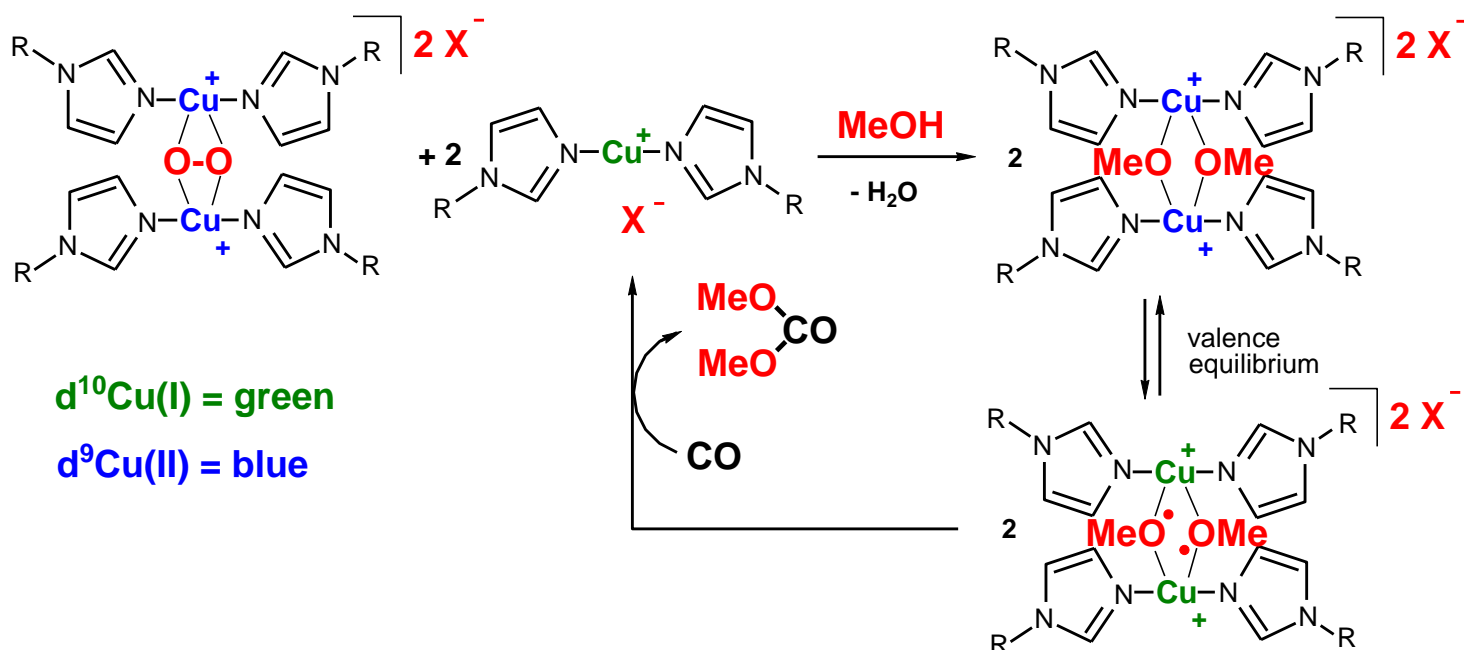


Lattice structure:



Anwendung dieser IL in der SILP Technologie (s.o.)



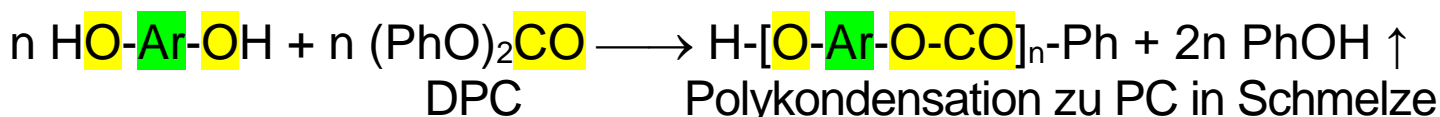
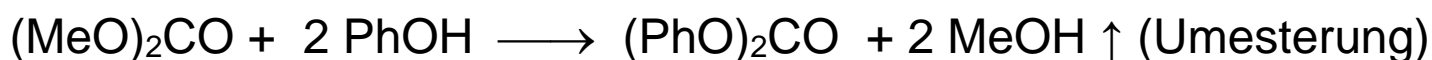


Schritte des Radikalmechanismus unter Beteiligung von Cu(I) und Cu(II):

- Oxidative Addition von O_2 an zwei Imidazol-Cu(I) Kationen führt zum Cu(II)-Peroxo-Komplex mit $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2)]$ Gerüst (wie im Cu-Histidin Enzym Hämocyanin).
- Weitere Reduktion des Peroxids mit 2 Cu(I) Äquivalenten führt zum Cu(II) oxo-Komplex der in MeOH zum Cu(II)-Methoxokomplex solvolysiert wird.
- Durch Anregung eines nichtbindenden Elektrons des freien O-Elektronenpaares eines anionischen OMe Ligandens in ein Cu-zentriertes leeres Orbital entsteht im Valenzgleichgewicht ein Cu(I)-gebundener OMe-Radikalligand.

Fazit: Cu(II)-Methoxokomplexe übertragen radikalisch und oxidativ zwei MeO-Radikale auf CO. Das erhaltene Cu(I) Intermediat reagiert wieder mit O_2 / MeOH zum Cu(II)-OMe Komplex + H_2O .

Bedeutung: Phosgenfreier Zugang zur wichtigen Polymerklasse der **Polycarbonate PC** (aus Arylen-diolen + Diphenylcarbonat DPC):



Die oxidative Carbonylierung (Oxycarbonylierung) von prim. Aminen in Alkoholen liefert Carbamate (Urethane):

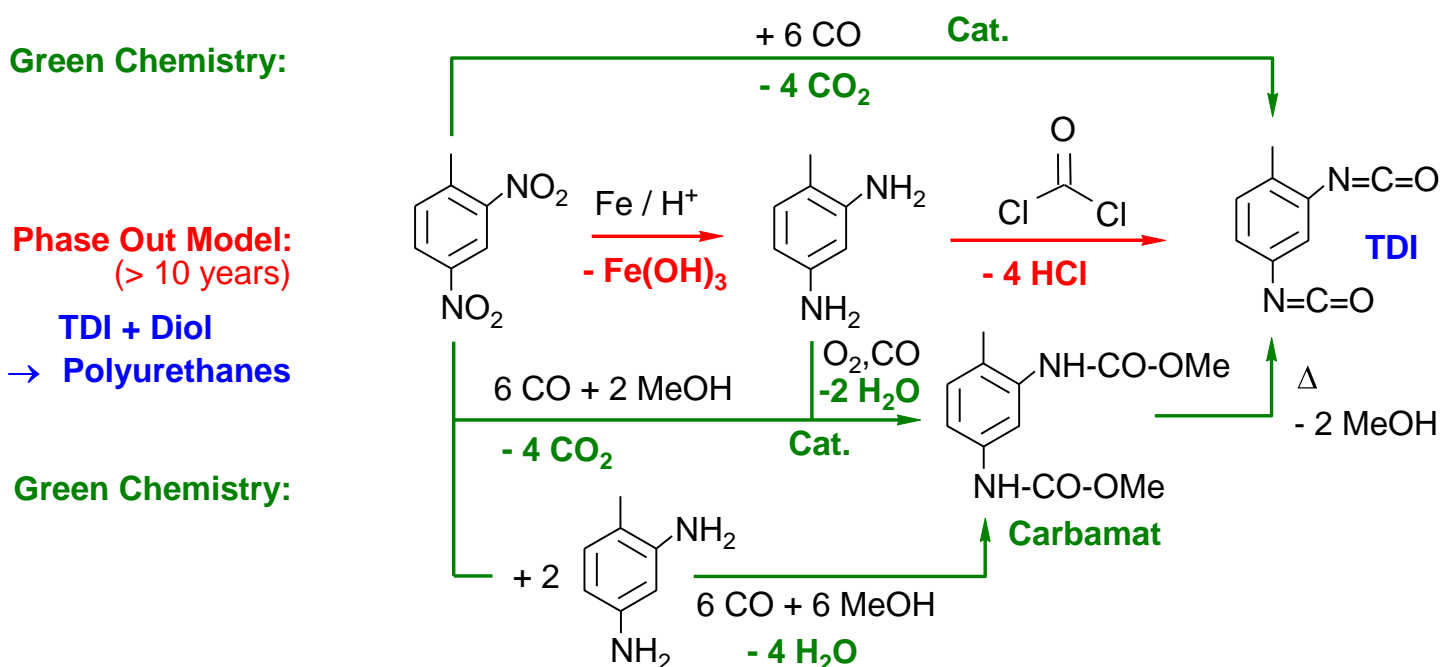


Bedeutung dieser Katalyse:

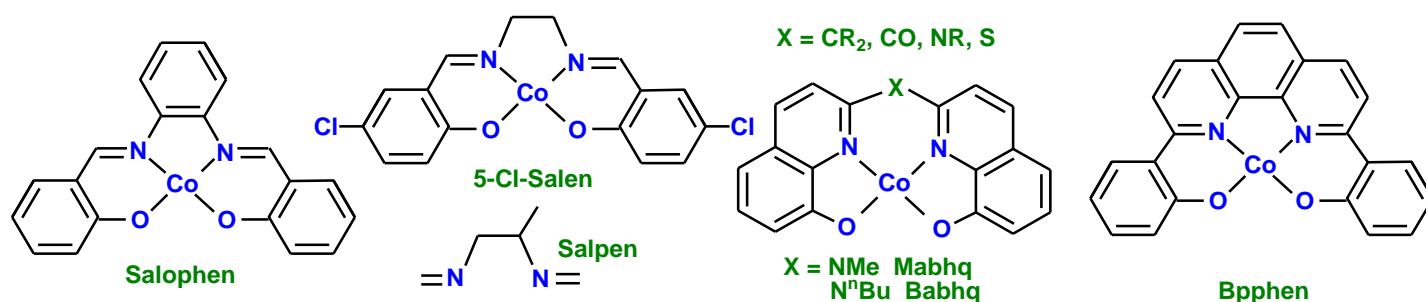
Urethane lassen sich zu Isocyanaten und ROH pyrolysieren.

Diisocyanate sind Basischemikalien für die Gewinnung von

Polyurethanen PU. Es geht um die Vermeidung der giftigen und Abfall-belasteten Phosgen-Route zum Toluidindiisocyanat TDI:



Als Katalysatoren dienen Pd-Phenanthrolin-Komplexe (hoch aktiv, aber teuer, s.u.) oder Komplexe vom Cobalt-Salen-Typ (aktiv, preisgünstig, nachhaltig) und anderen planar-kordinierenden $[N_2O_2]$ Chelatliganden:



Vorgeschlagener Mechanismus für die folgende Modellreaktion:

Produkt Carbamat und einen thermisch sehr instabilen Co(III)-Hydrido-Komplex liefert. (In Abwesenheit von Anilin liefert der gleiche Kat. Dimethylcarbonat auf ähnlichem Weg).

Die Co(III)-H Spezies zerfällt homolytisch in H-Radikale (Protonen und Elektronen), die alternativ zu Co(II) für die Reduktion des Peroxokomplexes eingesetzt werden können: Bildung von Wasser!

Option 2: O₂ + Anilin Aktivierung (rechter Ast, kin. bevorzugt)

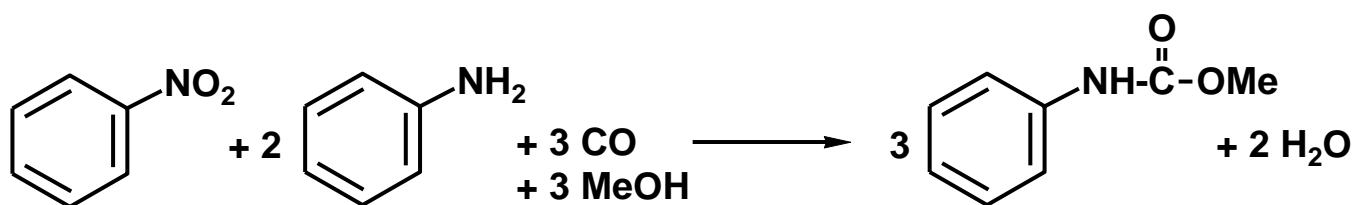
Spaltung der O-O Bindung im Peroxo-Komplex durch zwei H-Radikale liefert Co(III)-Hydroxo-Komplex gefolgt von Koordination von Anilin.

Der Anilin-Hydroxo-Komplex steht im protolytischen Gleichgewicht mit einem weniger stabilen Anilido-Aqua-Komplex, der jedoch durch irreversible Insertion von CO in die Co-N Bindung selektiv aus dem Gleichgewicht unter Bildung eines Carbamoyl-Komplexes (isoliert) abgefangen wird.

Aminolyse des letzteren mit Anilin liefert über ein tetraedrisches Intermediat Diphenylharnstoff (ein nachgewiesenes Zwischenprodukt und Nebenprodukt) alternativ liefert die Methanolyse das Carbamat. In beiden Fällen werden Protonen und Elektronen frei, die für die Reduktion des Peroxokomplexes (und finale Bildung von Wasser) verantwortlich sind.

6.4 Redox-Carbonylierung von aromatischen Aminen und Nitroverbindungen

Hierbei wird Sauerstoff als Oxidans für CO durch den Nitroaromaten ersetzt: weniger Nebenreaktion zu Polyanilin-Black. In der Gesamtbilanz handelt es sich um eine Komproportionierung von 2 Äq. Anilin mit 1 Äq. Nitroaromat, wobei CO als C1-Baustein dient:

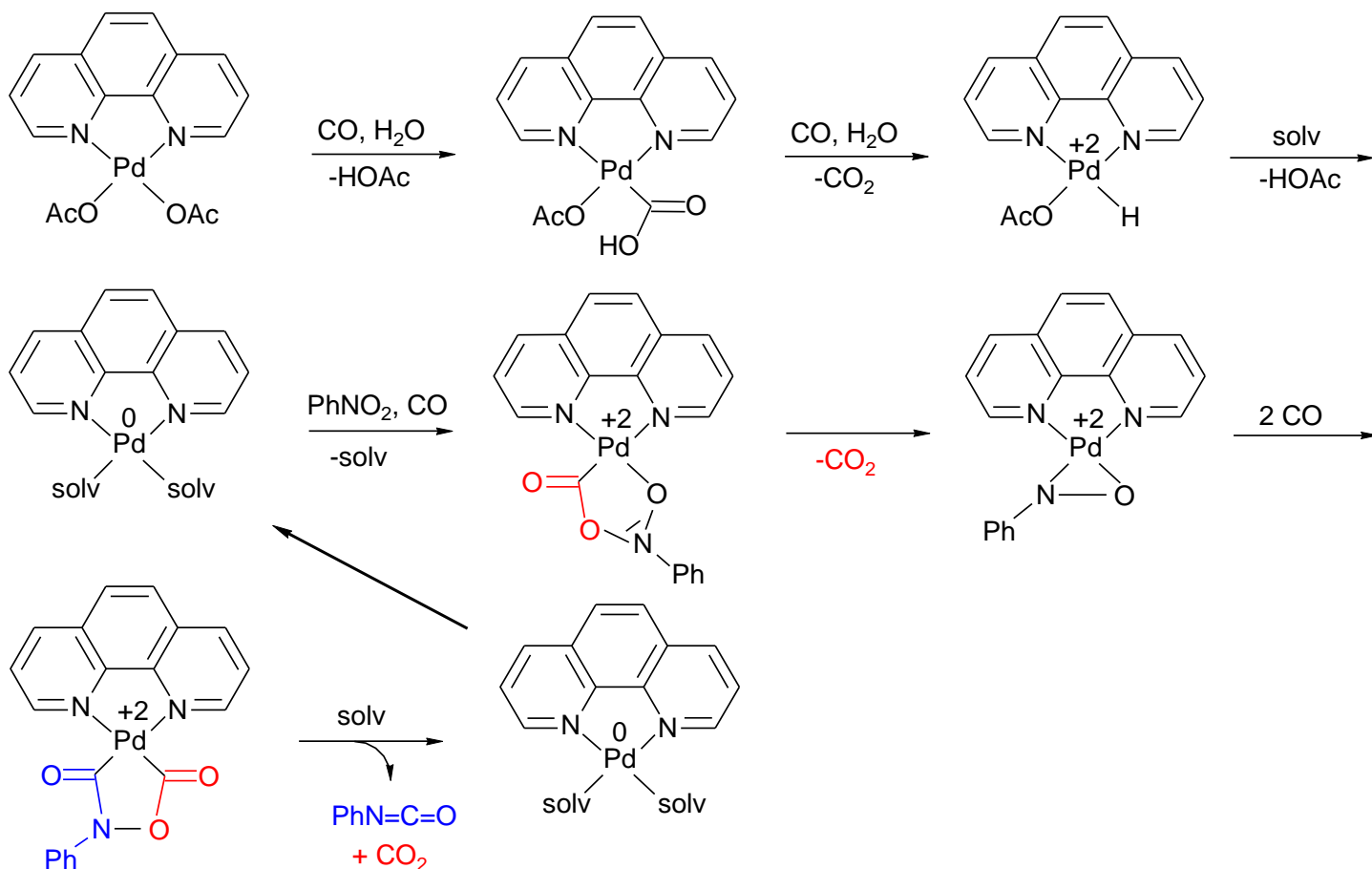
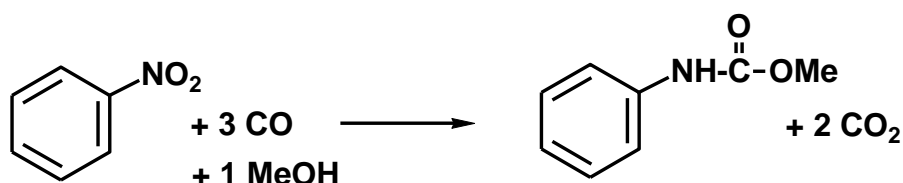
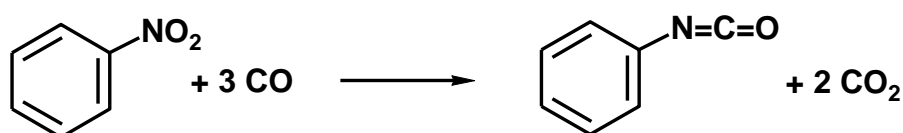


Mechanismen ähnlich zur Oxidativen Carbonylierung.

6.5 Reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten

Hierbei dient CO als Reduktionsmittel und C1-Baustein (CO₂ und nicht Wasser ist Nebenprodukt):

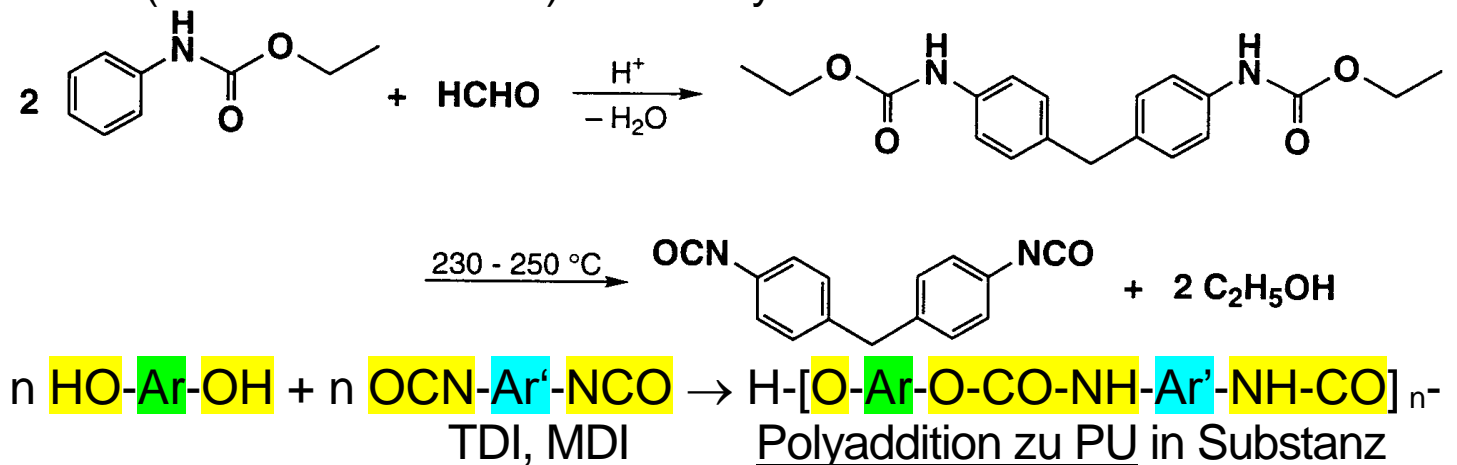
Modellreaktionen und vorgeschlagener Mechanismus:



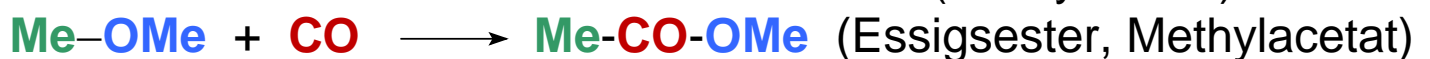
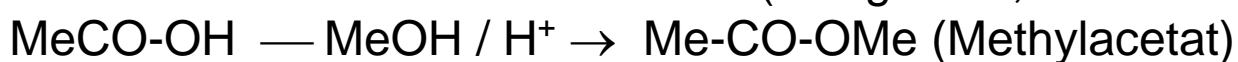
Kommentar zum Mechanismus:

- Pd(II) wird bei Anwesenheit von Wasserspuren durch CO auf dem Weg der Hieber'schen Basenreaktion reduziert zu Pd(0). Hierbei wird H-OAc reduktiv eliminiert und die reaktive Pd(0)-Spezies durch Solvens und insbesondere durch den π -aciden Phenanthrolin-Liganden stabilisiert (mit Aminen wie TMEDA würde Ausfällung von Palladium-Black beobachtet werden).
- Es folgt die 2-Elektronen-Reduktion des Nitroaromaten (N+3) durch Pd(0). In Gegenwart von CO bildet sich ein Palladazyclus, der CO₂ thermisch eliminiert, somit sind wir auf der Stufe eines side-on koordinierten, partiell reduzierten Nitrosoaryls (N+1).
- Doppelte CO Insertion in die Pd-N und Pd-O Bindung liefert einen neuen Palladazyklus (isoliert), der thermisch durch reduktive Eliminierung in CO₂ und Isocyanat zerfällt.

Zielmoleküle für die **Polyurethane PU** sind difunktionelle **Arylen-Diisocyanate** (z.B. TDI, MDI s.u.), die aber aus den Carbamaten durch (Kondensation und) Thermolyse erhalten werden können:



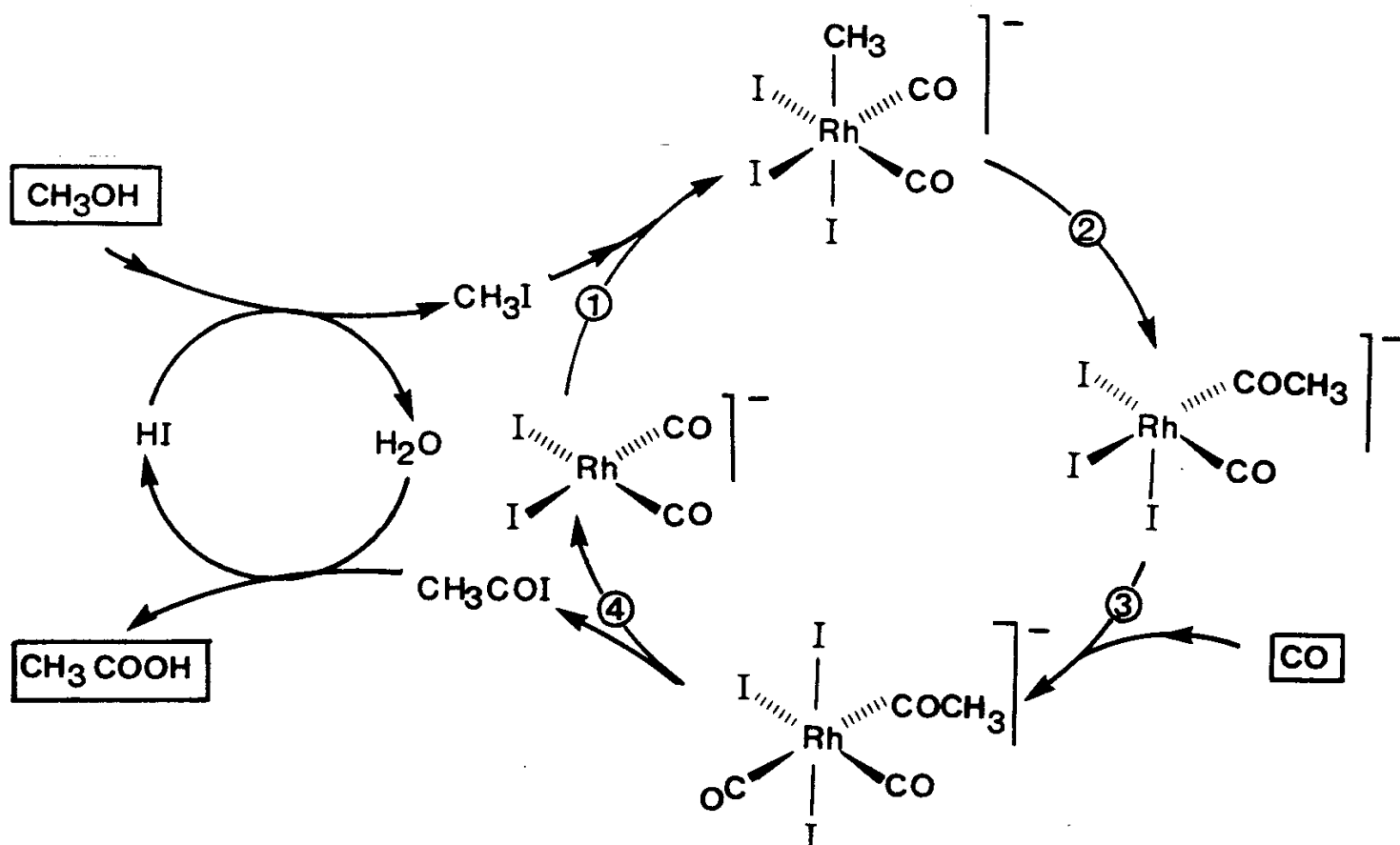
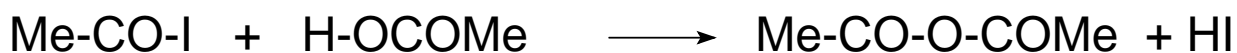
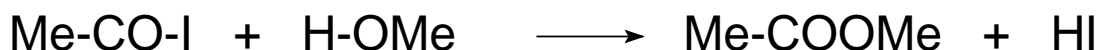
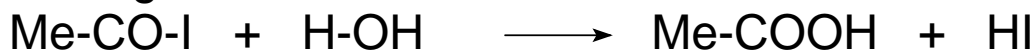
6.6 Carbonylierung von Alkoholen (Monsanto-Essigsäure-Prozess und Verwandte)



Kennzeichen der Katalyse:

In Gegenwart von HI oder MeI als Promotor lässt sich das Fischer-Tropsch-Produkt Methanol carbonylieren, wobei Rhodium(I / III) carbonyliodide als Homogenkatalysatoren dienen:

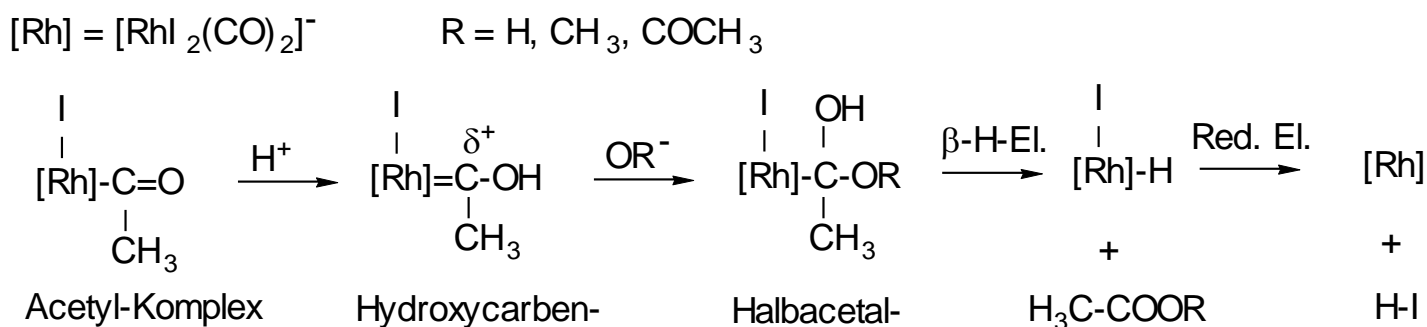
- In einem vorgelagerten, rein organischen Gleichgewicht aktiviert der Promotor HI die Bausteine Methanol, Dimethylether oder Methylacetat Me-OR (R = H, CH₃, COOMe) unter Bildung von Methyljodid, das oxidativ an Rh(I) addiert werden kann.
- Nach CO Insertion erhält man durch Reduktive Eliminierung Acetyliodid **Me-CO-I** als entscheidendes Intermediat, das dann mit protischen Reaktionspartnern **H-OH**, **H-OMe**, **H-O-COMe** zum Essigsäurederivat unter Rückbildung von HI als Promotor abreagiert.



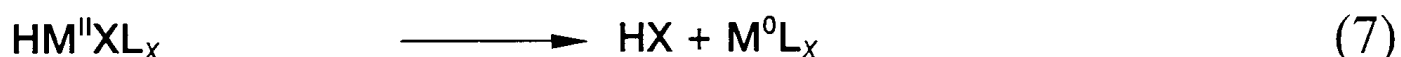
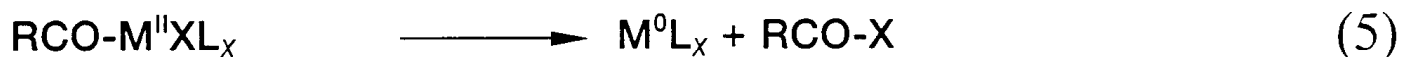
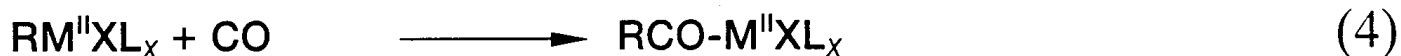
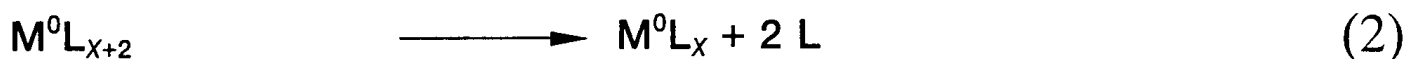
Kommentar zum Mechanismus:

Oxidative Addition von MeI an 16VE Rh(I) Komplex liefert einen 18VE Rh(III) Komplex. Wanderung der Methylgruppe (Migratory Insertion) aus der cis-Position auf das koordinierte CO liefert ein 16VE Acylkomplex, der zunächst CO aufnehmen muss, um dann nach reduktiver Eliminierung von Acetyliodid wieder den anionischen 16VE d^8 Rh(I) Startkomplex zu liefern.

Alternativ zur reduktiven Eliminierung des reaktiven Acetyliodids wird die Addition von HO-R (R = H, Me, COMe) an die Metall-Acyfunktion diskutiert:



6.7 Carbonylierung von Benzyl-X und Aryl-X Verbindungen in Gegenwart von Nu-H



Genereller Mechanismus (2) – (7) der protolytischen (Nu-H) Carbonyl-Insertion in C-X Bindungen (1)

Kommentar zu prinzipiellen Schritten:

- (1) HX in muss durch äquimolaren Mengen einer starken Base (K₃PO₄, KO^tBu, Cs₂CO₃ ...) etc. abgefangen werden.
- (2) Generierung einer koord. ungesättigten Pd(0) Spezies (auch Ni(0), Pt(0), Co(+1))
- (3) Oxidative Addition von R-X meist geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Trends entsprechend der R-X Bindungsenergien:

allyl > benzyl > phenyl = methyl > vinyl > propyl > ethyl

bei Aryl-X: C-I > C-OTf ≥ C-Br >> C-Cl

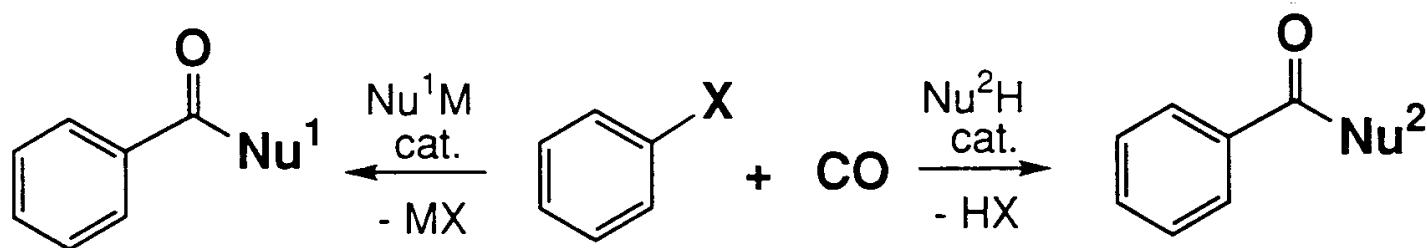
bei Allyl-, Benzyl-X: OCOCF₃ > OCO₂Et > OCOPh > OCOMe
trifluoracetat > carbonat > benzoat > acetat
- (4) Meist einfache (selten zweifache) CO Insertion zum Acylkomplex.
- (5) Reduktive Eliminierung von RCO-X, das mit Nu-H zu HX + RCO-Nu reagiert.
- (6) Alternativ: Hydrolytische Spaltung der Acylspecies mit Nu-H unter Bildung eines [X-Pd-H]-Komplexes, der
- (7) in Gegenwart von Base reaktiv H-X eliminiert.

Anwendungsvarianten:

Hydroxy-carbonylierung Nu-H = HO-H	zur Carbonsäuren
Alkoxy-carbonylierung Nu-H = RO-H	zu Carbonsäureestern
Amido-carbonylierung Nu-H = RCONH-H	zu Carbonsäureamiden

Industrielle Anwendungen:

Carbonylierung von Halogenaromaten
(wertsteigernde Feinchemikalien-Synthese):

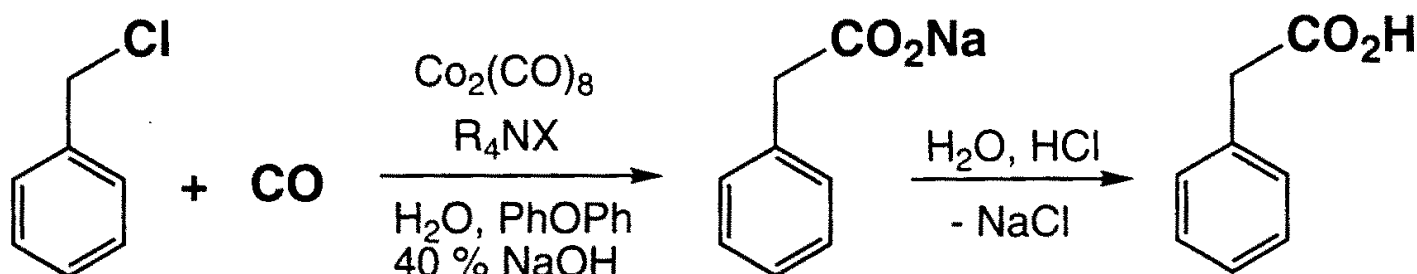


cat. = Pd, Co, Ni

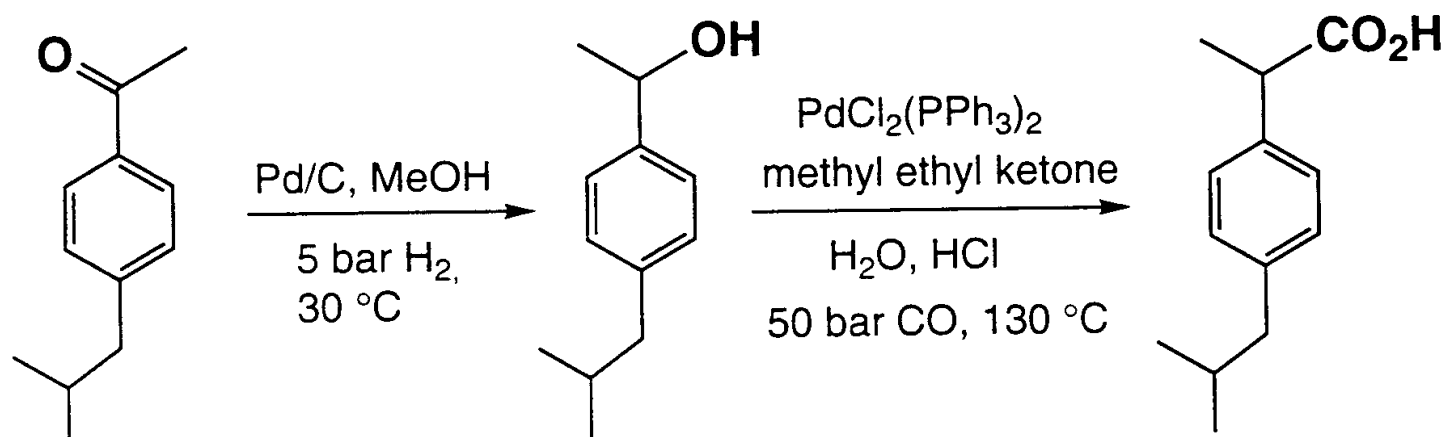
X = I, Br, Cl, N₂X, OSO₂R M = SnR₃, SiR₃, BR₂

Nu¹ = H, alkyl, aryl, CN; Nu² = OH, OR, NR₂, F, Cl

Phenyllessigsäure (→ Duftstoffe, Pestizide) aus Benzylchlorid:
Zweiphasensystem: PhOPh / 40% NaOH / kationisches Tensid
[Benyl-NMe₂-C₁₂H₂₅]⁺



Profene (Arylpropionsäuren) → entzündungshemmende Phamaka,
2.5 Mrd. Markt) über in situ gebildete 1-Methyl-benzylchloride

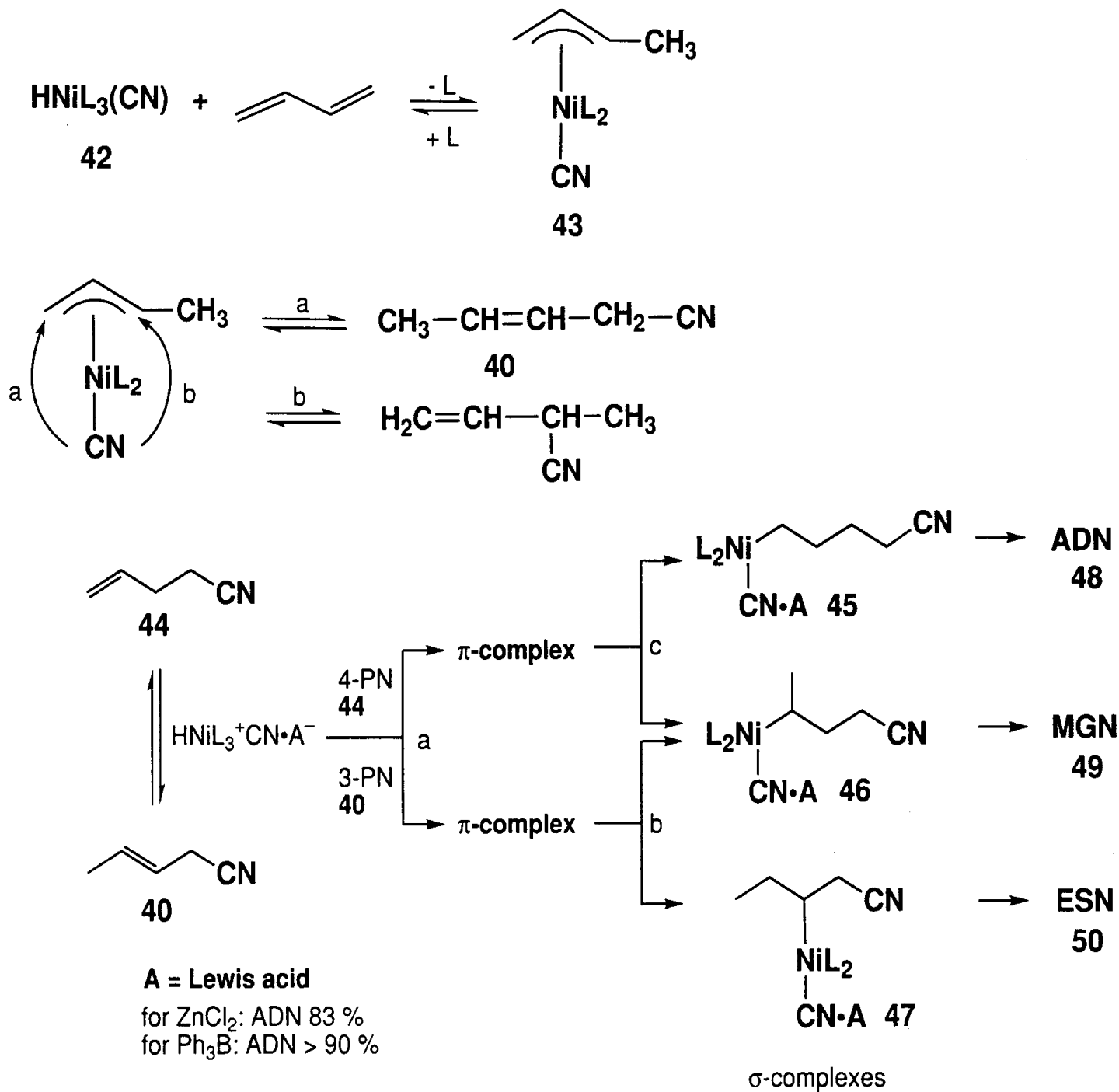


7. HX-Addition an Olefine

7.1 Hydrocyanierung (Synthese von Polyamiden)

Olefin + HCN \longrightarrow Alkyl-Nitril

technisch wichtiger: Adipinsäuredinitril (Adiponitril ADN)
aus Butadien + HCN (DuPont-Prozess):



Scheme 2. Hydrocyanation of pentene nitriles 3-PN (40) and 4-PN (44).

Schritte der Katalyse:

2. Allyl-Insertionsmechanismus: C-C-Knüpfung über Allyl-Zwischenstufen über reduktive Eliminierung zu Penten-nitrilen 2-PN, 3-PN, 4-PN Olefin-Isomerisierung von 3-PN zum terminalen 4-PN
3. Olefin-Isomerisierung von 3-PN zum terminalen 4-PN
4. Erneute Insertion des reaktiveren, terminalen Olefins 4-PN in die Ni-C-Bindung eines Lewis-Säure (A) aktivierten Ni-CN-A Komplexes (für A = R₃Sn⁺, BPh₃: "Heteroisonitril")

Interessant:

Elektronenreichere Ni(0)-Phosphan-Komplexe addieren HCN oxidativ zwar rascher, doch es folgt eine Desaktivierungsreaktion:

$$\text{H-NiL}_3\text{CN} + \text{HCN} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{L} + \text{L}_2\text{Ni}(\text{CN})_2$$

Industrielle Bedeutung der Butadien-Hydrocyanierung:

ADN-Hydrierung → 1,6-Hexamethyldiamin

ADN-Hydrolyse → Adipinsäure + NH₃

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \longrightarrow \text{Polyamid Nylon 6,6}$
 Polykondensation zu $-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH-CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO]}_n-$

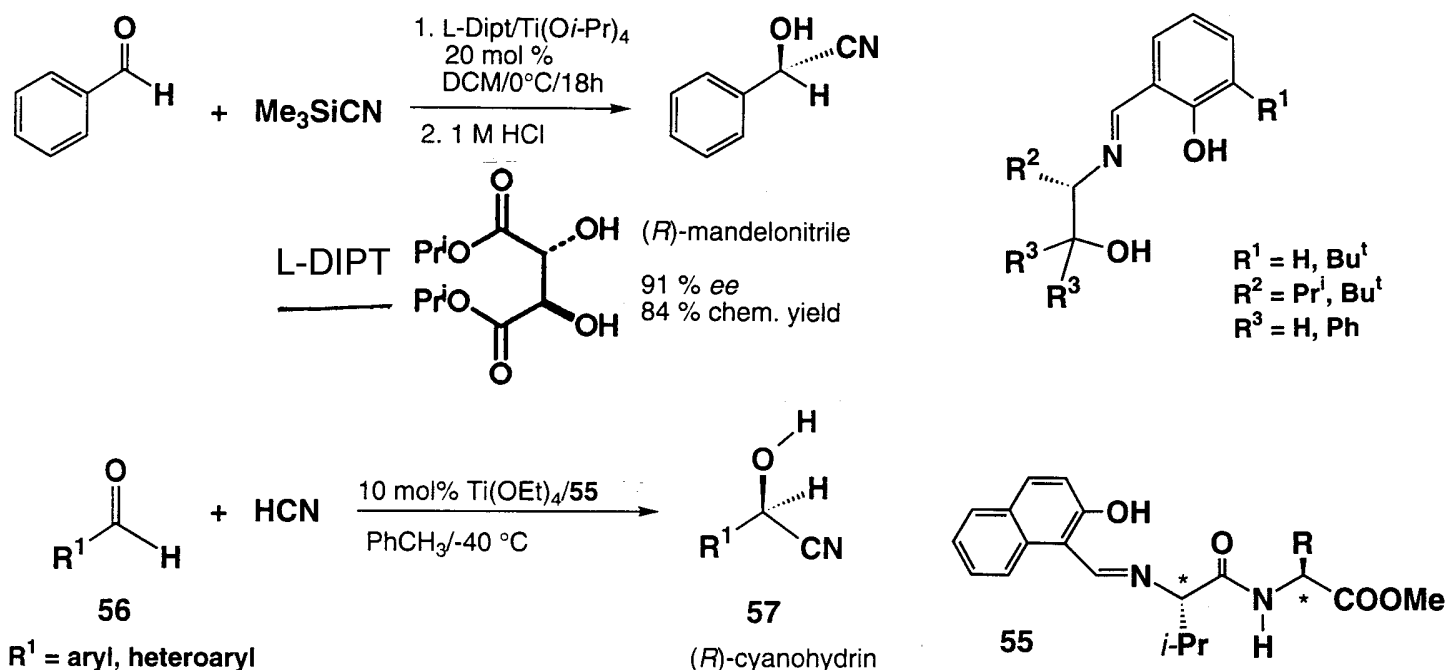
Hydrocyanierung prochiraler Ketone und Aldehyde an chiralen Lewis-Säuren:

TMS-CN als Synthon für HCN

Weinsäureester L-DIPT oder chirale Schiffbasen-Liganden

Probleme:

Hohe Katalysatorkonzentration von z.T. 10mol% (TON < 10), Katalysator i.d.R. nicht recyclebar.



7.2 Hydrosilylierung (Silizium-basierte Polymere)

R₃Si-H Addition (statt H-H) an Olefine, katalysiert durch d⁸-Pt(II) und d¹⁰-Pt(0)-Komplexe, die gewöhnlich aus H₂PtCl₆, also Pt(IV)-Vorstufen, in Gegenwart von Reduktionsmitteln (Phosphanen, *i*-Propanol) gewonnen werden.

Prinzip der Katalyse:

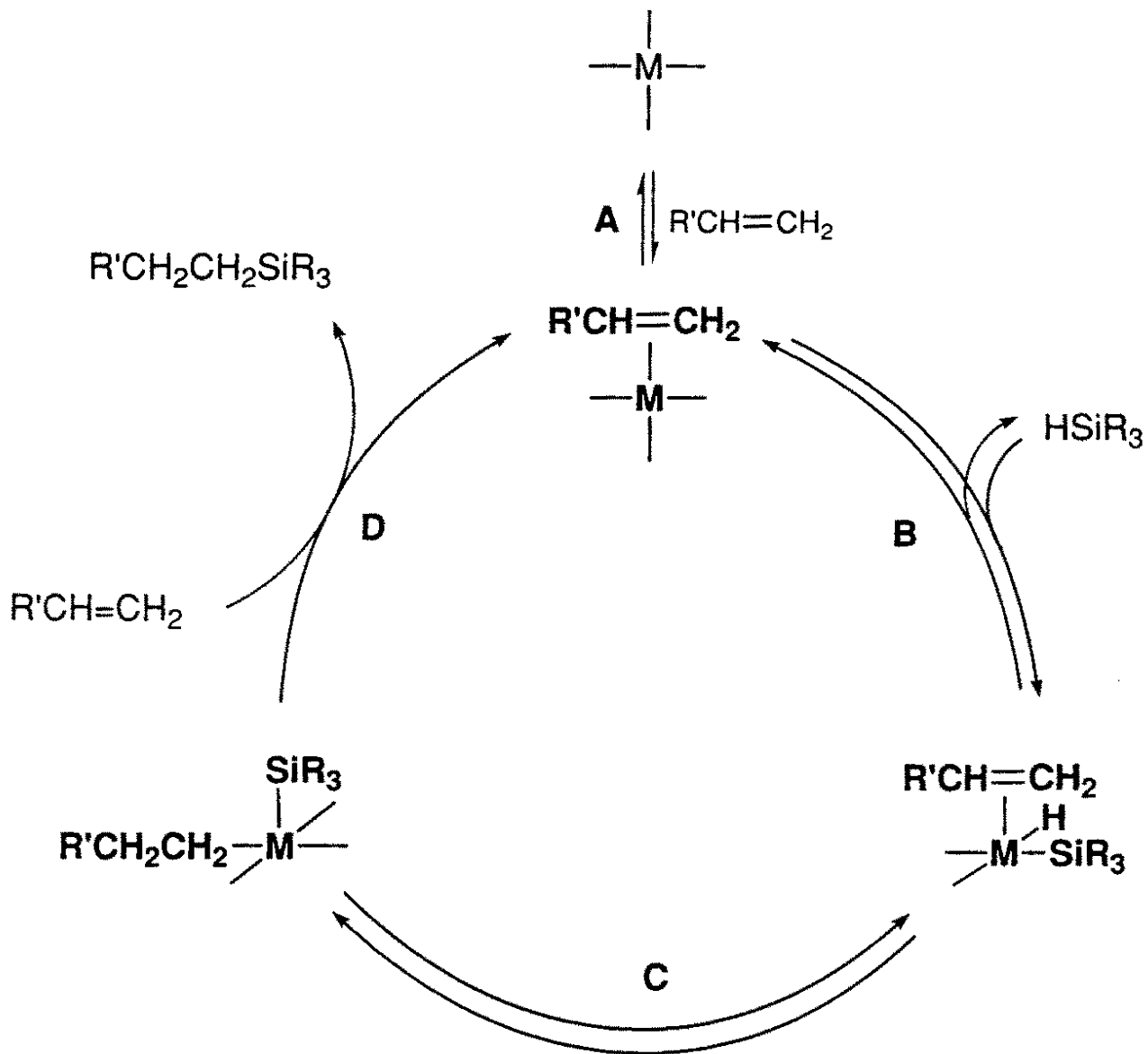
A Ein 14 VE-Komplex des Pt(0), gebildet aus einer quadratisch-planaren 16 VE-Pt(II)-Vorstufe addiert Olefin.

B Es folgt die Oxidative Addition der Si-H Bindung zum 18 VE-Pt(II)-Komplex (A und B können auch in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden).

C Es folgt ein Hydrometallierungsschritt (1,2-H-Shift auf Olefin, Olefin-Insertion in M-H).

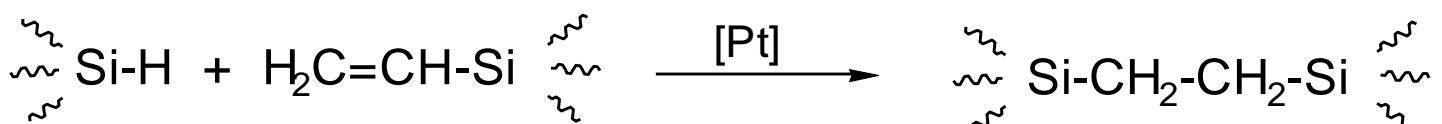
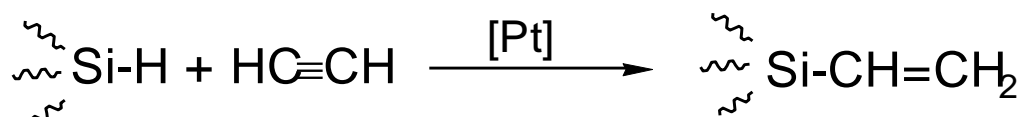
D Reduktive Eliminierung aus dem Alkyl-Silyl-Komplex in Gegenwart von Olefin.

Bei der Hydrosilylierung von C=N und C=O Bindungen wird eine 1,2-Wanderung der Silylgruppe auf das Heteroatom diskutiert.

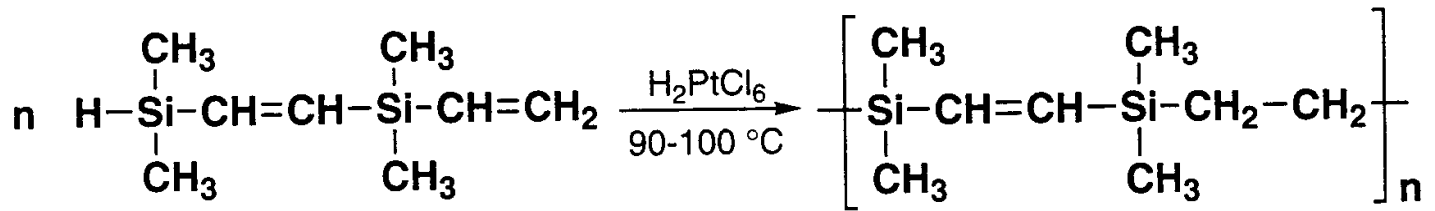


Anwendungen bei der Gewinnung von **Silikon-Elastomeren**, **Carbosilan-Polymeren** und Dendrimern:

z.B. Addition von Si-H-funktionellem Silan / Siloxan an Vinylsilan / Vinylsiloxan, gewonnen über $Si + MeCl + Vinyl-Cl / HCl \longrightarrow Cl_3Si-H + Cl_3SiMe + Cl_2SiMe_2$ (Hauptkomponente) $\xrightarrow{H_2O}$ Hydrolyse, Polykondensation gefolgt von Hydrosilylierung
Vernetzung H-funktionaler Polysiloxanöle zu Elastomeren

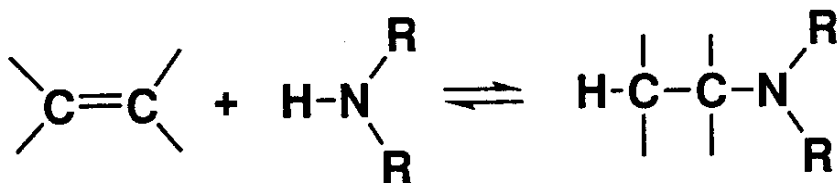


z.B. Gewinnung von Carbosilan-Polymeren:



Carbosilan-Polymere lassen sich zu **spinbaren Silicium-carbid (SiC) Keramikfasern** thermolytisch zersetzen → Im Verbund derartiger Keramikfasern mit organischen Polymeren wie PU lassen sich hochfeste, leichte **Verbundwerkstoffe** für Autokarosserien, Flügel von Windenergieanlagen und Flugzeugen (Airbus) herstellen.

7.3 Hydroaminierung



Die Addition einer N-H-Bindung an Ethylen ist ein exergonischer Prozess. Er ist kinetisch inhibiert, da keine Synchronaddition möglich ist. Das Gleichgewicht liegt aufgrund des hohen negativen Entropieterms bei hohen Temperaturen auf der Seite der Edukte: → ein industriell interessanter Fall für die Katalyse

Table 1. Thermodynamic data for the hydroamination of ethylene [2].

Reaction	$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$ (J/mol · K)
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{EtNH}_2$	-14.7	-52.7	-127.3
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{EtNH}_2 \rightleftharpoons \text{Et}_2\text{NH}$	-33.4	-78.7	-152.2
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Et}_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{Et}_3\text{N}$	-30.0	-79.5	-166.3

Prinzip der Katalyse:

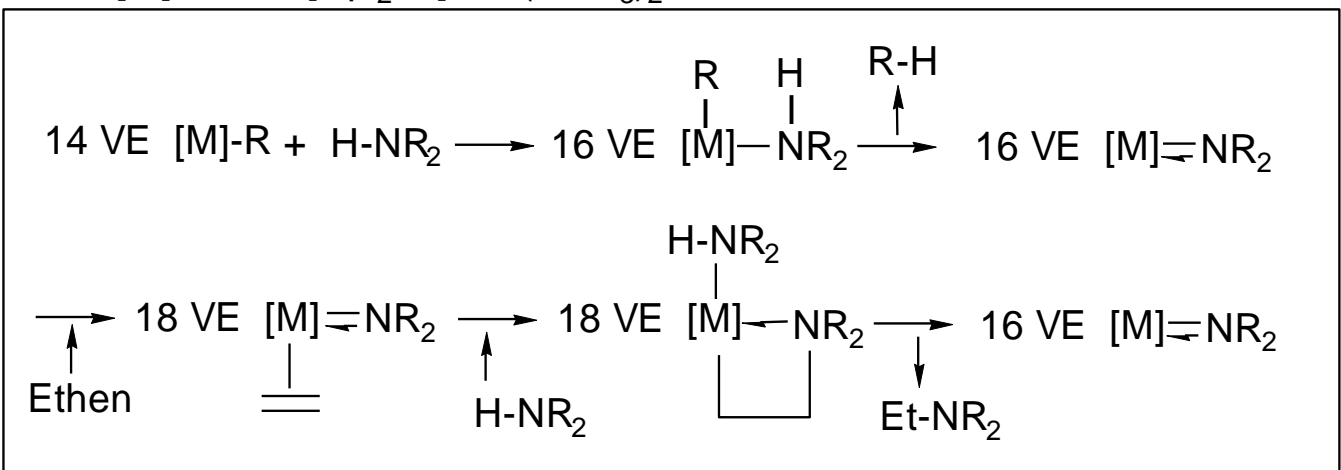
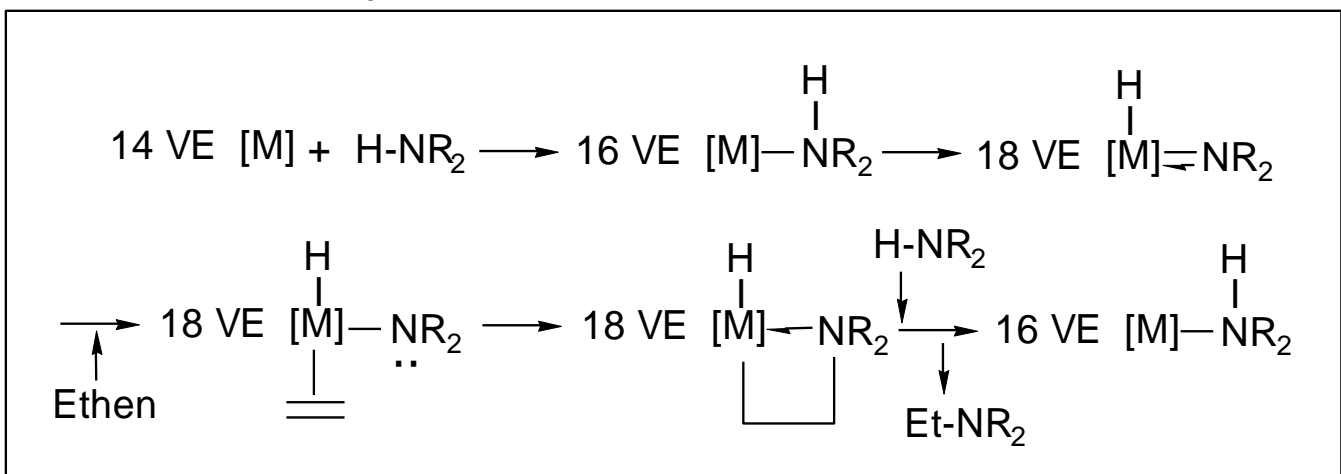
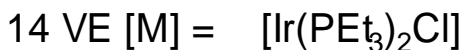
Ein Olefin insertiert in eine Metall-Stickstoff-Bindung eines Metall-amido-Komplexes.

Fall 1:

Das Metallamid kann durch Oxidative Addition an ein 14 VE-Edelmetall-Komplexfragment gebildet werden. Nach Olefin-Insertion unterliegt der Hydridoalkyl-Komplex in Gegenwart des NH-funktionellen Amins einer reductiven Eliminierung.

Fall 2:

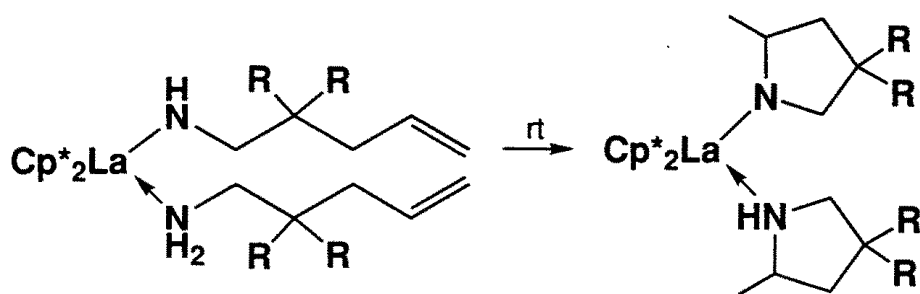
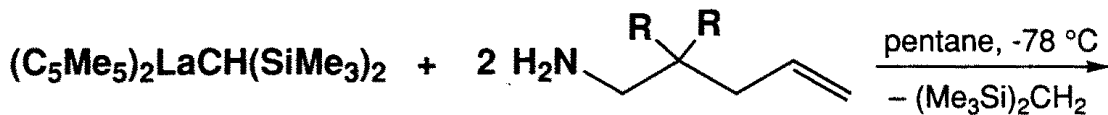
Das Metallamid kann durch Protolyse an ein 14 VE-Lanthanid-Alkylkomplex (od. Ln-amid oder Alkalimetallamid, z.B. LiNEt₂) gebildet werden. Nach Olefin-Insertion unterliegt der gebildete Alkylkomplex (Metallalkyl) in Gegenwart des NH-funktionellen Amins einer Protolyse.



Wegen des ungünstigen Entropieterms sind intramolekulare Varianten gegenüber intermolekularen Varianten der HA stark

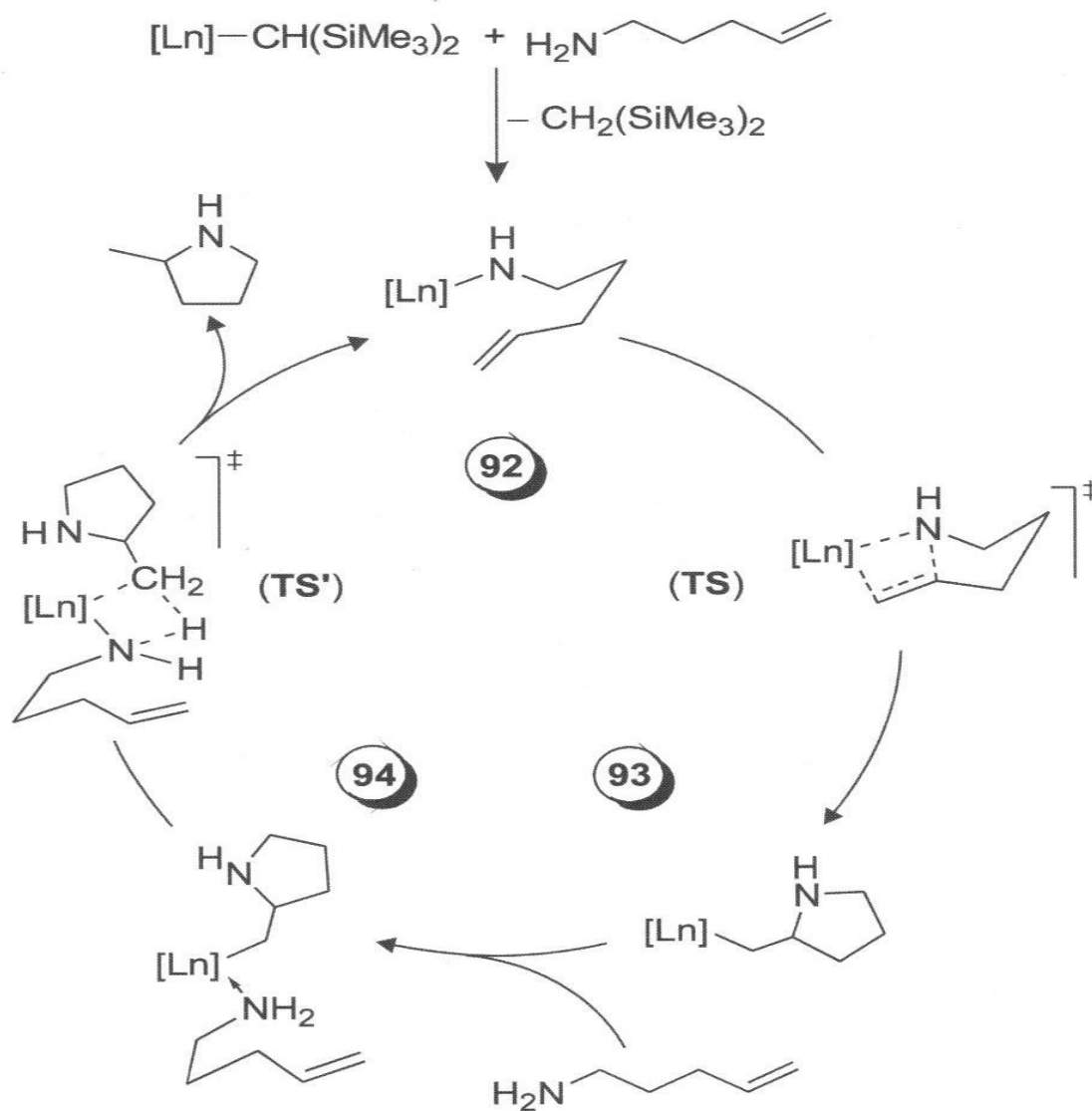
begünstigt, und bei intramolekularen Varianten sind wiederum diejenigen besonders begünstigt, die über einen 5 / 7-Ring-Übergangszustand mit zur Aminogruppe β -ständigen Resten $R = \text{Me}, \text{Ph}$ eines 1-Amino-pentens ablaufen:

Modellreaktion und daraus abgeleiteter Katalysezyklus nach Marks:



$R = \text{CH}_3, \text{H}$

yield: 40-50 % from
1:1 ratio of reactants



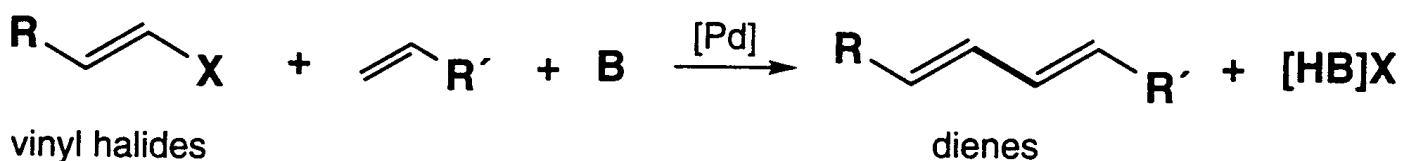
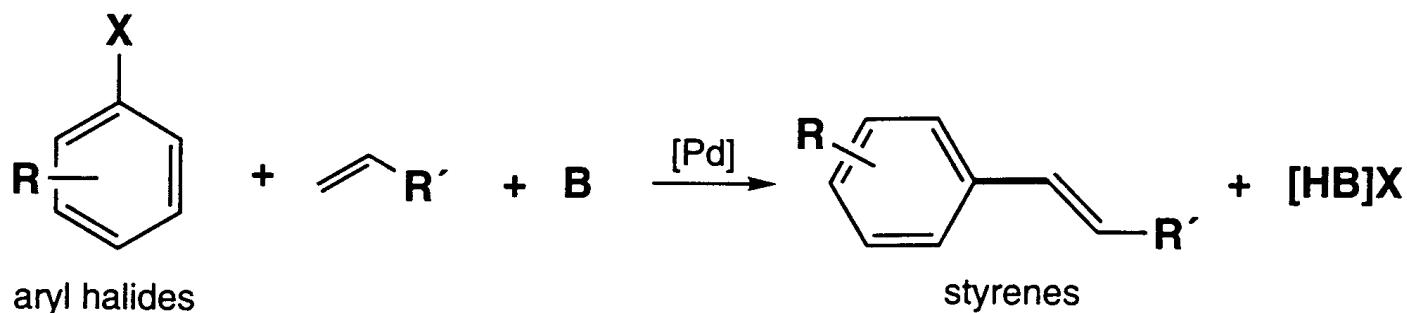
8. C-C-, C-N- und C-O-Kupplungen an Olefinen und Aromaten (nicht-oxidativ)

8.1 Heck-Reaktion

Ein vinylicsches H-Atom wird durch eine Aryl-, Vinyl- oder Benzylgruppe (generiert aus entsprechenden Halogeniden oder Triflaten) ersetzt.

Als Katalysator dient ein Pd(0)-Komplex, in situ generiert aus Pd(OAc)₂ + NEt₃ + PPh₃ (als Oxidationsprodukt bildet sich Ph₃PO).

Es wird eine äquimolare Menge Base NEt₃, NaOAc oder K₂CO₃ zum Abfangen von HX benötigt.



X = I, Br, N₂BF₄, C(=O)Cl, CF₃SO₃

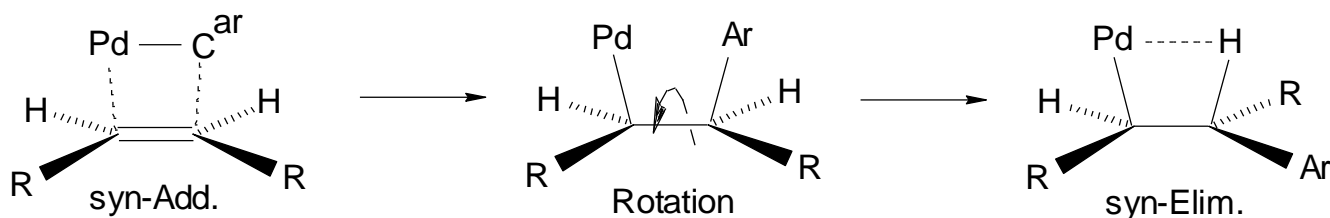
B = base: NR₃, K₂CO₃, NaOAc

[Pd] = Pd⁰-phosphine complexes (see text)

Mechanismus:

- 1) PdL₂ (14 VE, d¹⁰) addiert oxidativ (trans → SET-Mechanismus) Ar-X, Vinyl-X oder Benzyl-X.
- 2) - 4) Nach Austausch von L gegen Olefin erfolgt regioselektiv (s.u.) eine **syn-Insertion (Carbometallierung)** gefolgt von einer

syn-β-H-Eliminierung. → Die syn-Add. / syn-Elim. Sequenz führt bei 1-Olefinen zu einer trans-Geometrie, bei 1,2-disubstituierten Olefinen zu einer invertierten Olefin-Konfiguration, da vor der β-H-Eliminierung eine Rotation notwendig ist:



5) Die reduktive HX-Eliminierung durch Base regeneriert das Pd(0)-Zentrum.

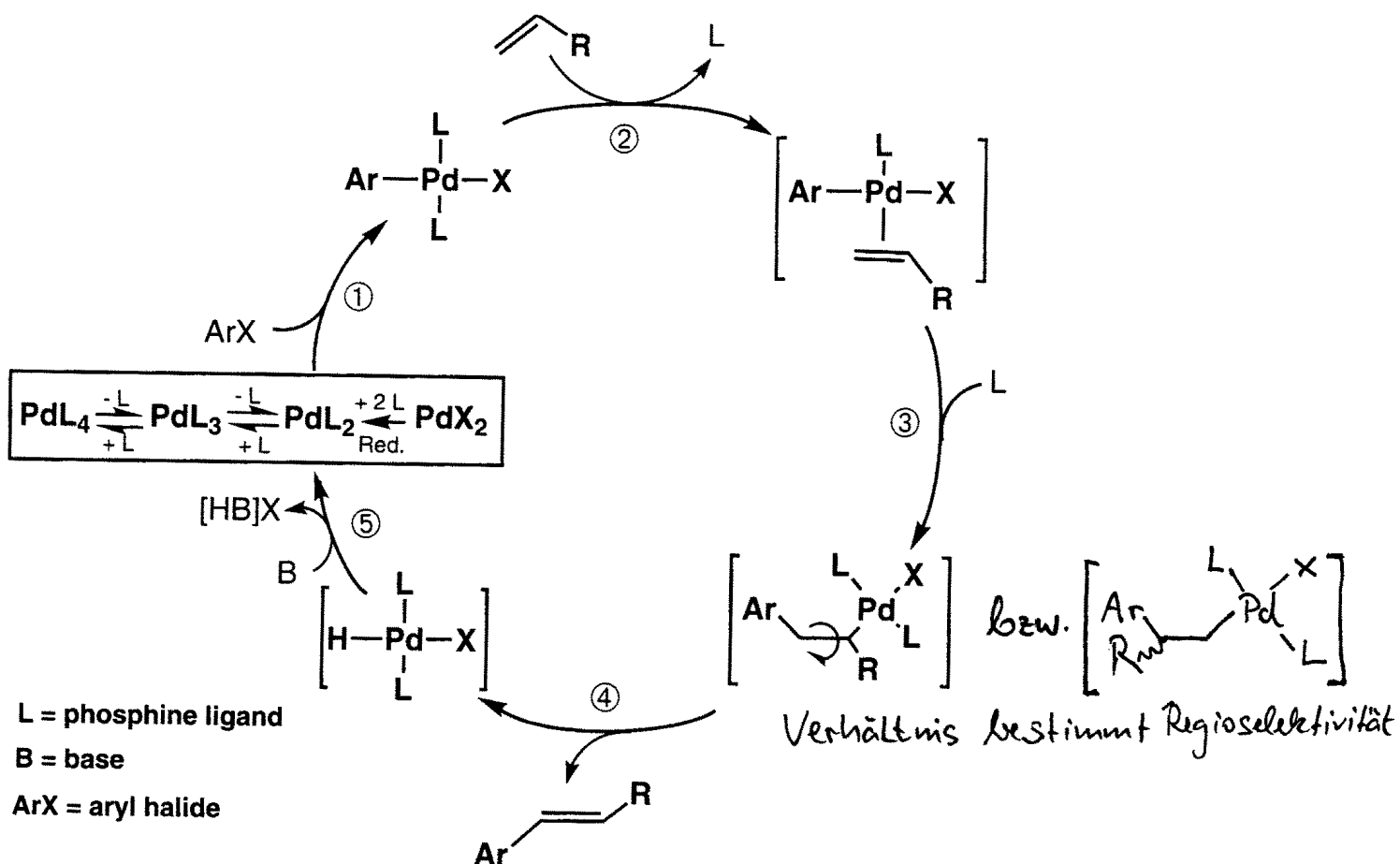
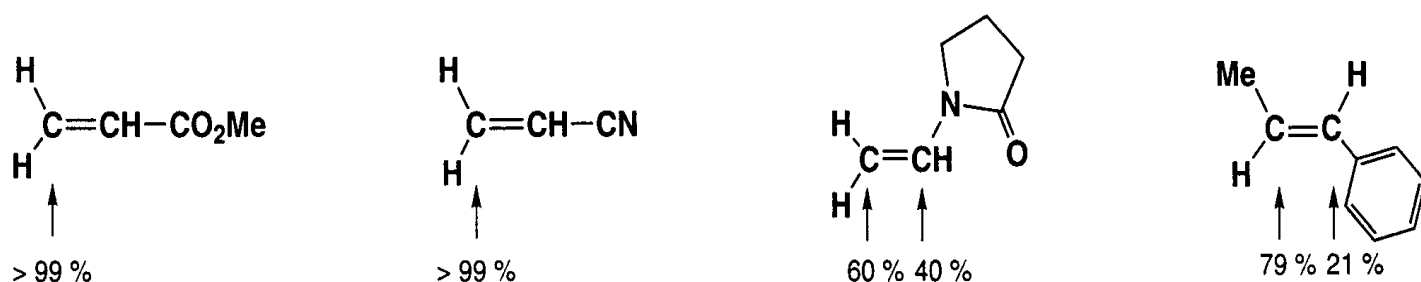


Table 1. Regioselectivity effects in the Heck arylation: typical examples [47]



Spezielle Anwendungen:

Elektrisch leitfähige Polymere (durchkonjugiert):

all-trans-Poly-1,4-phenylen-vinylen (PPV, $M=5.000-10.000 \text{ g mol}^{-1}$)

z.B. aus p-Brom-Styren-Polykondensation

8.2 Palladium-katalysierte C-C-Kreuzkupplungen

Die Reaktion von Carbanionen (z.B. $R'-MgX$ od. $R'-Li$) mit Elektrophilen $R-X$ ist in der Regel unselektiv (konkurrierende Eliminierung, Metallierung...) oder kinetisch gehemmt.

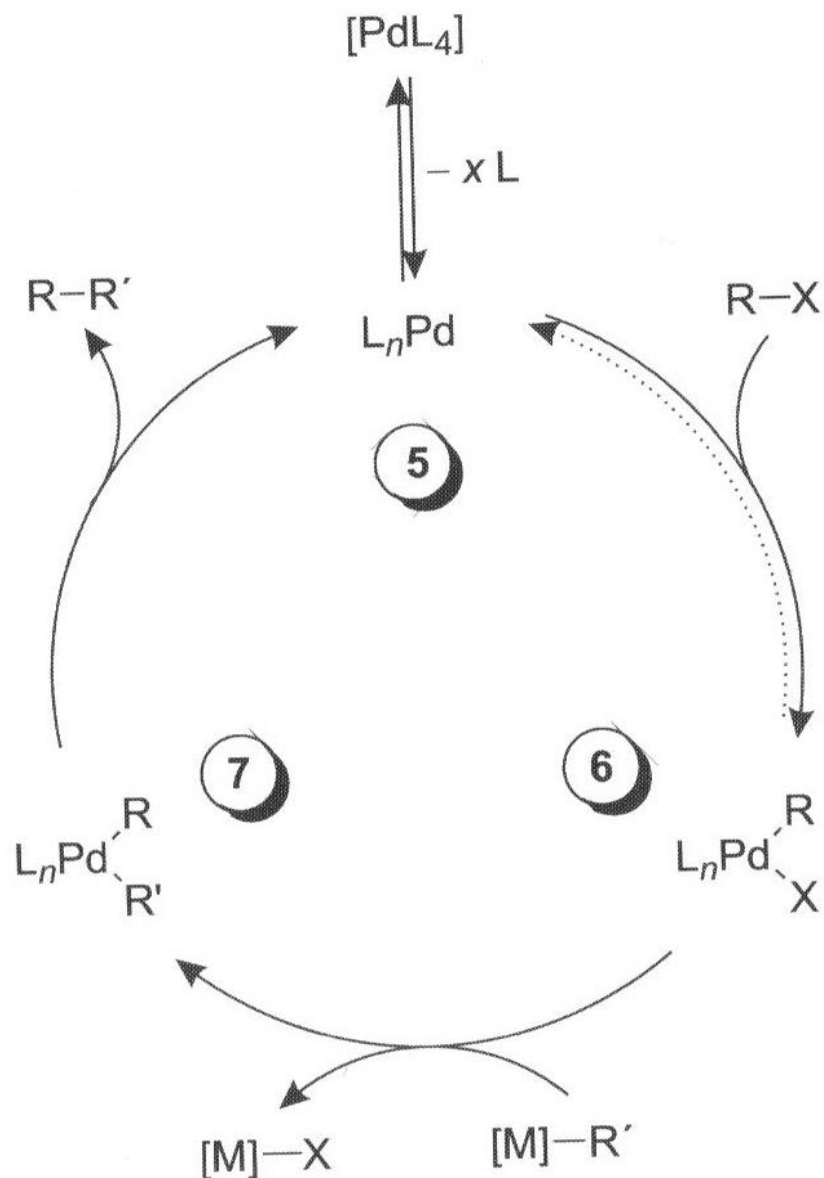
In Gegenwart von Palladium(0) wird ein mechanistisch anderer Weg eingeschlagen als die i.d.R. unselektive S_N2 Reaktion.



Tabelle 11.1. Wichtige palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungen [Tam 2002].

M	Jahr	Autor ^{a)}	$[M]-R'$	Bemerkungen
Mg	1972	Kumada-Tamao	$XMg-R'$	Ni-katalysiert (Pd-katalysiert ^{b)})
Li	1975	Murahashi	$Li-R'$	
Cu	1975	Sonogashira	$Cu-C\equiv CR'$	in situ aus $HC\equiv CR' + CuI + Base$
Zn ^{c)}	1976/77	Negishi	$R'Zn-R'$; $XZn-R'$	analog AlR'_3 ^{d)} und $[ZrCl(R')Cp_2]$ ^{d)}
B	1979	Suzuki-Miyaura	$[(base)(OH)_2B-R']^-$	in situ aus $BR'(OH)_2 + \text{anionische Base}$
Sn	1979	Stille	R''_3Sn-R'	$R'' = \text{Alkyl}$
Si	1988	Hiyama	$[F_{n+1}Me_{3-n}Si-R']^-$	in situ aus $SiR'Me_{3-n}F_n + F^-$

Mechanismus der Pd-katalysierten Kreuzkupplung



Variationsbreite bzgl. der Reste R und R':

a = i.A. nicht durchführbar
(β -H-El. od. zu stabil)

b = durchführbar, manchmal kompliziert durch Nebenreaktionen

c = i.A. unkompliziert ohne Nebenreaktionen

R in R-X R' in R'-[M]	Alkyl	Aryl	Vinyl	Alkynyl	Benzyll/Allyl
Alkyl	a	c	b	c	a
Aryl					
Vinyl					
Alkynyl		c	c		
Benzyll/Allyl					

8.3 Olefin-Cyclopropanierung (inkl. stereosel. Var.)

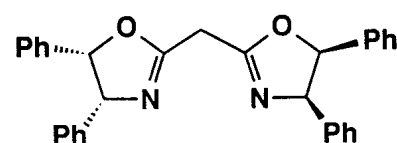
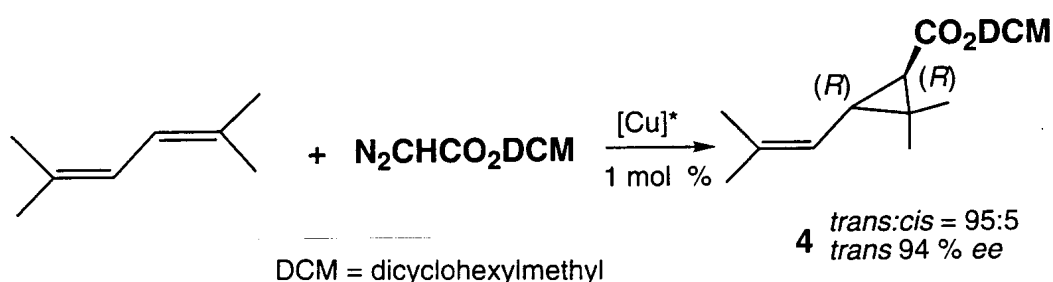
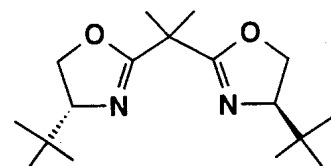
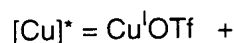
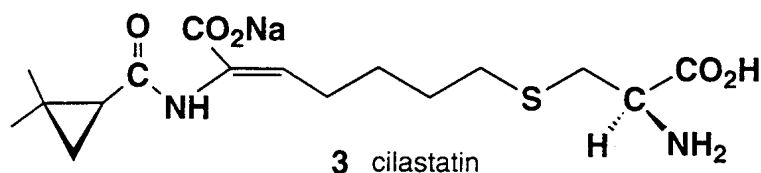
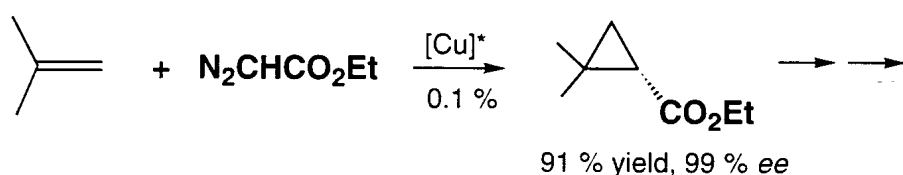
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalysiert die Zersetzung von Diazomethan unter syn-Addition des Methylens an das Olefin (aus trans-Olefin entsteht trans-Cyclopropan, aus cis-Olefin dagegen cis-Cyclopropan).

Mechanismus nicht gesichert, jedoch plausibel über Metall-Carbenkomplex, der Olefin zum Metallacyclobutan addiert, welches anschließend reaktiv Cyclopropan eliminiert.

Asymmetrische Cyclopropanierung:

Erstes Beispiel einer enantioselektiven Katalyse durch Metallkomplex: Asymmetrische Addition von Ethyldiazoacetat an Styrol katalysiert durch chirale $\text{Cu}(\text{II})$ -Schiffbasen-Komplexe (Noyori 1966). Die katalytisch aktive Spezies ist allerdings ein in situ reaktiv gebildeter $\text{Cu}(\text{I})$ -Komplex mit **Bis-Oxazolin-Chelatliganden**:

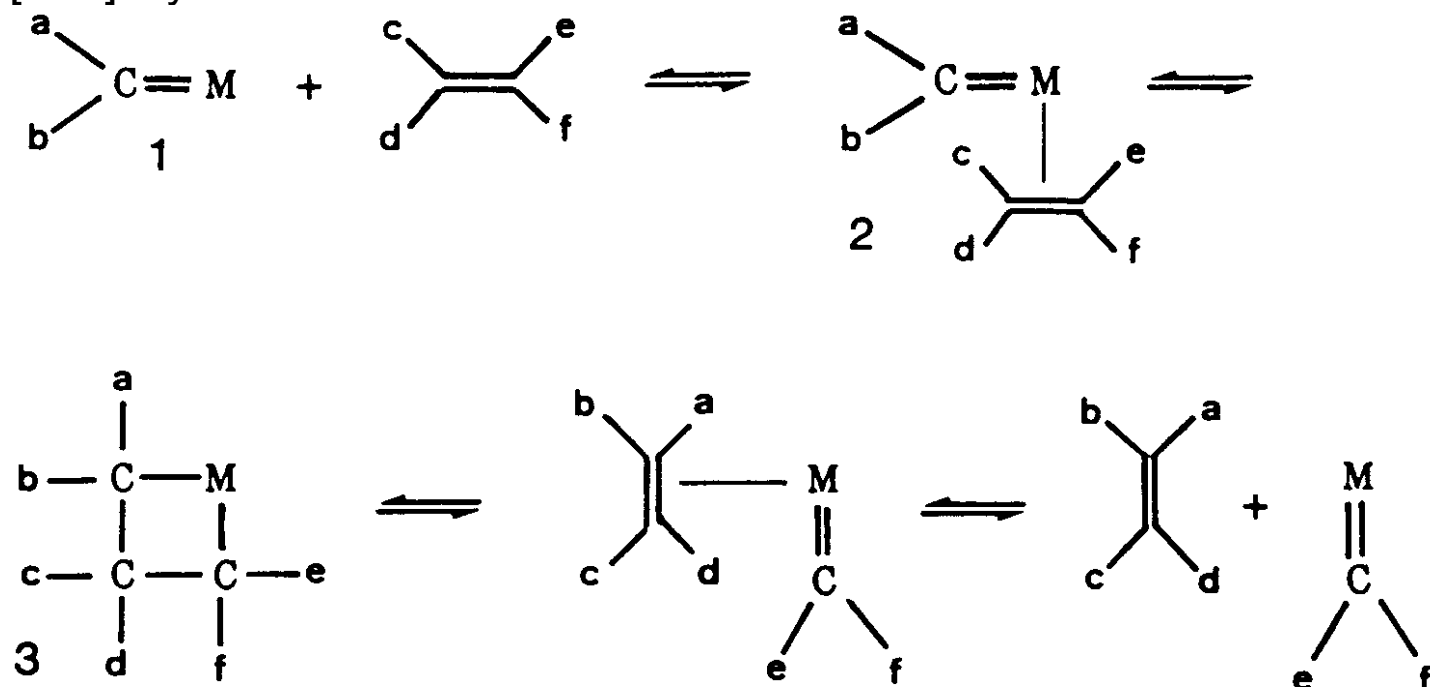
- Ester und Amide der Chrysanthemsäure
- Cilastatin = in-vivo-Stabilisator für Antibiotika;
- Pyrethroide = natürliche Insektizide.



8.4 Olefin- und Alkin-Metathese

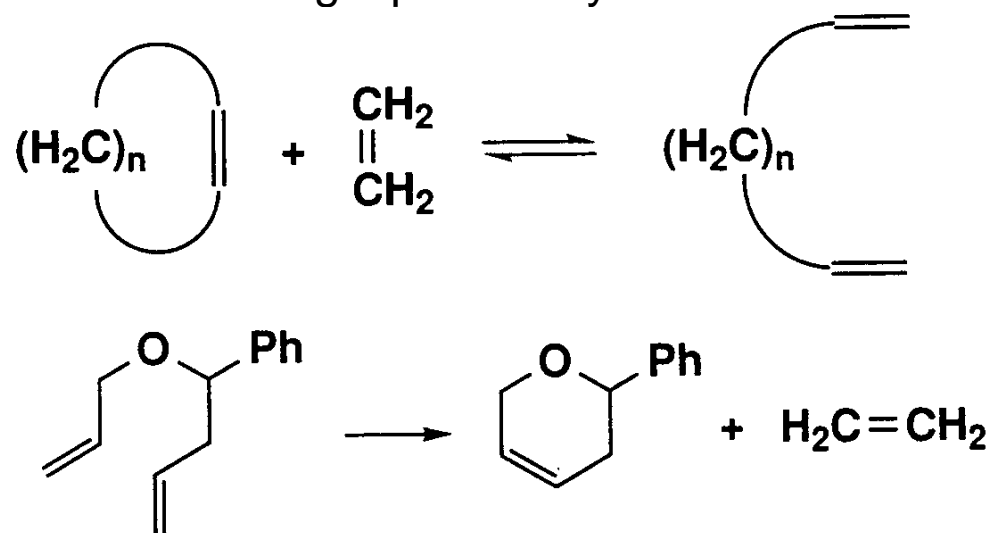
CHAUVIN-Mechanismus der Olefin-Metathese(vgl. Kap. 5.3):

Die katalytisch aktive Spezies ist ein koordinativ und elektronisch ungesättigter 14 VE Ru(II)-carben- (Grubbs) bzw. Mo(VI)-alkyliden-Komplex (Schrock), der ein Olefin unter [2+2] Cycloaddition anlagern kann. Das Metalla-cyclobutan-Intermediat zerfällt unter [2+2] Cycloreversion.

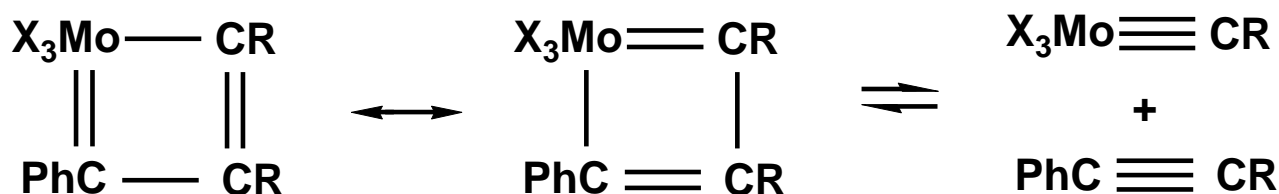
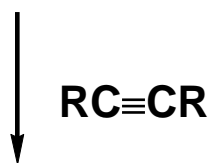
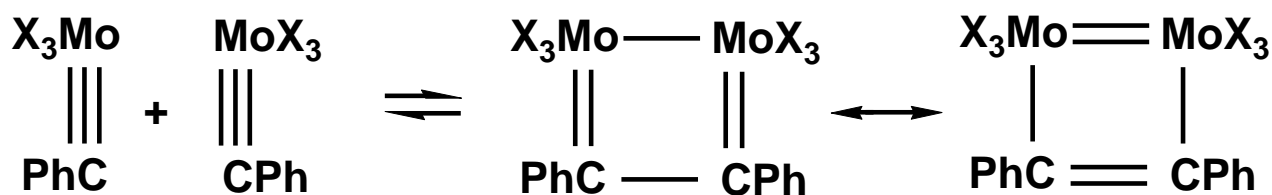
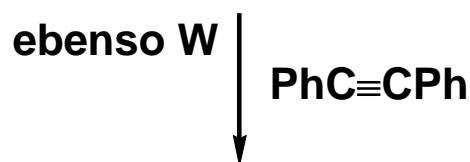
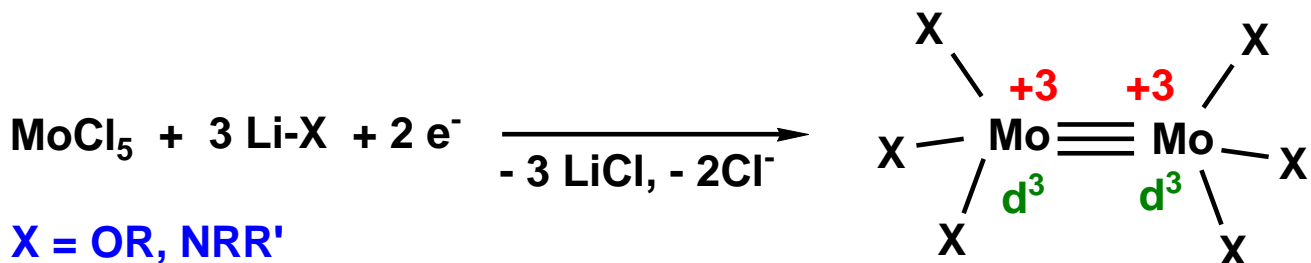


Spezielle Anwendungen: **ROM (Ring opening metathesis)**
RCM (Ring closing metathesis)

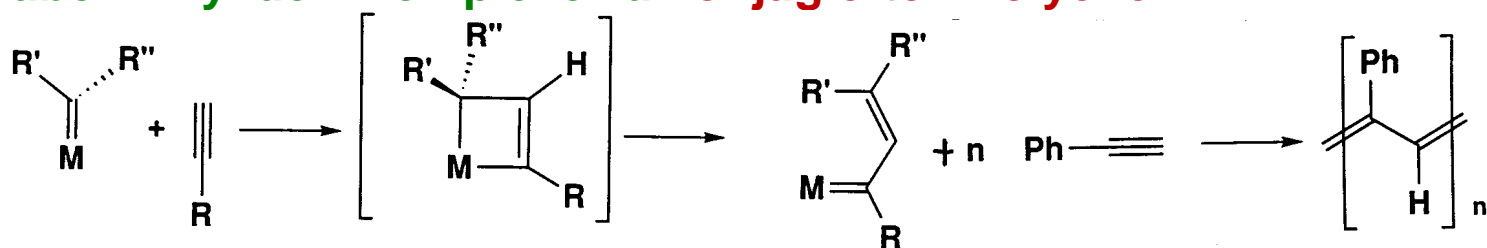
Tolerant gegenüber funktionellen Gruppen;
terminale und gespannte Cycloolefine bevorzugt (vgl. auch **ROMP**).



Alkin-Metathese über Alkyldin- und Metallacyclobutadien-Komplexe:



Metathetische 1-Alkin-Polymerisation: über Alkyldin-Komplexe zu konjugierten Polyenen



8.5 Aminierung und Veretherung von Aryl-X Bindungen

Problem: Ar-NHR und Ar-OR Funktionalitäten lassen sich in der Regel nicht selektiv

- durch elektrophile Aminierung / Alkoxylierung elektronenreicher Aromaten oder
- durch (unkatalysierte) nucleophile Substitution an Ar-Br oder Ar-OTf darstellen.

Lösung: (1995 Hartwig und Buchwald, Review: *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2154)

Ar-X (X = Br, OTf etc.) etc. wird zunächst an einem Palladium(0)-Phosphankomplex oxidativ addiert;

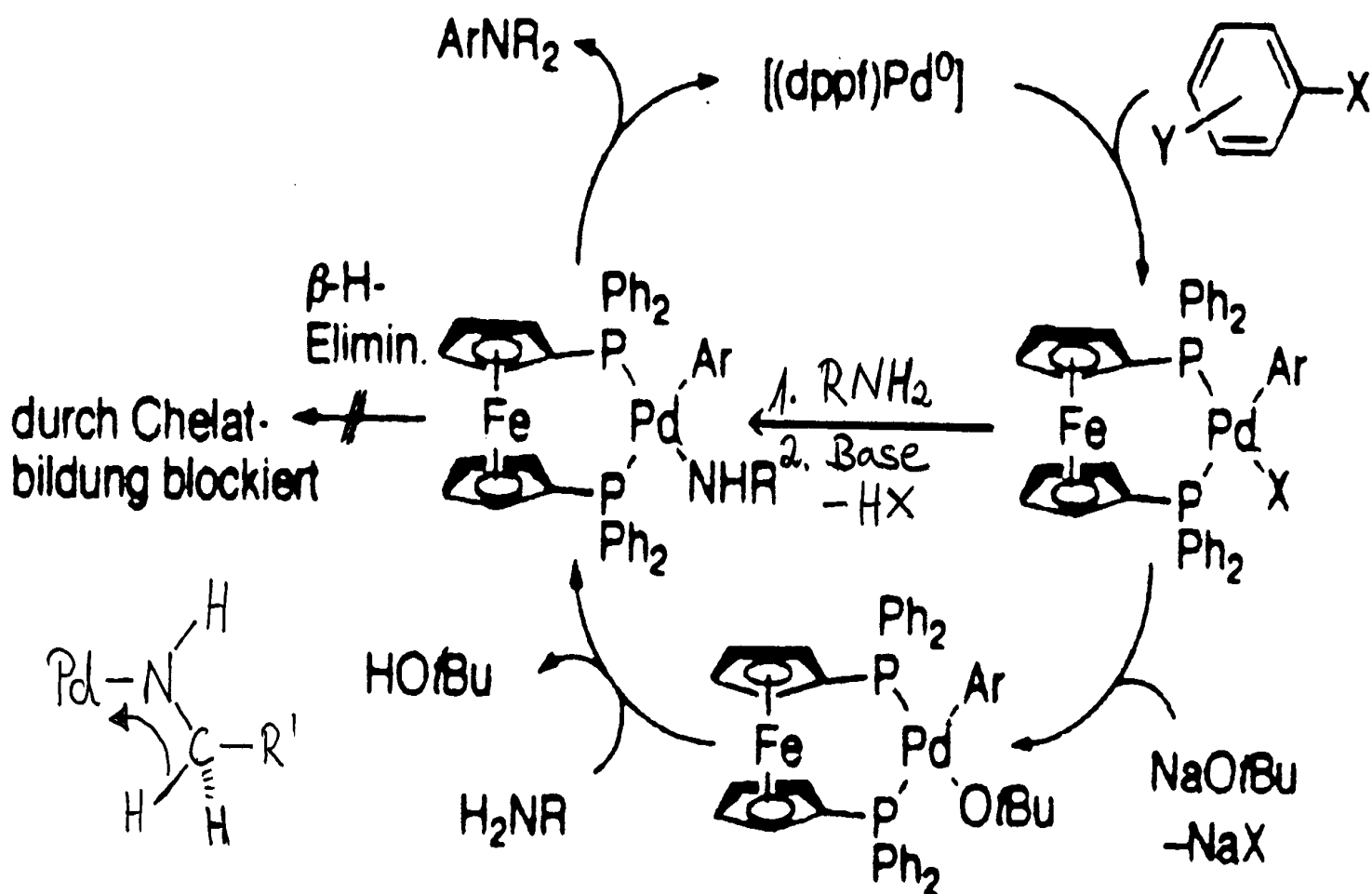
anschließend wird die Pd-X Bindung durch Reaktion mit einem Amin oder einem Alkohol in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer Hilfsbase in einen Aryl-Palladium(II)-Amido- bzw. Alkoxy-Komplex überführt,

der unter reduktiver Eliminierung Ar-NHR bzw. Ar-OR unter Regenerierung der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies freisetzt.

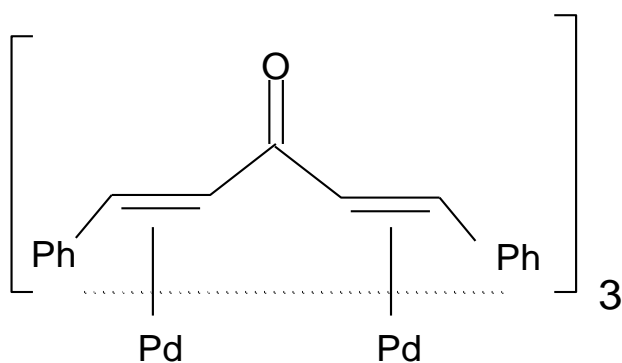
Herausforderungen: Ar-Cl Bindungen (Kostenfaktor !) werden zu langsam oder gar nicht oxidativ addiert → Lösungsansatz: Phosphan muß bei größtmöglichem Kegelwinkel / sterischen Anspruch basischer werden: P^tBu₃ !!

Nebenreaktionen durch β -H-Abstraktion im Amidokomplex: Bildung von [Pd-H] und Aldimin / Ketimin → Lösungsansatz: Chelat-Bisphospane binden cis und dissoziieren weniger leicht als Monophospane, so daß die Koordinationsstelle für das β -H nicht zur Verfügung steht (Inhibierung der β -H-Abstraktion).

Mechanismus der Aminierung und Veretherung von Arylhalogeniden mit basischen Chelatphosphan-Komplexen, z.B. Diphenylphosphanyl-ferrocen dppf:

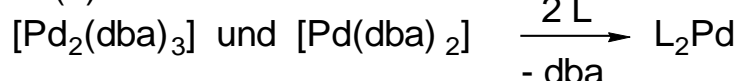


Generierung der Pd(0)-Spezies aus L_2PdX_2 ($X = Cl, OAc$) durch Reduktion oder durch **dba-Ligandverdrängung**:



dba = trans, trans -Dibenzylidenacetone

Pd(0)-Precursor:

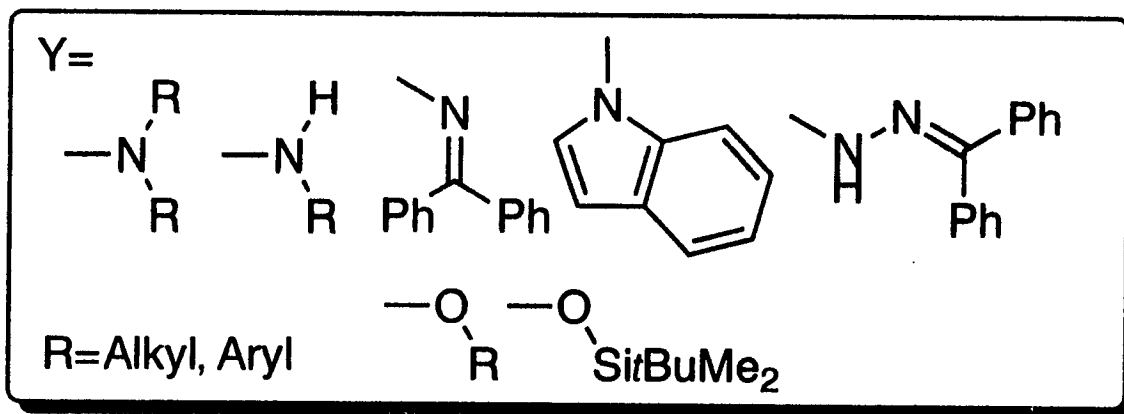
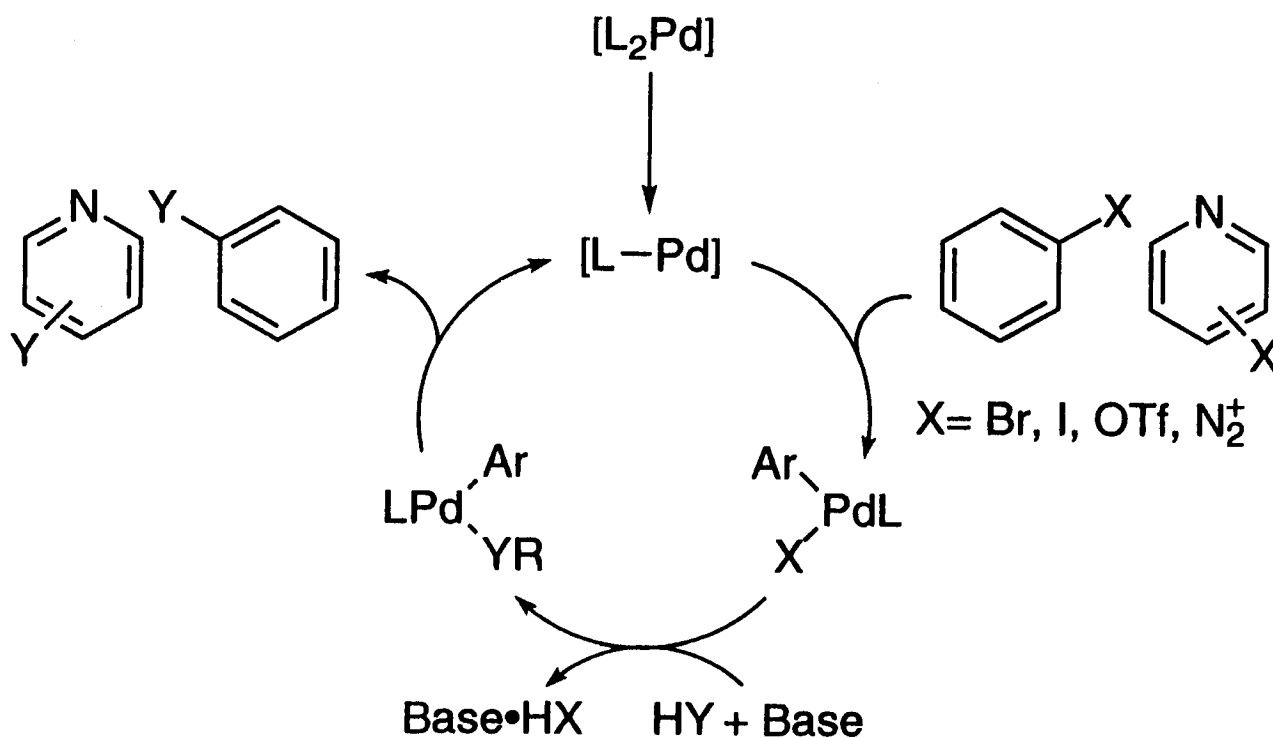


$L_2 = o\text{-Tolyl}_3P, t\text{Bu}_3P, dppf, binap$

$(o\text{-Tolyl}_3P)_2Pd$ linear, strukturell charakterisiert

$(dppf)Pd + (binap)Pd$ gewinkelt, nicht isoliert

Anwendungsspektrum und Mechanismus für basische, sterisch anspruchsvolle Monophosphane:



Anwendung: Arylamine stellen wichtige funktionelle Baugruppen in Pharmazeutika und in organischen p-Lochleitern (\rightarrow OFET) dar.

Die aktuellen Forschungsbemühungen gehen in die Richtung Ersatz des teuren, nicht unbegrenzt verfügbaren Palladiums durch nachhaltige 3d-Metall-Katalysatoren (Fe, Co, Ni, Cu).

9. Oxidationen

9.1 Olefine zu Carbonylverbindungen (Wacker-Prozess) und Vinyl-X Verbindungen

Vinyl-X Verbindungen wurden früher durch Addition von HX an Ethin dargestellt ($X = OH \rightarrow$ Vinylalkohol = Aldehyd/Keton, OR, OAc, Cl). In den 60er bis 80er Jahren setzte sich die

Oxypalladierung (= 1,2-Addition von Pd + OR⁻ an Olefine) durch. Heute überwiegt die Technologie über Hydroformylierung / Oxosynthese bei der Darstellung von > C₂ Aldehyden und Ketonen.

Modellversuche:

Wässrige PdCl₂ Lösung reagiert in stöchiometrischer Reaktion mit

Ethen \longrightarrow **Acetaldehyd** + Pd(0) Kolloid + HCl

Propen \longrightarrow **Aceton** + Pd(0) + HCl

1- u. 2-Buten \longrightarrow **MEK (Methylethylketon)** + Pd(0) + HCl

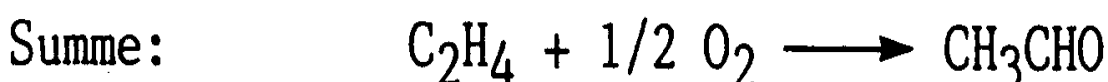
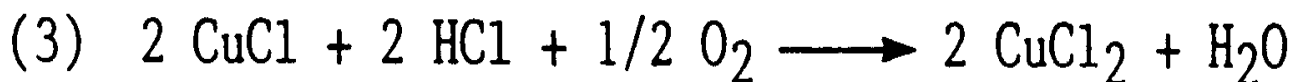
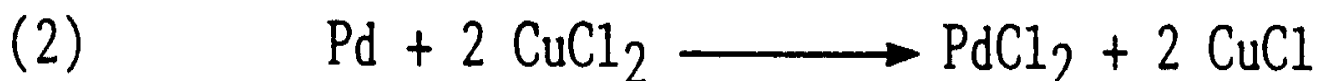
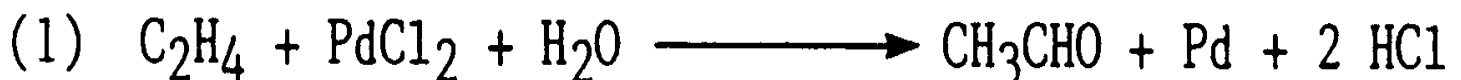
1-Olefine \longrightarrow **Methylketone** + Pd(0) + HCl

Styrol \longrightarrow **Acetophenon** + Pd(0) + HCl

Cyclohexen \longrightarrow **Cyclohexanon** + Pd(0) + HCl

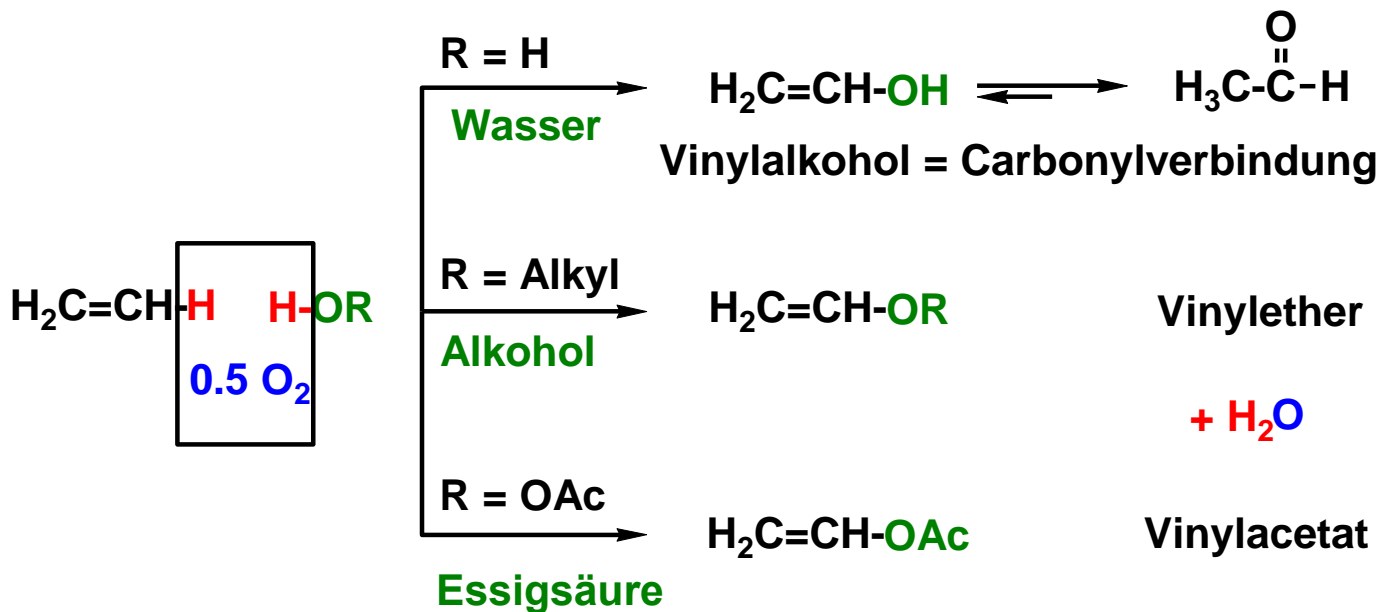
bevorzugt Ketone, stabiler als Aldehyde

Die Möglichkeit der Reoxidation von Pd(0) zu Pd(II) durch das Redoxpaar CuCl / CuCl₂ / O₂ läßt die Oxypalladierung katalytisch werden:



Anwendungsbreite:

Vinylische H-Atome lassen sich durch $X = \text{Cl}, \text{OR}, \text{OAc}, \text{OH}$ ersetzen, z.B. in Ethen:

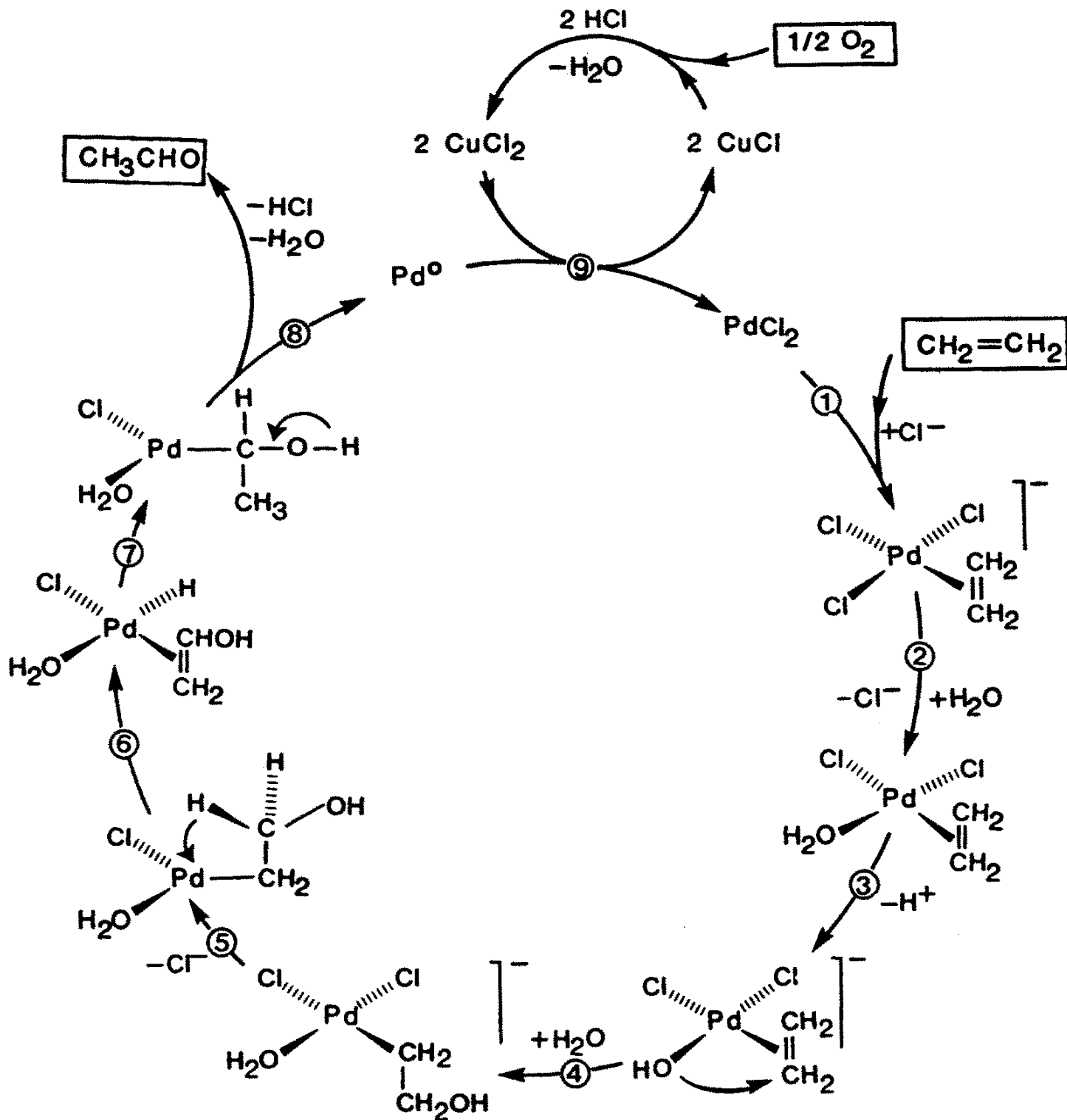
Kennzeichen der Katalyse → Mechanismus

1) - 3) Zwei Chloroliganden in $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ werden durch Olefin und durch H_2O bzw. OH^- (bzw. OR^- , OAc^-) substituiert (hohe Chloridkonzentration inhibiert die Katalyse).

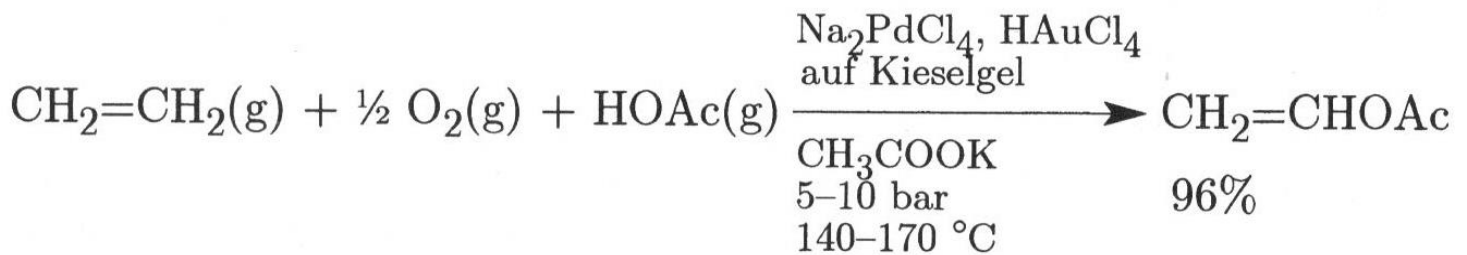
4) syn-Hydroxypalladierung (Verschiebung des cis-ständigen OH^- Liganden auf das Olefin) liefert eine β -Hydroxyethyl-Spezies (hierfür spricht das Geschwindigkeitsgesetz) **alternativ:** anti-Hydroxypalladierung (exo-Addition von Wasser (bzw. OH^-) an das Olefin ohne koordinative H_2O -Aktivierung) liefert eine andere β -Hydroxyethyl-Spezies (hierfür spricht die Stereochemie der Addition an $\text{DHC}=\text{CHD}$). Wahrscheinlich sind je nach Randbedingungen (pH-Wert) beide mechanistischen Alternativen wirksam.

5) + 6) β -H-Eliminierung liefert einen Vinylalkohol-Hydridokomplex (der Vinylalkohol = Aldehyd wird nicht abgespalten!, da hier ein H / D Austausch mit D_2O zu erwarten wäre).

7) + 8) Hydridverschiebung zurück auf den Vinylalkohol liefert einen α -Hydroxyethyl-Komplex, der schließlich streng intramolekular einer β -H-Eliminierung unterliegt (beim Arbeiten in D_2O oder MeOD wird kein Deuterium in den Aldehyd eingebaut!).



Wacker-Hydroxylierung von Ethen zu Ethanal und **Acetoxylierung von Ethen zu Vinylacetat** (Poly. → PVA Kleber, Lackbindmittel):

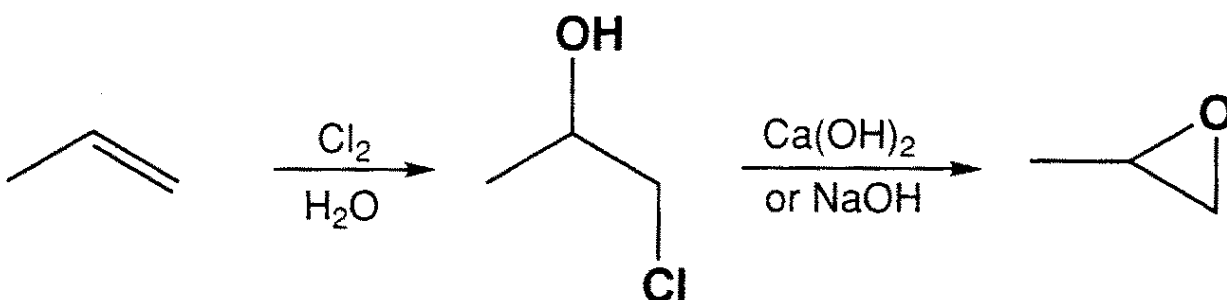


9.2 Olefine zu Epoxiden und Diolen (inkl. stereoselektive Varianten)

9.2.1 Elektronenreiche Olefine

Ethenoxid (EO) und Propenoxid (PO) sind wichtige Basischemikalien (→ Polyglycole und ihre Ether, Tenside, Weichmacher, Polyester, Polyurethane etc.)

Ethylenoxid wird durch Luftoxidation von Ethen am Silberkontakt (heterogen) dargestellt. Die Darstellung von Propenoxid gelingt nicht auf analoge Weise, sondern beispielsweise klassisch über das Chlorhydrin-Verfahren (Problem: Giftigkeit, Salzabfälle).



Oxirane über Aktivierung von Alkylhydroperoxiden (Arco-, Halcon- und Shell-Prozess):

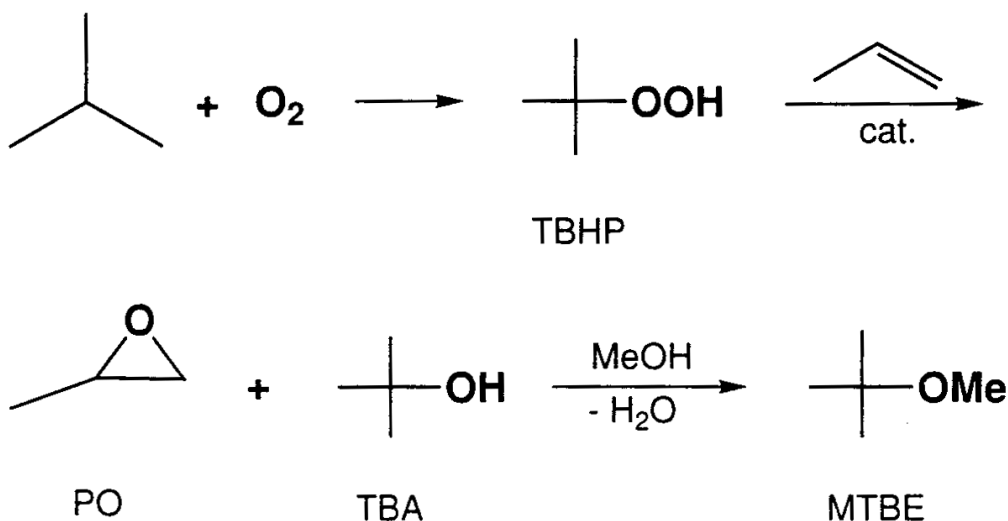
Radikalische Autoxidation von Isobutan oder Ethylbenzol durch Luftsauerstoff liefert **Alkylhydroperoxide** tBuOOH (TBHP) bzw. **Ethylbenzolhydroperoxid** (EBHP).

ARCO- und HALCON-Verfahren: Alkylhydroperoxide werden durch homogen lösliche Mo(VI)- und W(VI)-Komplexe unter Bildung reaktiver Metalpersäureester [M-OOR] aktiviert

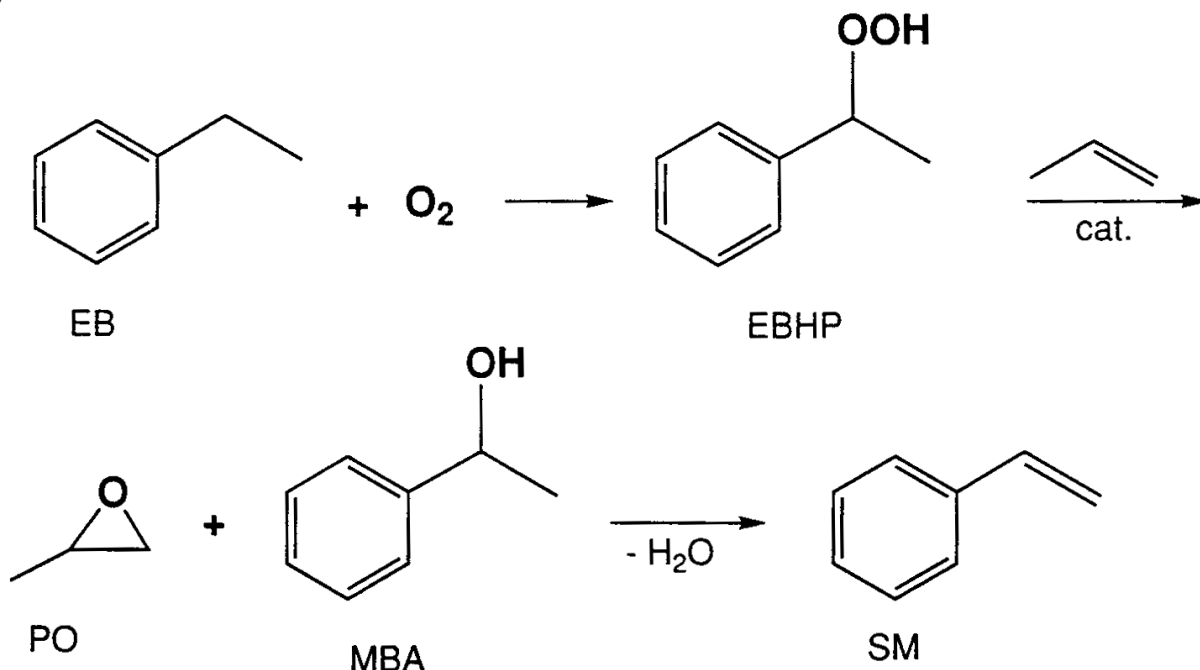
SHELL-Verfahren: Aktivierung von ROOH an heterogenem Katalysator TiO₂ auf SiO₂-Träger.

Nachteil dieser **"gekoppelten" Verfahren:** Pro Mol PO entsteht ein Mol eines Alkoholes, für den eine Verwendung gefunden werden muss: Tert-Butanol wird zu MTBE (Benzinadditiv) verethert, 1-Methylbenzylalkohol dagegen zu Styrol (Monomer) dehydratisiert.

Isobutane route

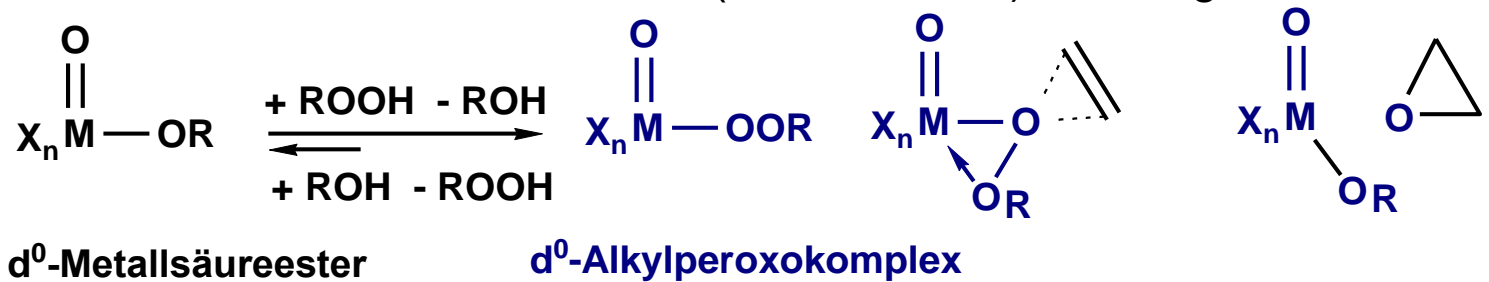


Ethylbenzene route

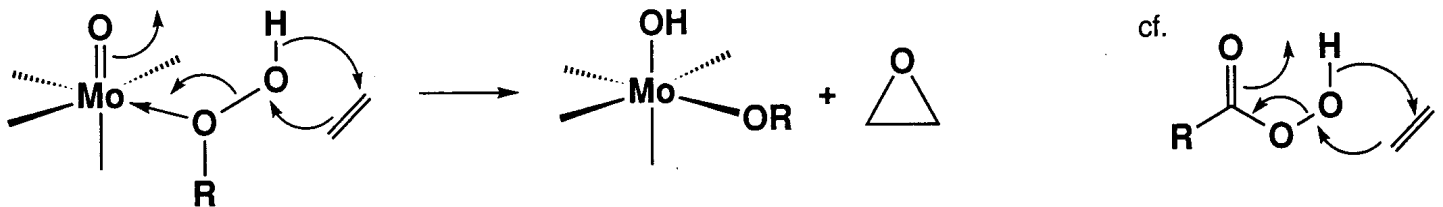


Mechanismus:

Molybdänsäuren und Wolframsäuren und ihre Ester können ähnlich wie Percarbonsäuren ein „Oxen“ (6 VE O-Atom) übertragen.



Der peroxidische Sauerstoff ist durch die Säurefunktion für einen nucleophilen Angriff eines elektronenreichen Olefins aktiviert. Über einen schmetterlingsartigen ("Butterfly")- Übergangszustand wird das O-Atom konzertiert auf das Olefin übertragen.

Aktivierung von ROOH an reinem Oxokomplex:Aktivierung von Wasserstoffperoxid (ENICHEM-Verfahren)

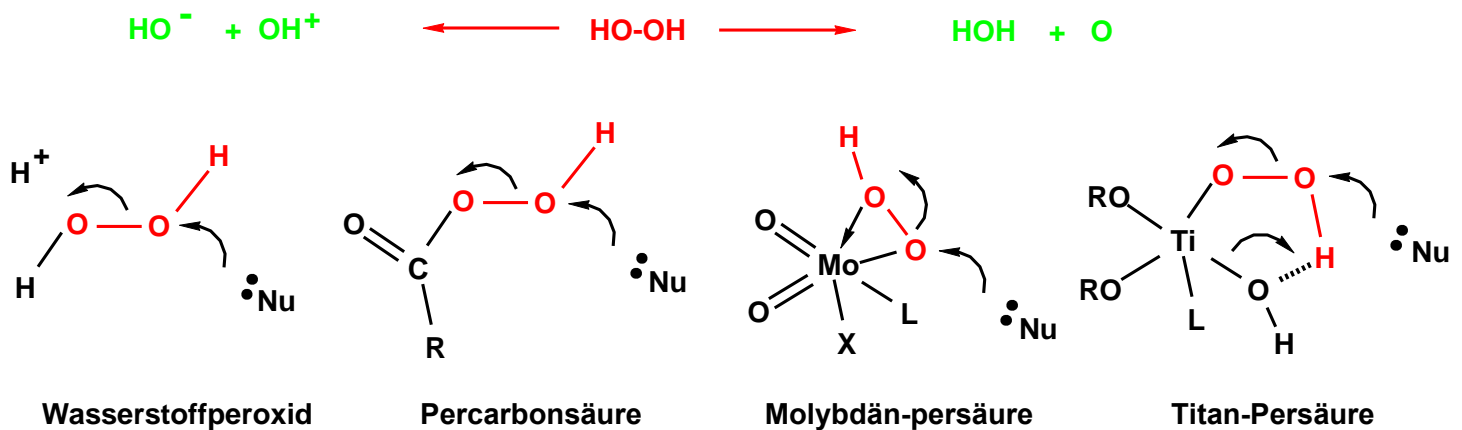
Da der Bedarf an PO stärker wächst als der von Styrol, arbeitet man an **nicht gekoppelten Verfahren**, d.h. an der katalytischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid (umweltfreundlich, nach dem Anthrachinon(AO)-Verfahren aus H₂ und Luft produziert).

Vielversprechende aktuelle Entwicklungen:

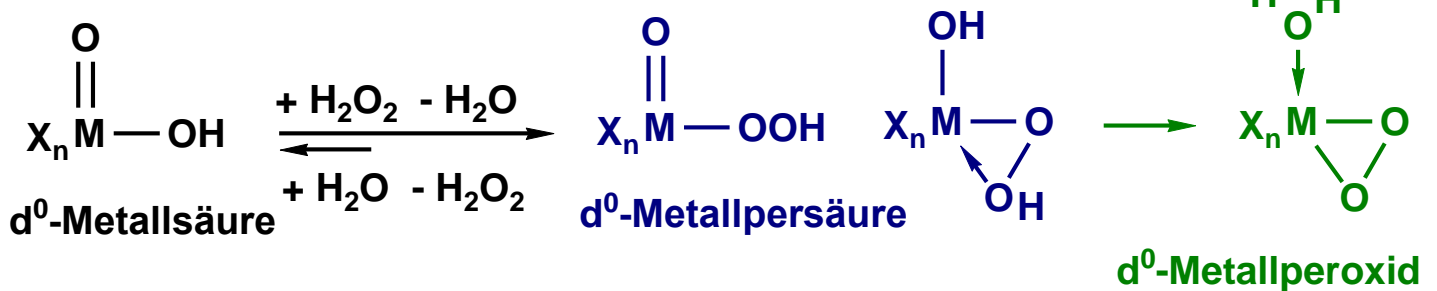
- ENICHEM-Verfahren: Titansilicalit TS-1 (Titan dotierter Zeolith). Heterogene Zweiphasen-Katalyse (fest-flüssig).
- Tenside als Liganden für Molybdänpersäuren in Zweiphasen-Katalyse (flüssig-flüssig).

Prinzip: Der Ersatz eines Protons in HOOH durch eine Acetylgruppe oder eine d⁰-Metallsäuregruppe macht das Peroxid elektronenärmer und damit reaktiver gegenüber nucleophilem

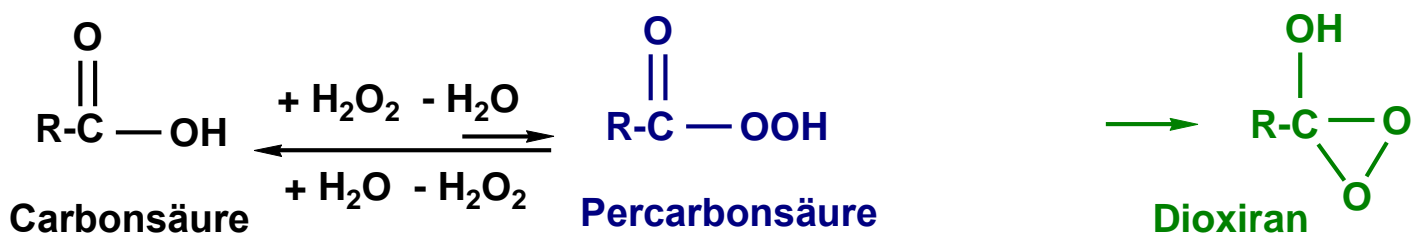
Angriff des HOMO's des elektronenreichen Olefins (Substrats):



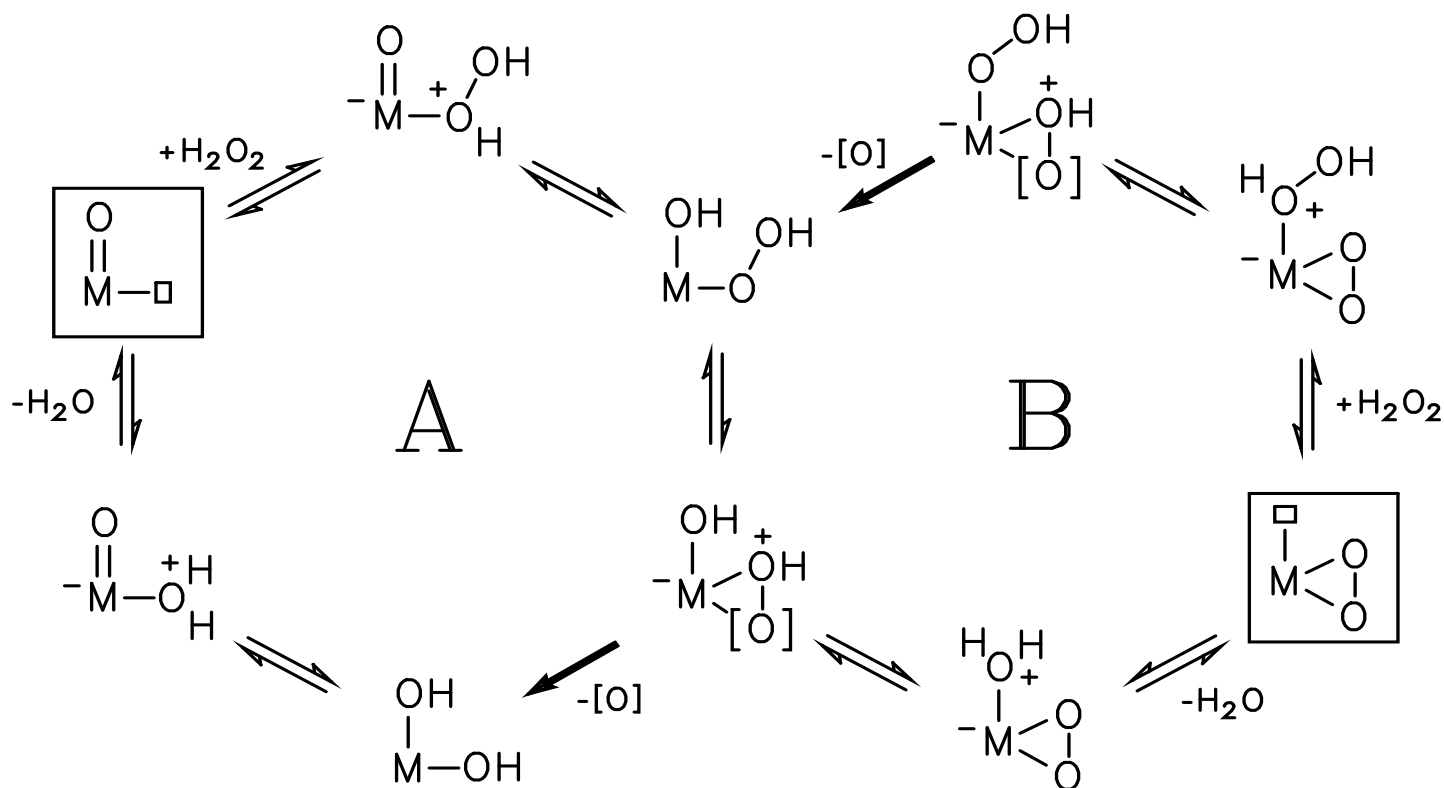
Perhydrolyse überwiegt Hydrolyse



Hydrolyse überwiegt Perhydrolyse



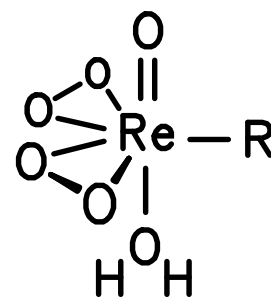
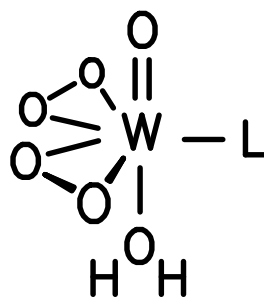
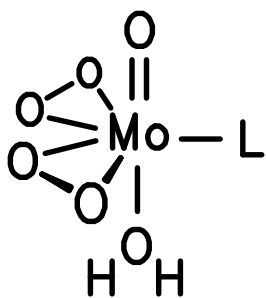
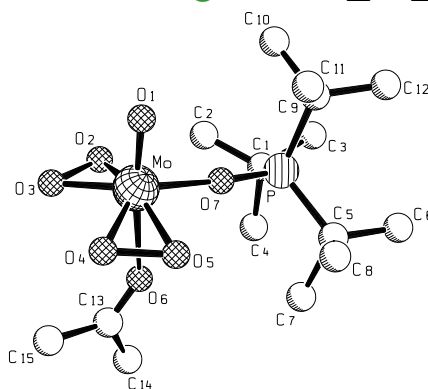
Mechanistisches Modell der Perhydrolyse einer terminalen Metall-Oxofunktion $[M=O]$ über $M-OOH$ (Hydroperoxyfunktion, Metallpersäure) zu $M(\eta^2-O_2)$ (hydratisiertes Metallperoxid):



Synthese und Struktur der Katalysatoren:



Methylrheniumtrioxid MTO (L = ONR₃, OPR₃, Py etc.)



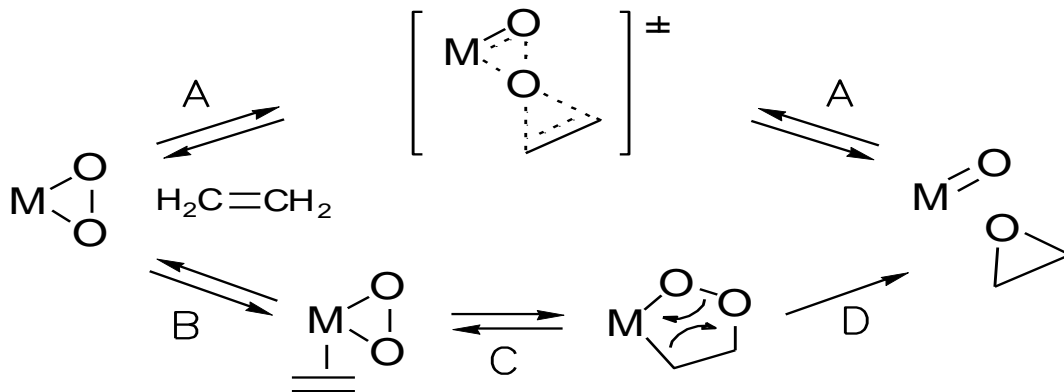
Mimoun-Komplexe (Mo, W)

Herrmann-Komplex (Re)

Isoelektron. Kompl.: → Struktur-Wirkung-Beziehung!

Mechanistische Wege des O-Transfers:

Sharpless: Butterfly, konzertiert, orbitalkontrolliert

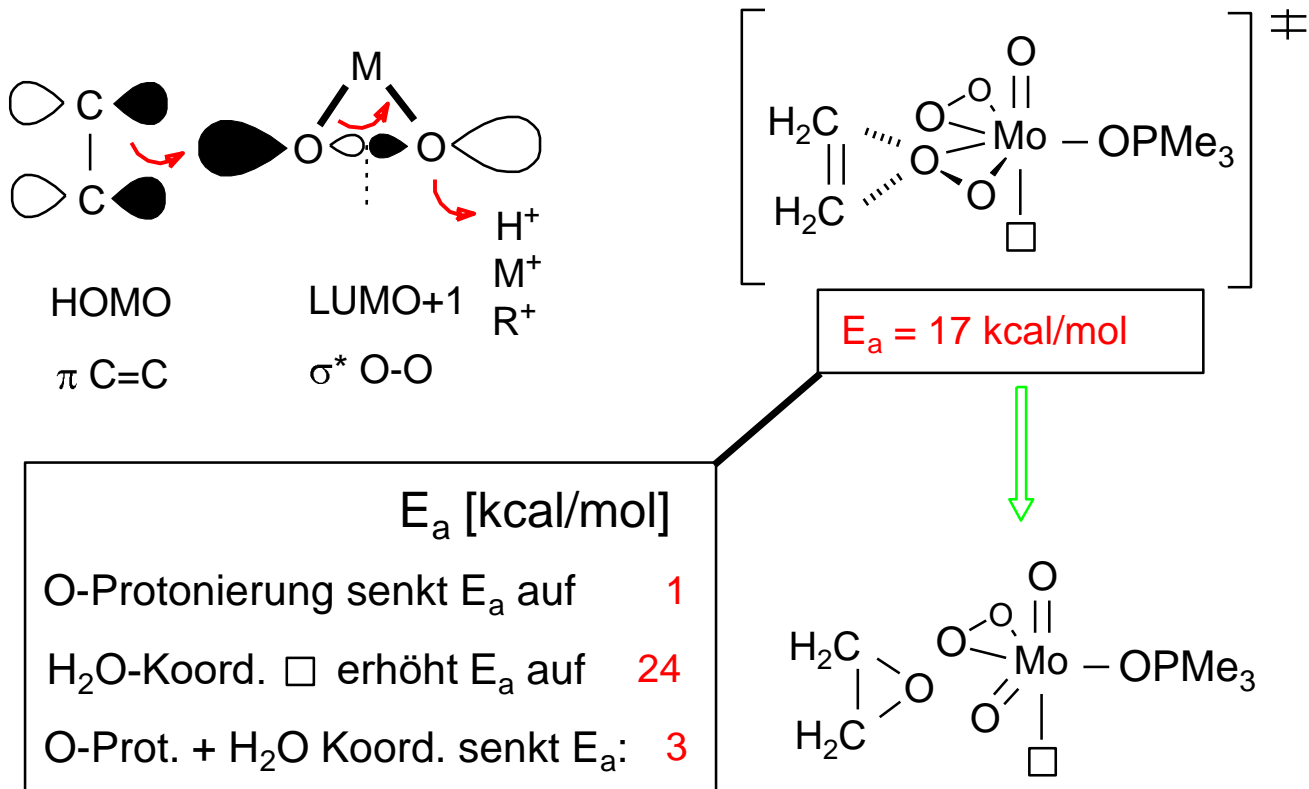


Mimoun: 1,3-Dipol, schrittweise, ladungskontrolliert

Argumente für den Sharpless-Mechanismus:

- Diamagnetische, Lewis-acide Metalloxokomplexe der Elektronenkonfiguration d^0 (= höchste Oxidationsstufe, Metallsäuren = Abkömmlinge Lewis-acider Metalloxide) besitzen keine besetzten d-Orbitale für Rückbindungen zum Olefin !
- Je Lewis-acider das Metallzentrum, desto elektrophiler der Peroxo-Sauerstoff → starke Donorliganden (auch H₂O), insbesondere auch Chelatliganden, inhibieren die Katalyse.
- Je elektronenreicher das Olefin (Zahl der Alkylsubstituenten), desto reaktiver ist es → S_N2 Typ Reaktion am O-Atom?
- Eine Peroxofunktion ist ein schwächeres **Oxenoid** ([O]-Überträger) als eine einseitig protonierte, alkylierte, silylierte oder metallierte Peroxofunktion. Der oxenoide Charakter wächst aufgrund der Polarisierung der ansonsten unpolaren O-O-Bindung → das LUMO (σ^* O-O -Charakter) wird energetisch abgesenkt und damit leichter angreifbar durch das Substrat-HOMO (Olefin π -Orbital).
- Die Epoxidation verläuft stereospezifisch (Bindungsknüpfung zu beiden C-Atomen synchron): Aus cis-Olefin entsteht cis-Epoxid.

Im Einklang mit DFT-Rechnungen: Der Angriff des Olefin HOMO's erfolgt orbitalkontrolliert in das Komplex LUMO. Der Prozess ähnelt einer S_N2 -Reaktion am peroxidischen O-Zentrum.



Bedeutung von Ethylenoxid EO und Propylenoxid PO:

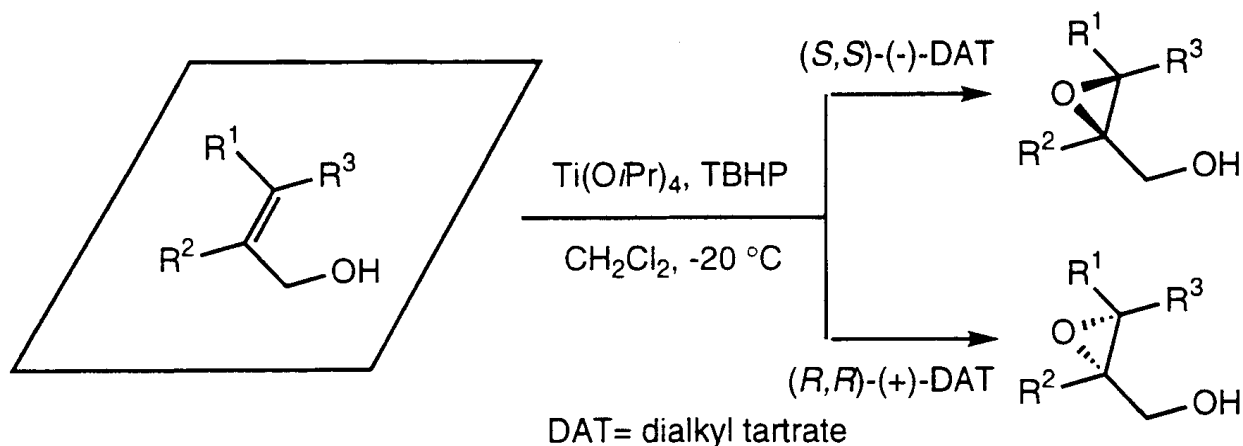
Nucleophile Ringöffnung/-oligomerisation ausgelöst durch

- Prim. / sek. Alkohole ergibt Oligo/Poly-ethylen (bzw. -propylen)glycol-monoether: Tensid- und Weichmacher-Bausteine, hydrophile Lösemittel...
- Deren O-Verästerung liefert Oligo/Poly-ethylen (bzw. propylen)glycol-diether (Elektrolyt-Lösemittel für Lithiumionenakkus u.a.)
- PO + CO_2 liefert cyclisches Propylencarbonat, ungiftiges dipolar-aprot. Lösemittel – speziell auch im Li-Ion-Batteriebereich
- Polyole wie Glycerin reagieren mit EO und PO zu Polyetherpolyolen = Vernetzer für Polyurethane, Polycarbonate, Lacke etc.
- Mit Ammoniak und Aminen entstehen Amino-alkohole und Folgeprodukte (Komplexbildner, Papierindustrie etc.)

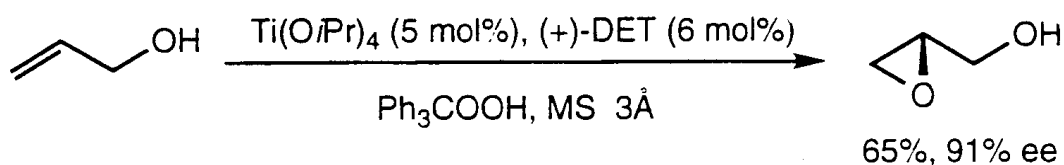
9.2.2. Stereoselektive Varianten: Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen:

Templatartige Vorfixierung des prochiralen Allylalkohols, des Alkylhydroperoxids TBHP und des chiralen Induktorliganden *S,S*-Diethyltartrat an einem Ti^{4+} Komplexzentrum. Inhibierendes Wasser wird durch Molekularsieb gebunden:

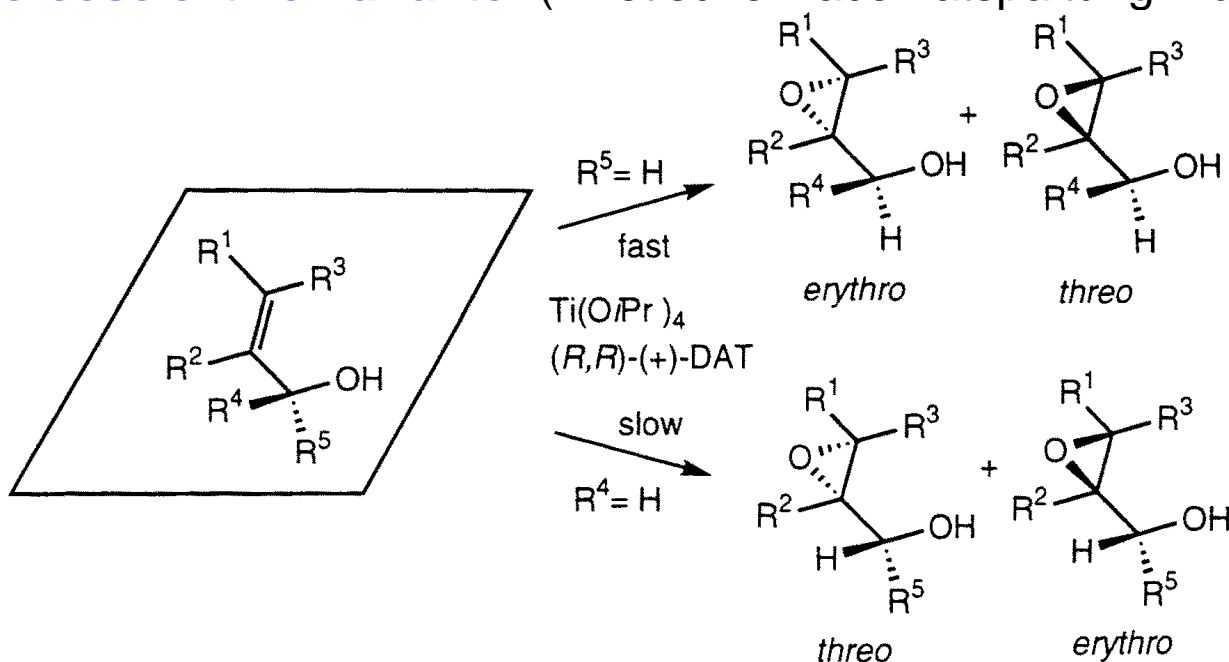
Enantioselective Variante:



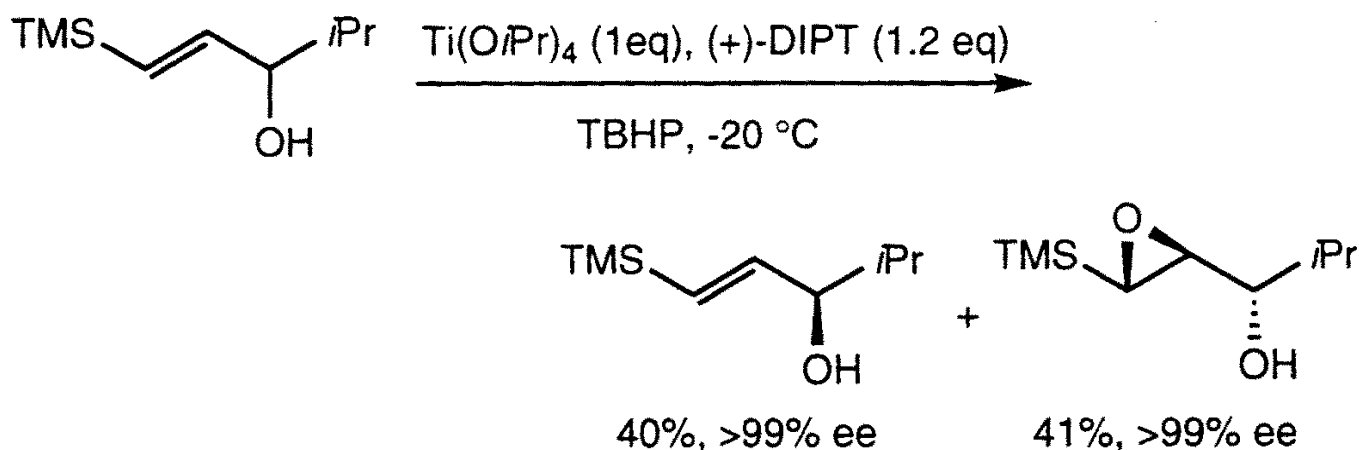
Scheme 3. Enantiofacial selectivity in the epoxidation of allylic alcohols



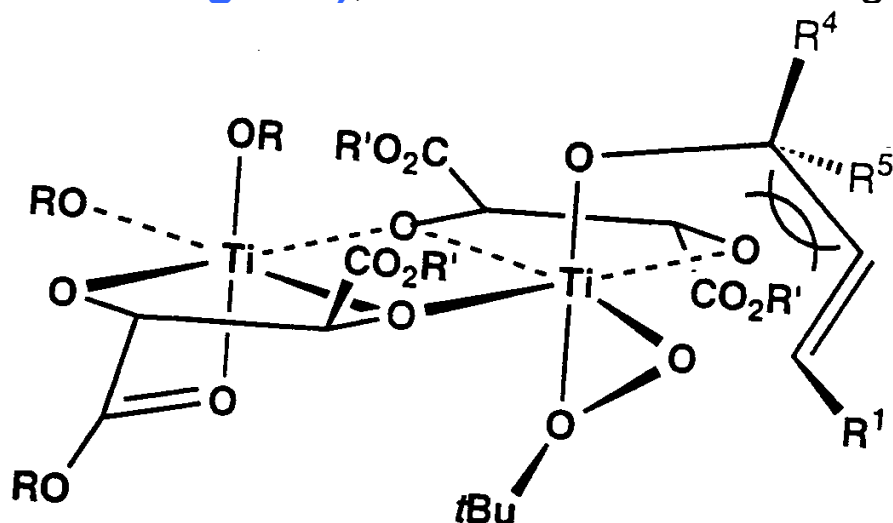
Diastereoselective Variante: (kinetische Racematspaltung mögl.)



Scheme 4. Diastereofacial selectivity in the epoxidation of racemic allylic alcohols



Templat aus **präkoordiniertem Substrat (Einschränkung der Freiheitsgrade)**, aus chiraalem Induktorligand und Oxidans:

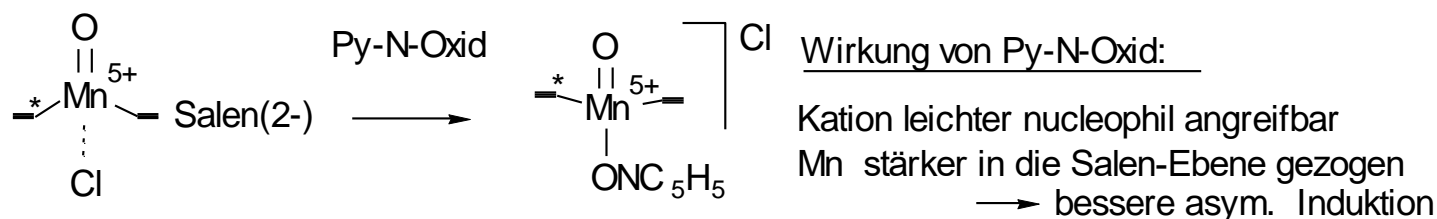
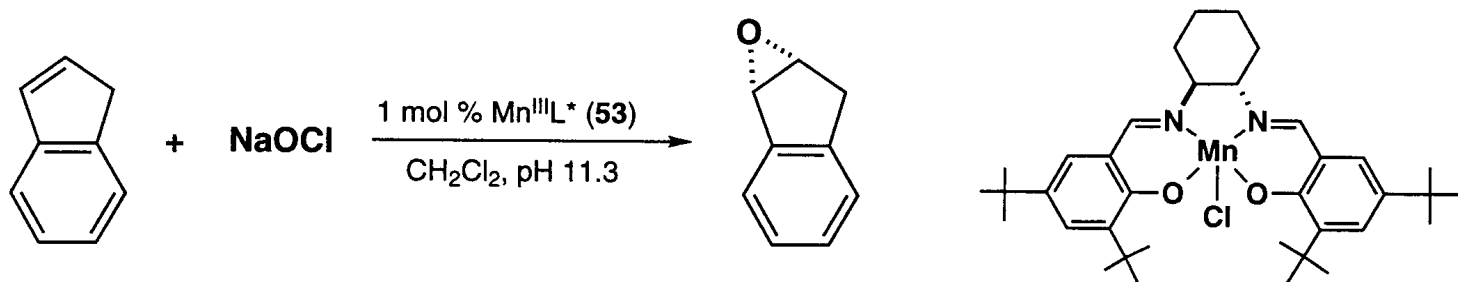


Enantiomer-Differenzierung: Das langsam reagierende *R*-Enantiomer ($R^4 = \text{H}$, $R^5 \neq \text{H}$) erleidet sterische Repulsion zwischen Tartrat und R^5).

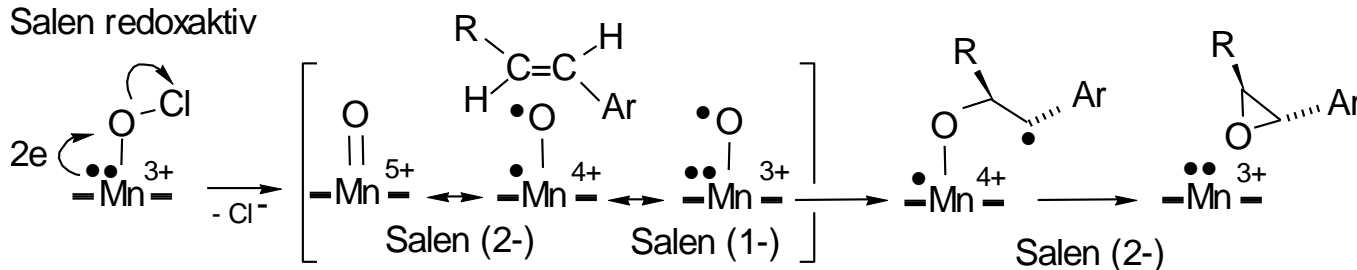
Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung

Anwendungsbreite: Insbesondere arylsubstituierte Olefinen ohne Ankerfunktion

Anderes Prinzip des Oxentransfers: Epoxidation mittels C_2 -symmetrischer Salen-Mangan(III)-Komplexe, Hypochlorit oder PhIO als Oxidanzien, Mn(V)-Oxen-Komplexe als Oxenoid, Pyridin-N-oxid als Hilfsligand (verdrängt Chlorid).



Salen redoxaktiv

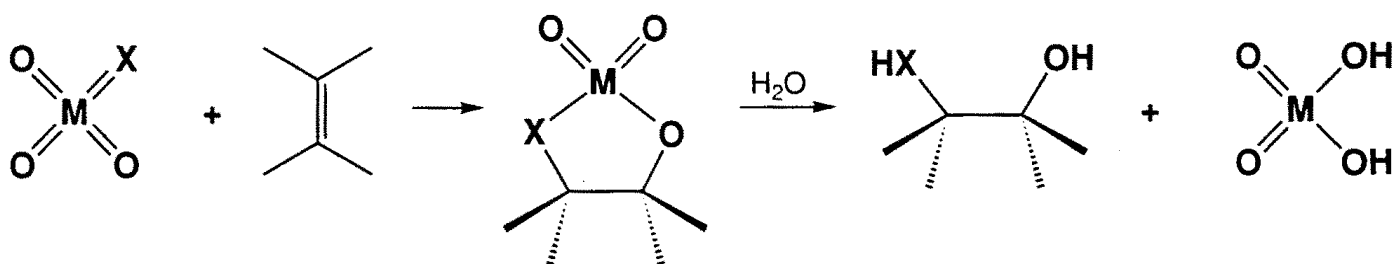


8.2.3 Cis-Hydroxylierung von Olefinen zu Diolen (inkl. stereoselektive Varianten)

Die säurekatalysierte Ringöffnung von Epoxiden durch Wasser (Hydrolyse) liefert gewöhnlich trans-Diole, wie aber gelangt man zu cis-Diolen?

Antwort: Mit [MnO₄]⁻ (stöchiometrisch), insbesondere aber mit [OsO₄] und seinen Komplexen.

Prinzip der stöchiometrischen Reaktion: Bildung zyklischer Osmium(6)säureester (Osmate(6)) aus Osmiumtetroxid (Osmium(8)säureanhydrid)

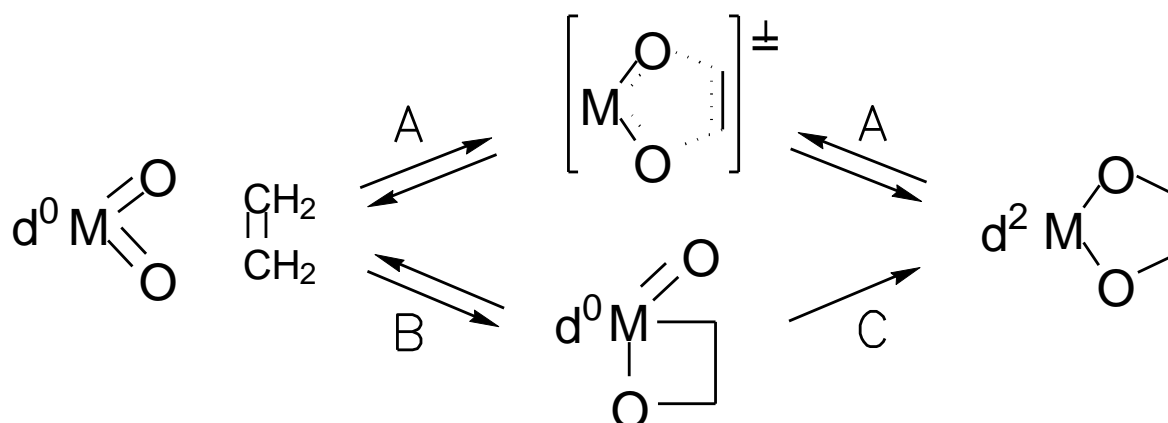


X = O, NR; M = Os, Ru, Mn

Scheme 1. General representation of dihydroxylation and related reactions.

Mechanistische Alternativen:

konzertiert [2+3], energetisch günstiger (E_a !)

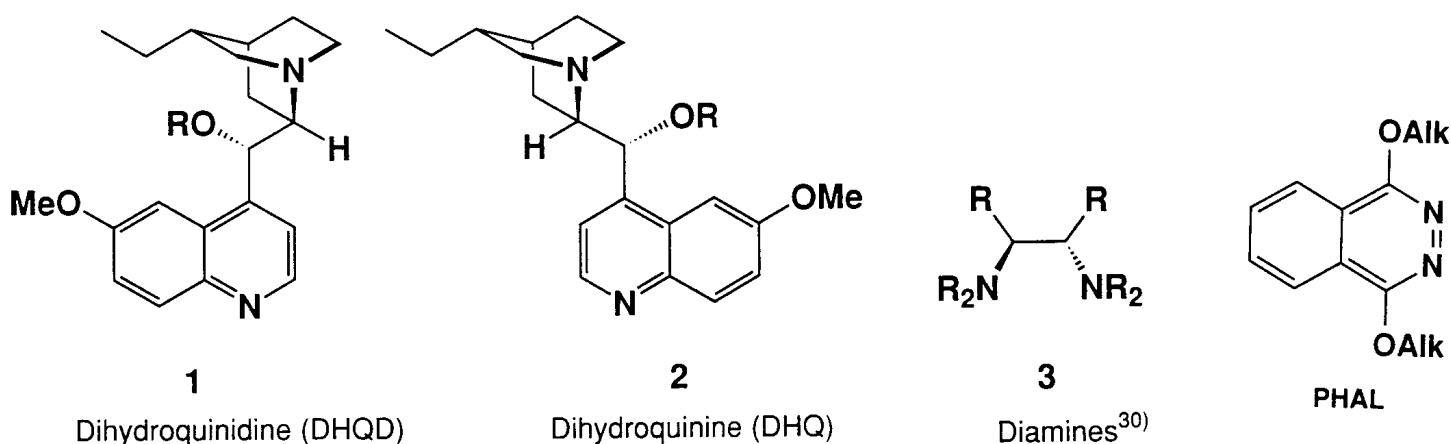


schrittweise [2+2], 1,2-Umlagerung (widerlegt)

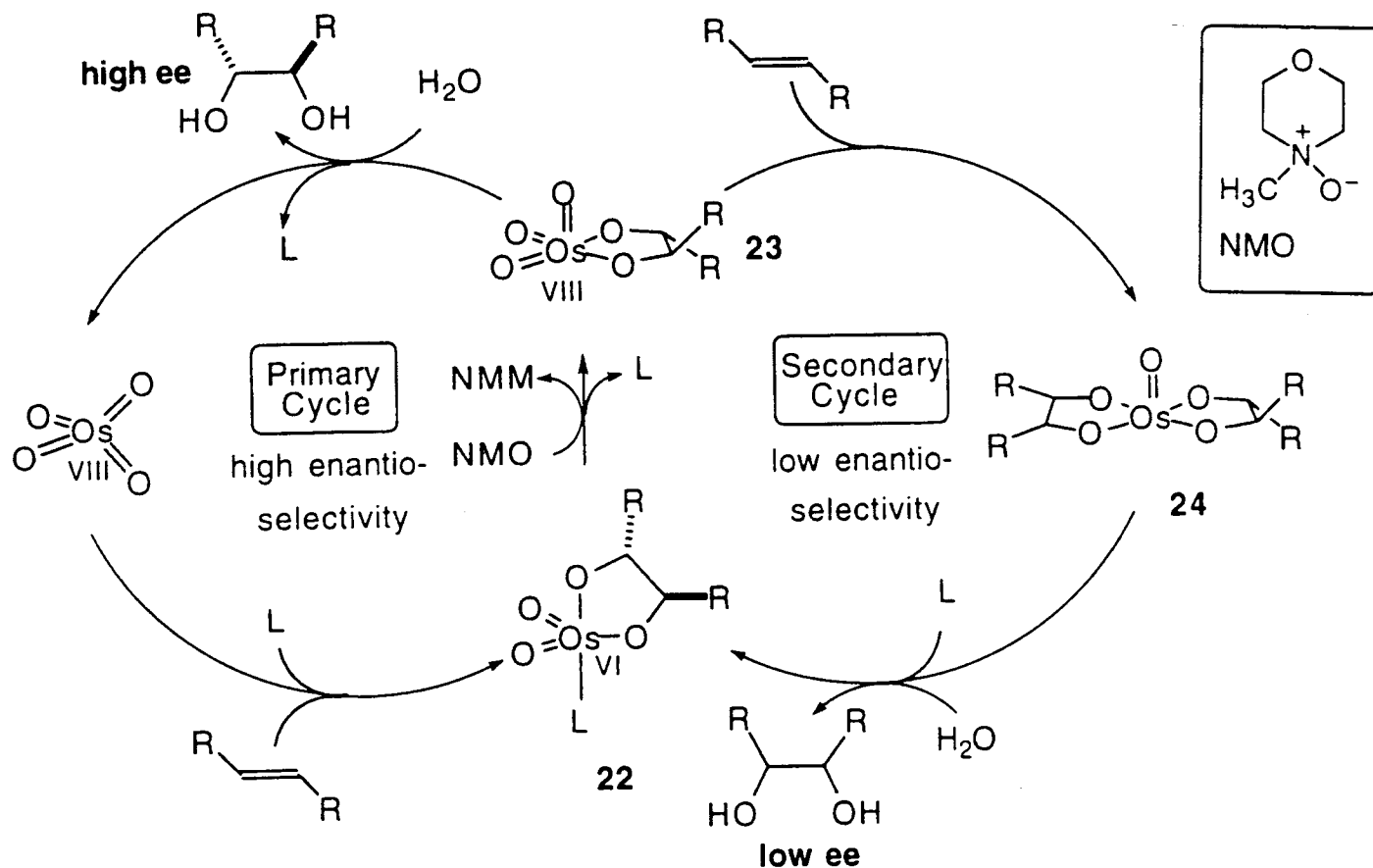
Asymmetrische Dihydroxylierung (AD) nach Sharpless:

Chirale tert.-Amin-Liganden L: Zwei Cinchona-Alkaloid-Einheiten (DHQD, DHQ = „Alk“)

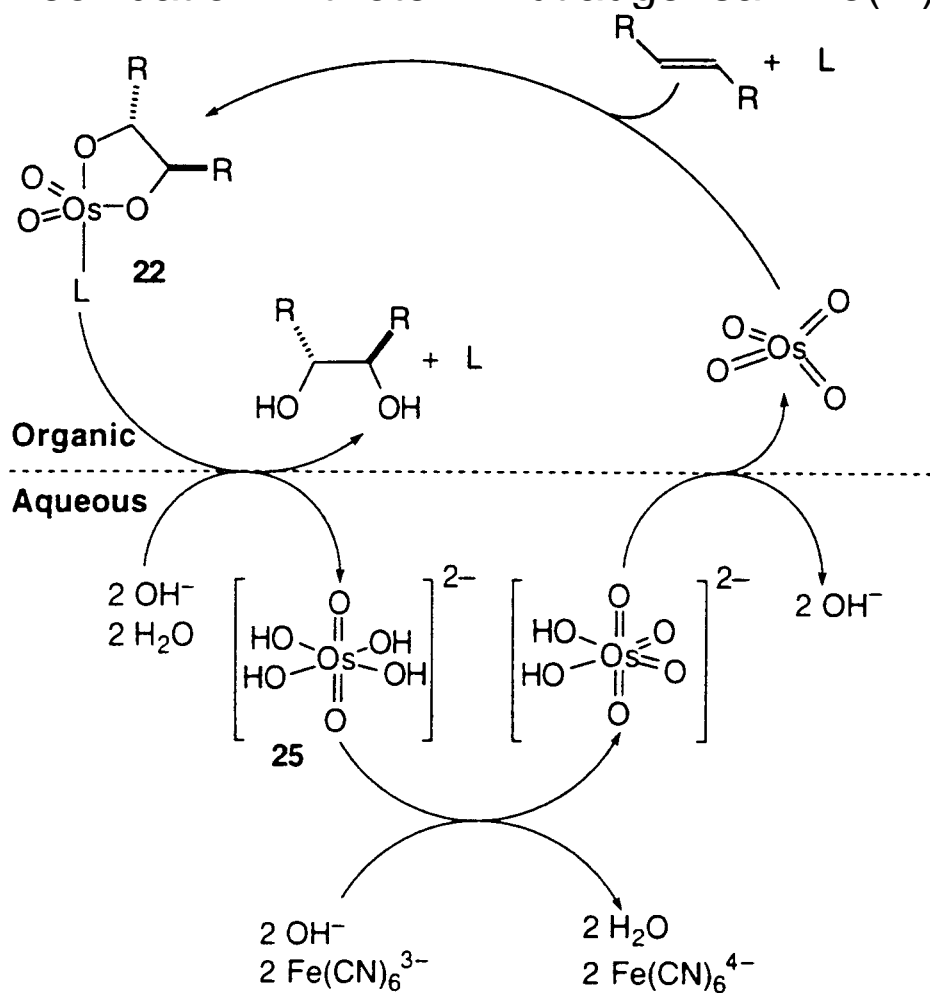
verknüpft über einen N-Heterocyclus als Spacer (z.B. Phthalazin PHAL):



Katalytischer Kreisprozess: Reoxidation von Os(+6) zu Os(+8) mit **NMO** (N-Methyl-morpholin-N-oxid) als **Oxidans** in Aceton/ H_2O :



Katalytischer Zweiphasen-Kreisprozess: Reoxidation mit rotem Blutlaugensalz Fe(III)



Die Reoxidation von Os(+6) zu Os(+8) kann bei speziellen pH Bedingungen sogar mit **Luftsauerstoff als Oxidans** gelingen (M. Beller).

9.3 Olefine zu Aziridinen, Aminoalkoholen (inkl. stereoselektive Varianten)

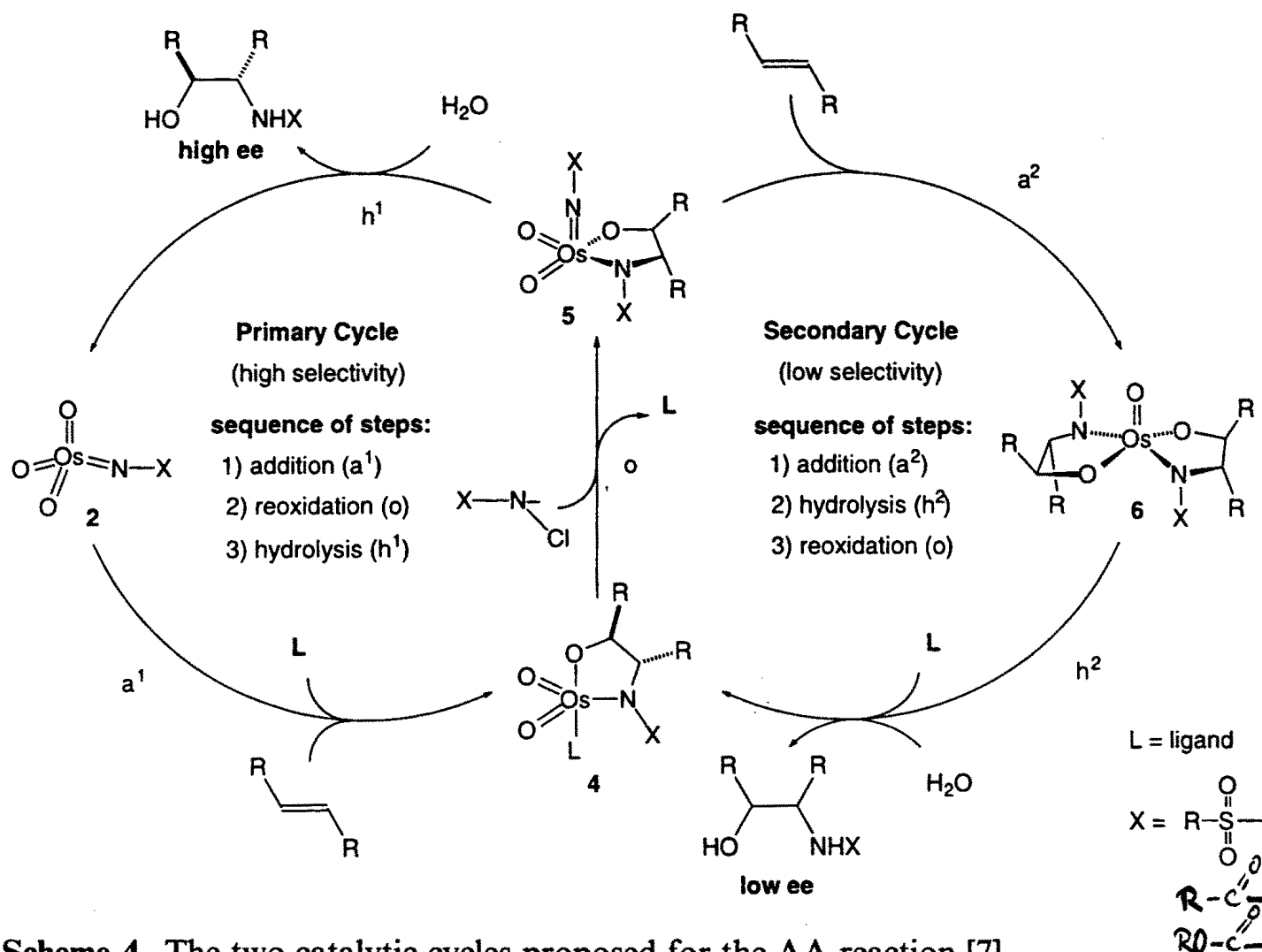
Asymmetrische Aminohydroxylierung von Olefinen (AA)

Katalysator: Wie bei Asym. Dihydroxylierung (AD);
 $K_2[OsO_2(OH)_4]$ + PHAL-Liganden
Oxidans: **Nitrenoide**; N-Halogen-amide generiert aus
 Säureamiden + NaOH + tBuOCl

Table 1. The three variants of the asymmetric aminohydroxylation reaction using cinnamates as substrates and the PHAL class of ligands

	Reagent	Major product		
Sulfonamide variant [5–7, 9]			R = Me: 65% yield 94% ee	R = <i>p</i> -Tol: 51–66% yield 81–89% ee
Carbamate variant [8–10]			R = Bn: 65% yield 94% ee	R = Et: 78% yield 99% ee
Amide variant [11]			81% yield 99% ee	

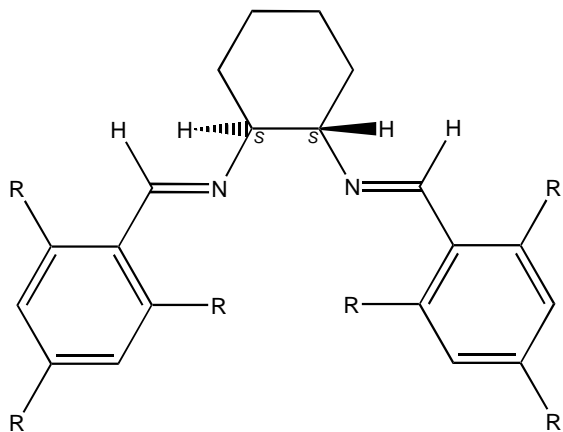
Mechanismus: Imido-Osmium(VIII)-Intermediate generiert durch oxidative Nitren-Addition



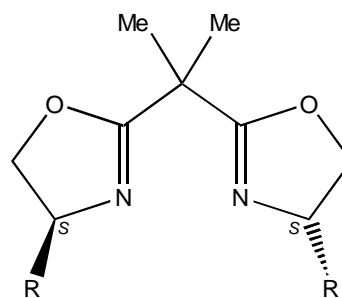
Scheme 4. The two catalytic cycles proposed for the AA reaction [7].

Asymmetrische Aziridinerung von Olefinen

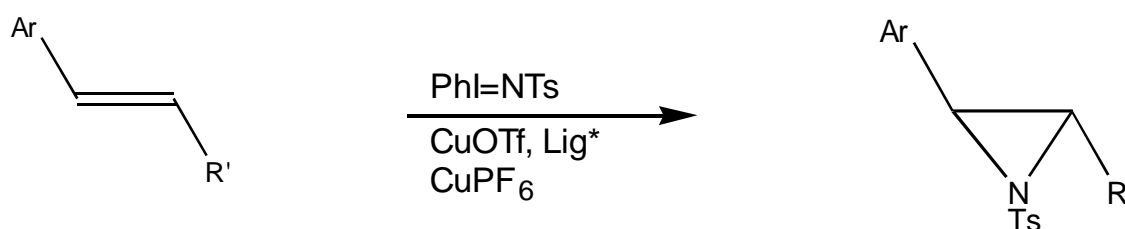
C₂-symmetr. Liganden „Lig*“, [Cu=NTs] Intermediate? Generiert über Zersetzung von **Sufonylaziden od. hypervalenten Iodverbindungen** Ph-I=NTs → Ph-I + [NTs] als Oxidanzien



E.N. Jacobsen, JACS **1993**, 115, 5326



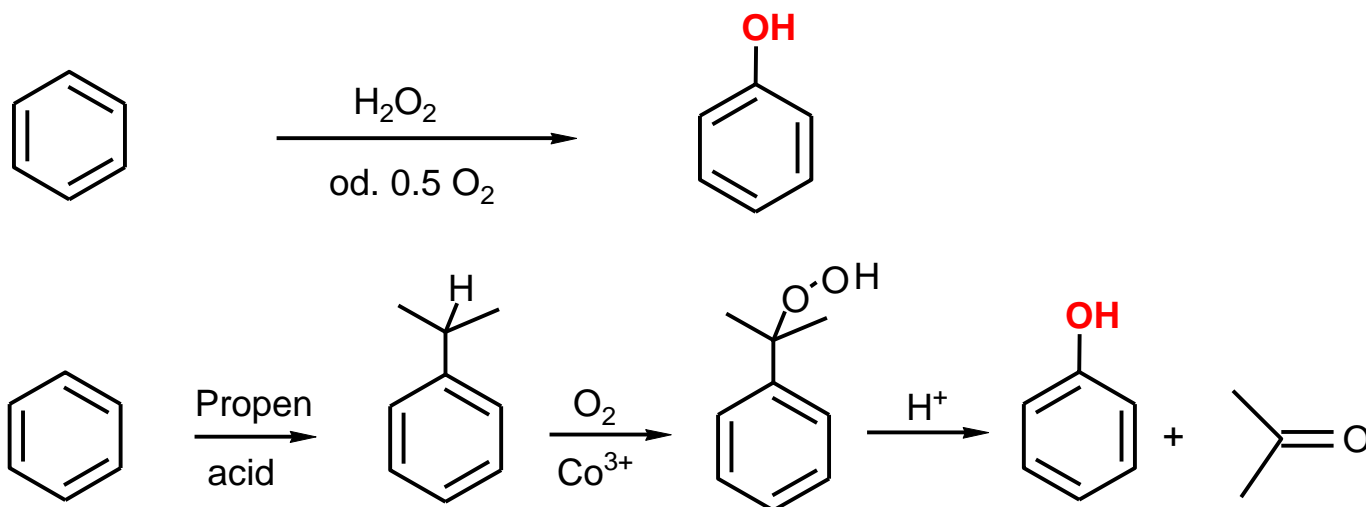
D.A. Evans, JOC **1991**, 56, 6744



9.4 Aromaten-Oxidation (Phenol und Vitamine)

Ungelöstes Problem:

Direktoxidation von Benzol zu Phenol (das als Zwischenprodukt leichter oxidiert wird als das Edukt):



Lösung des Problems durch **gekoppelten Prozess:**

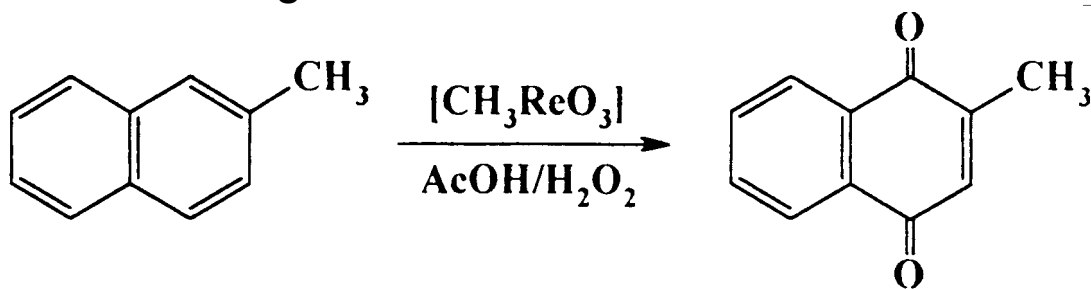
Cumol-Oxidation und Spaltung / Peroxidumlagerung des Cumylhydroperoxids zu **Phenol und Aceton (Hock-Verfahren)**.

Techn. Produktion von **Menadion (Vitamin K₃)** durch Oxidation von 2-Methylnaphthalin

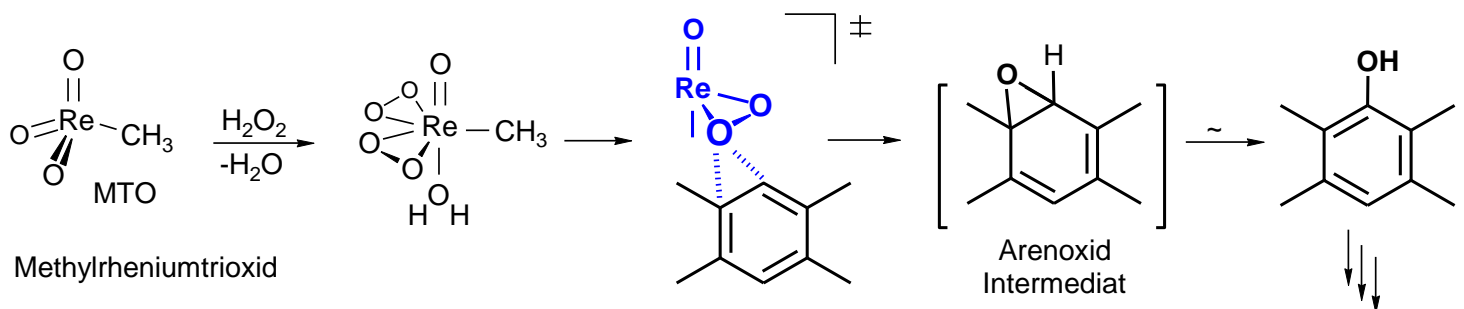
Aktivierung von H₂O₂ / HOAc mit Methylrheniumtrioxid (MTO),
Wasser inhibiert Kat. !

Chemoselektivität: ca. 60 %

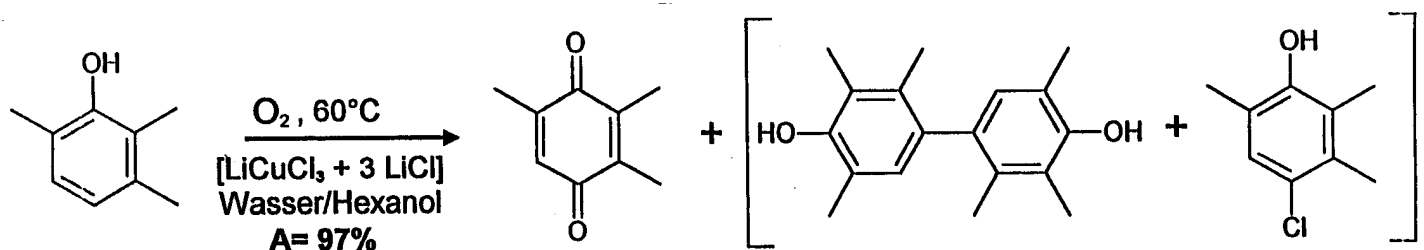
Regioselektivität 9 : 1: Der el.reichere methylsubstituierte Ring wird bevorzugt oxidiert



Mechanismus über Arenoxid-Intermediat Umlagerung

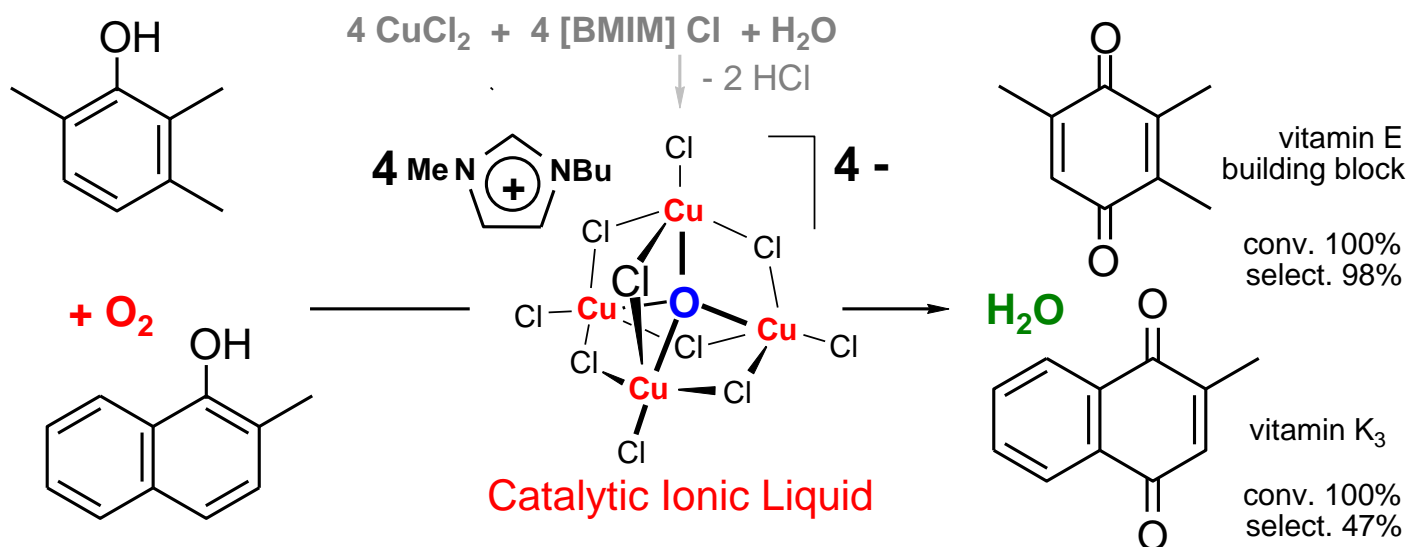


Kupfer-katalysierte Oxidation von Phenolen zu Chinonen mit Luft (Mitsubishi-Prozess, 6000 Jato):

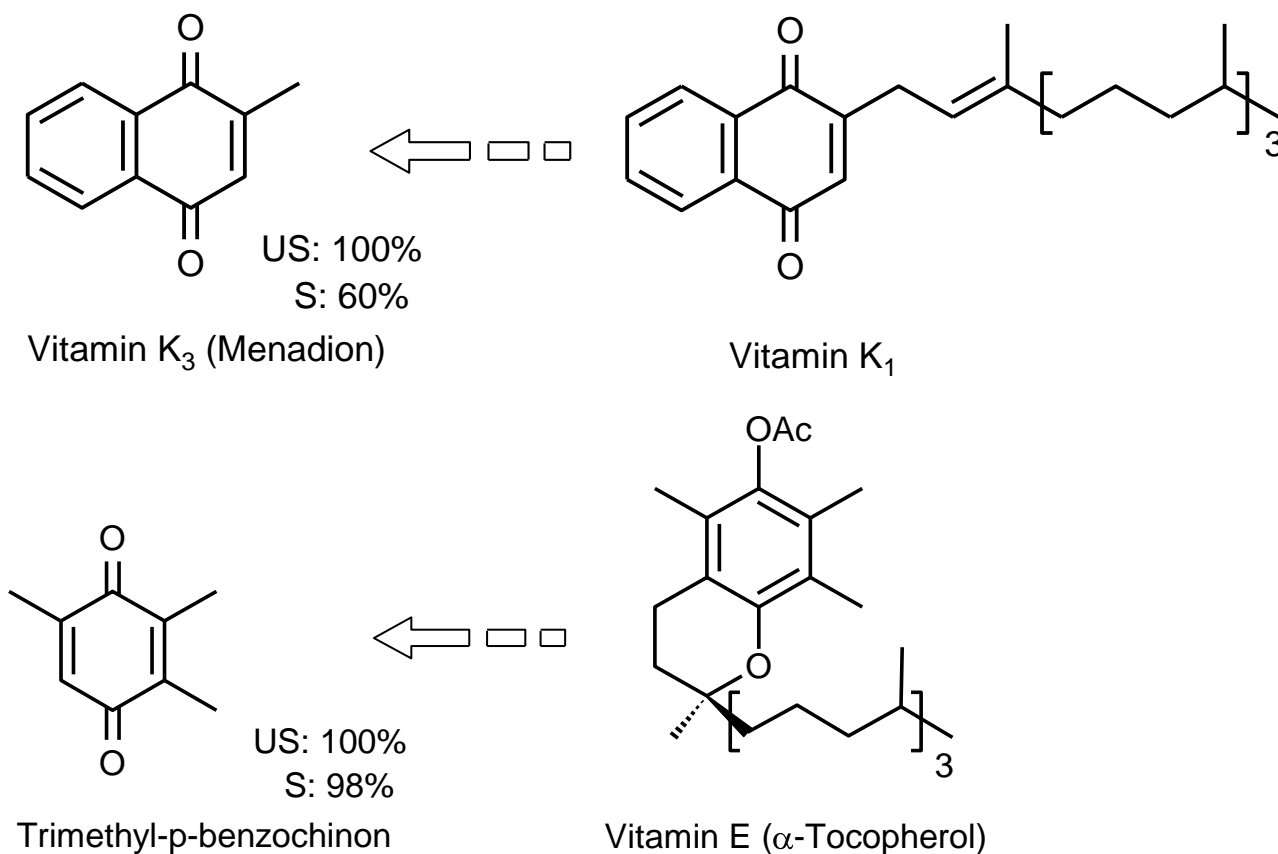


Verfahrenstechnische Variante in Cu-basierten katalytischen
Ionischen Flüssigkeiten und Isolierung / strukturelle

Charakterisierung eines redoxaktiven Oxo-tetracuprat-Clusters als katalytisches Intermediat:

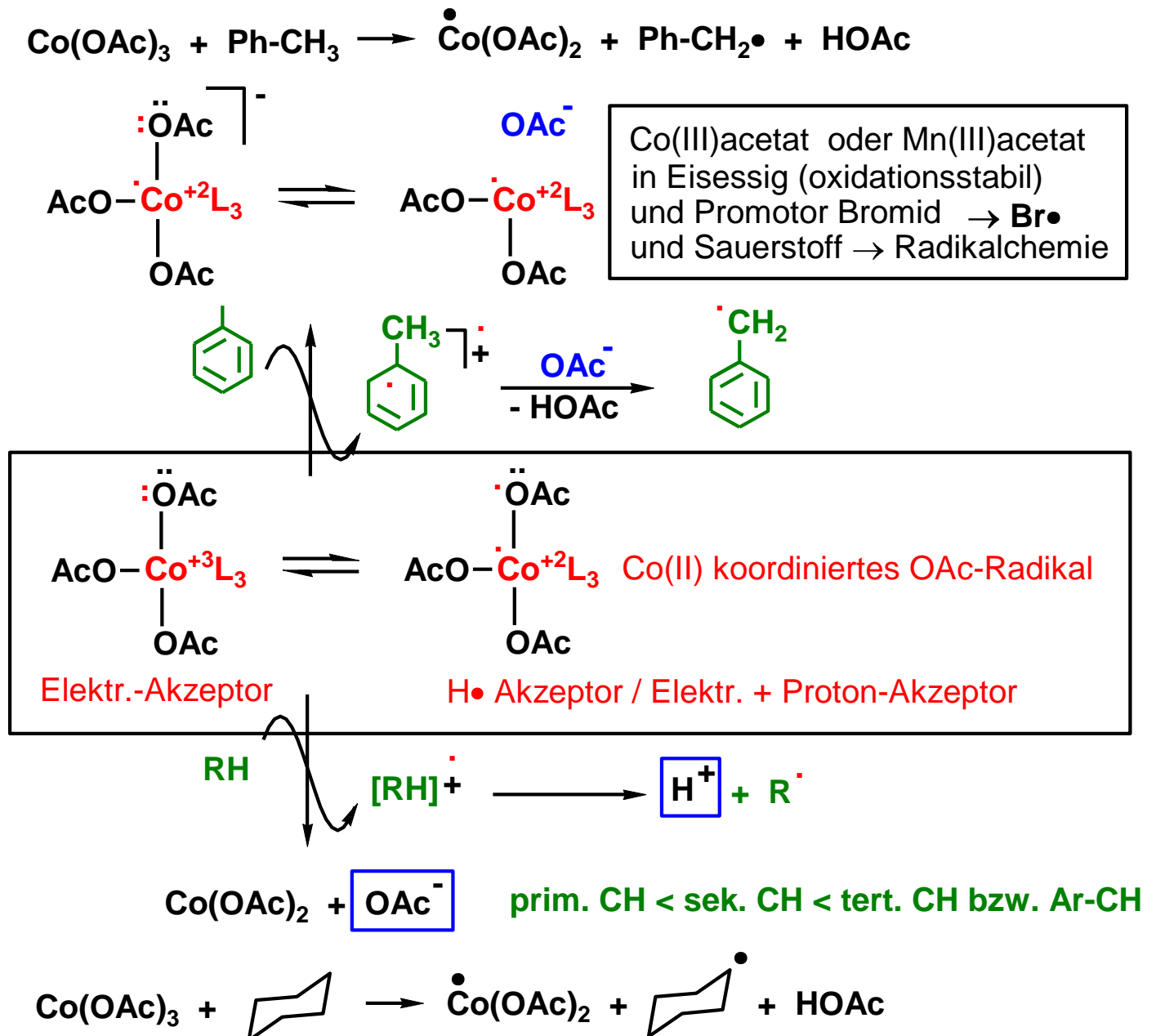


Bedeutung: **Chinone** sind wichtige industrielle Bausteine für die Synthese von **Vitaminen K₁ und E** als **Nahrungsmittel-Ergänzungstoffe**:



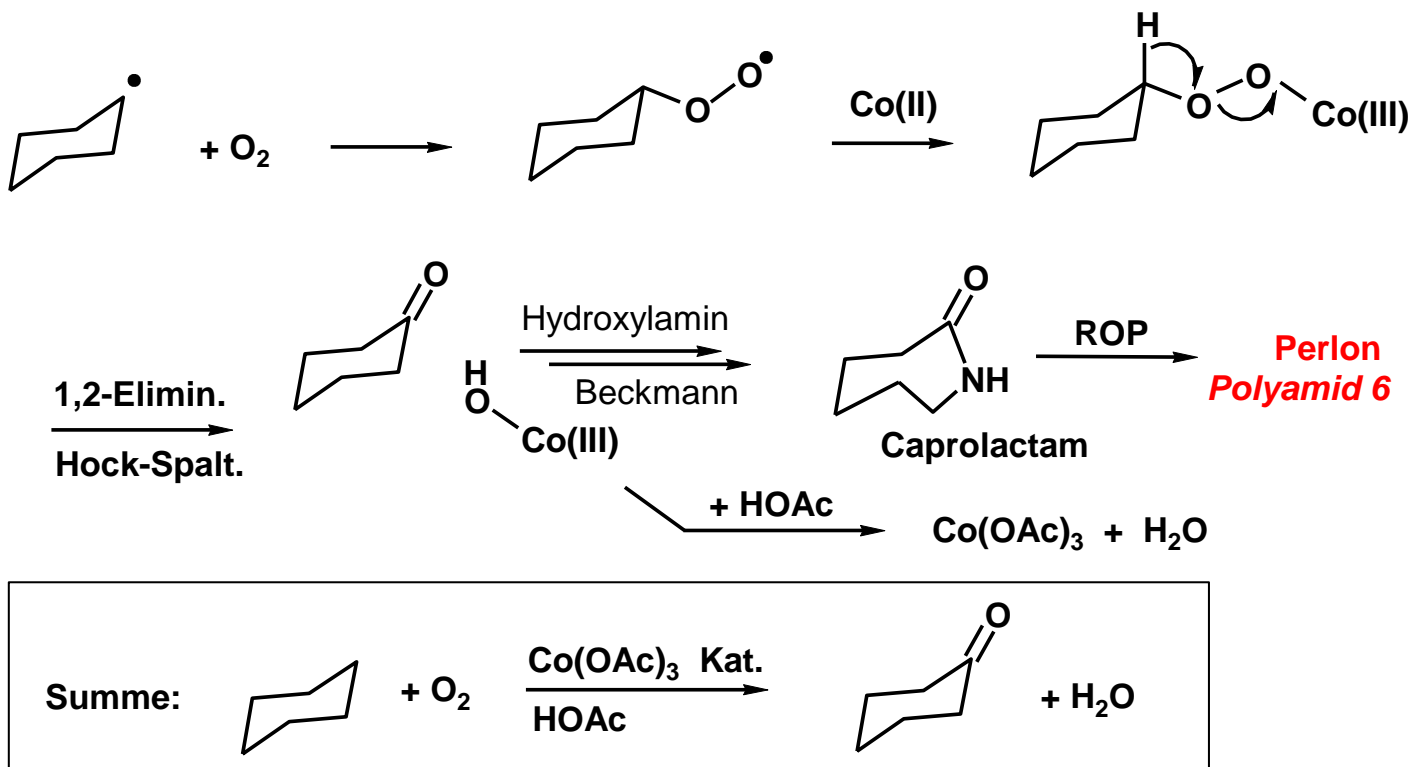
9.5 Aliphaten-Oxidation (Polyester, Polyamide)

Mechanismus der Generierung und des Zerfalls organischer Radikalkationen durch stark oxidierende Co(III)- bzw. Mn(III)-acetate (in Eisessig 100-150°C):



Als Promotor in manchen Fällen zugefügtes Bromid wird in niedriger Stationärkonzentration durch M(III) zu Bromradikalen oxidiert, die sehr selektiv die Radikalbildung bevorzugt an primären < sekundären < tertiären oder benzyliischen CH-Bindungen fördern.

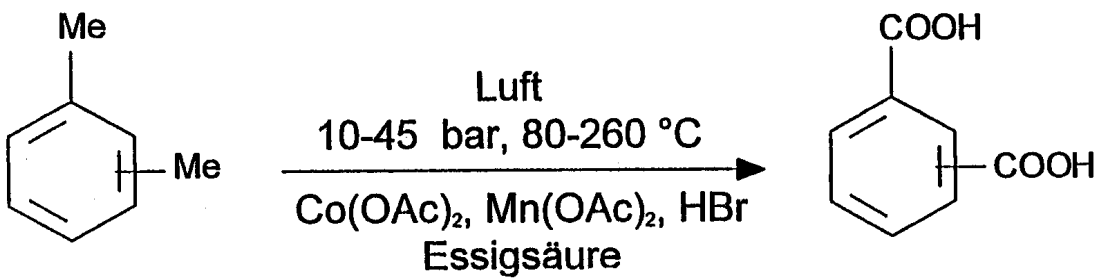
Folgereaktion der so generierten organischen Radikale mit Sauerstoff:



Diese Oxidationschemie hat Bedeutung für die Gewinnung von **Textilfasern aus Erdöl** (Benzol $\xrightarrow{\text{H}_2}$ Cyclohexan $\xrightarrow{\text{O}_2}$ Cyclohexanon $\xrightarrow{\text{H}_2\text{NOH}}$ Oxim $\xrightarrow{\text{H}^+}$ Caprolactam $\xrightarrow{\text{ROP}}$ Ringöffnungspolymerisation \rightarrow **Polyamid 6** $[-(\text{CH}_2)_5\text{-NH-CO-}]_n$

In ähnlicher Weise wird auch **n-Butan durch Sauerstoff zu Methyl(ethyl)keton (MEK)** oxidiert und **p-Xylol zu Terephthalsäure (Grundbaustein für Polyester).**

AMOCO-Terephthalsäure (TPA)-Prozess (auch „Mid-Century-Prozess“: > 4 Mio Jato !! ...das wohl „gewichtige“ Homogenkatalytische Verfahren)
Seitenketten-Oxidation von p-Xylol zu TPA mit Luft (HBr bzw. Bromid als Promotor):



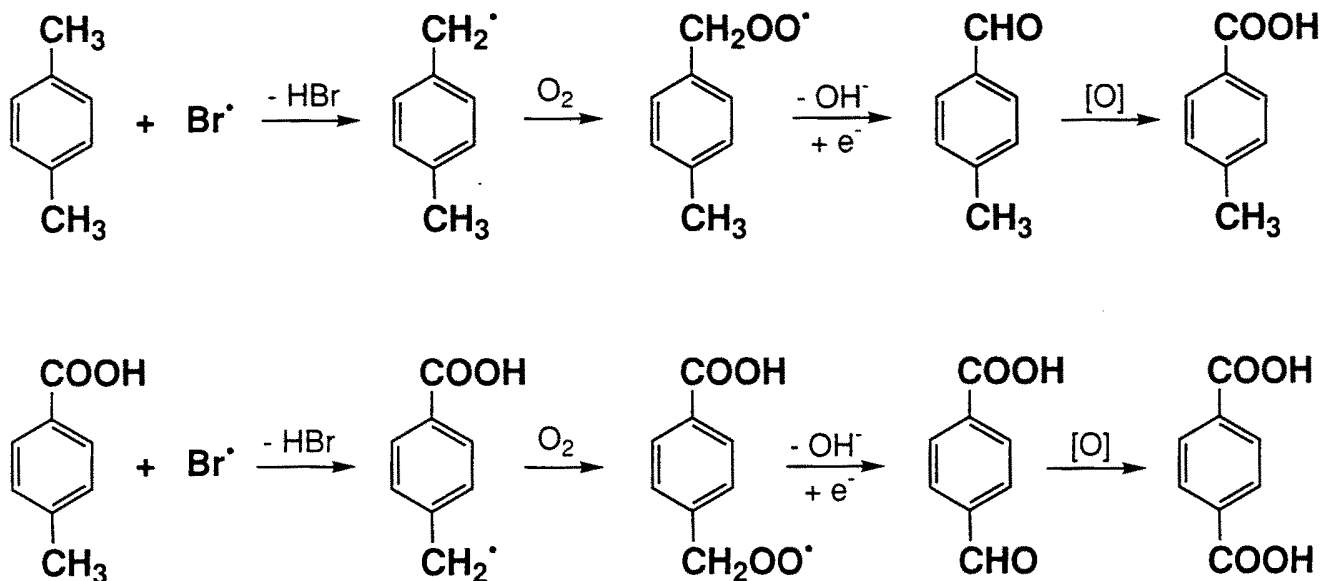
- **sehr hohe Aktivität (99 % Umsatz nach 1 h)**
- **sehr gute Selektivitäten über eine große Temperaturbreite (> 90 %)**

Quelle: Catal. Today 1995, 23, 69

Es ist egal, ob man mit Co(OAc)_3 oder bequemer mit Co(OAc)_2 in den Katalysezyklus einsteigt, da beide Stufen durchlaufen werden:

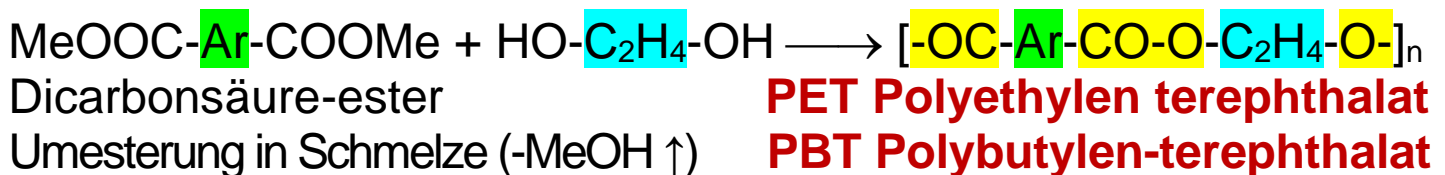


Mechanismus:



Scheme 3. Amoco TPA process.

Anwendung: Synthese v. **Polyestern** (Stoffe, Mikrofasern, PET-Flasch.)



Addendum:**Wesenszüge d. traditionellen enantioselekt. Komplexkatalyse:****1) Metallzentrum M vereint templatartig**

- a) Chiralen, enantiomerenreinen, konfigurativen stabilen Liganden **L*** (meist ein Cheltiligand: Erhöhung der konfigurativen Stabilität des Komplexes),
- b) das prochirale Substrat **S** (am besten gebunden über zwei Donorfunktionen: Festlegung der Reaktivkonfiguration des Komplexes und der Reaktivkonformation des Substrates),
- c) die zu kuppelnde Komponente **K** (H₂, O₂, CO, ROOH etc.) in komplexaktivierter Form.

2) Durch Komplexanbindung kommt es zur

- a) **enantiotopen Seitendifferenzierung** d. prochiralen Substrats,
- b) Ausbildung zweier zueinander **diastereomerer Übergangszustände** unterschiedlicher Aktivierungsenergie,
- c) Bevorzugung der niedrigeren Barriere, sofern die Reaktion unter **kinetischer Kontrolle** (irreversibel, Übergangszustandskontrolliert, bei tiefen Temperaturen) und nicht unter thermodynamischer Kontrolle (reversibel, Grundzustandskontrolliert, bei hohen Temperaturen) geführt wird,
- d) Entstehung eines weitgehend **diastereomerenreinen Produktkomplexes**, der in enantiomerenreines Produkt und enantiomerenreinen Katalysator **dissoziiert**.

3) Seltener, aber nicht unbekannt, sind hoehenantio-selektive Katalysen

- a) mit **monodentaten chiralen Induktorliganden** (mit asymm. C-, P-Atom, mit axialer- oder planarer Chiralität)
- b) in denen das Substrat ohne Präkoordination (Aktivierung durch das Metall) über einen durch chirale Liganden L* eingeschränkten Weg mit der **Reaktivfunktion** $[L^*M-X] \rightarrow S$ reagiert (Beispiele: asymm. Hydrierung nach Noyori, Epoxidierung nach Jacobsen-Katsuki, AD nach Sharpless).
- c) **Chiral-at-Metal-Komplexkatalyse**: siehe AG Meggers