

*Teubner Studienbücher Chemie*

Dirk Steinborn

# **Grundlagen der metallorganischen Komplekkatalyse**

# *Teubner Studienbücher Chemie*

Herausgegeben von

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Elschenbroich, Marburg

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Friedrich Hensel, Marburg

Prof. Dr. phil. Henning Hopf, Braunschweig

Die Studienbücher der Reihe Chemie sollen in Form einzelner Bausteine grundlegende und weiterführende Themen aus allen Gebieten der Chemie umfassen. Sie streben nicht die Breite eines Lehrbuchs oder einer umfangreichen Monographie an, sondern sollen den Studenten der Chemie – aber auch den bereits im Berufsleben stehenden Chemiker – kompetent in aktuelle und sich in rascher Entwicklung befindende Gebiete der Chemie einführen. Die Bücher sind zum Gebrauch neben der Vorlesung, aber auch anstelle von Vorlesungen geeignet. Es wird angestrebt, im Laufe der Zeit alle Bereiche der Chemie in derartigen Lehrbüchern vorzustellen. Die Reihe richtet sich auch an Studenten anderer Naturwissenschaften, die an einer exemplarischen Darstellung der Chemie interessiert sind.

Dirk Steinborn

# Grundlagen der metallorganischen Komplekkatalyse



Teubner

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

### **Prof. Dr. Dirk Steinborn**

Geboren 1946 in Berlin; Studium der Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin (1969 Diplom); 1974 Promotion an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg bei R. Taube; 1981-1983 Arbeit in der chemischen Industrie; 1984 Dr. sc. nat. (seit 1991 Dr. rer. nat. habil.); 1985 Facultas Docendi; 1987 Hochschuldozent an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg; seit 1992 C4-Professor für Anorganische Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

1. Auflage Januar 2007

Alle Rechte vorbehalten

© B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2007

Lektorat: Ulrich Sandten / Kerstin Hoffmann

Der B.G. Teubner Verlag ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media.

[www.teubner.de](http://www.teubner.de)



Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Umschlaggestaltung: Ulrike Weigel, [www.CorporateDesignGroup.de](http://www.CorporateDesignGroup.de)

Druck und buchbinderische Verarbeitung: Strauss Offsetdruck, Mörlenbach

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Printed in Germany

ISBN 978-3-8351-0088-6

# Vorwort

Die Katalyse ist als grundlegendes Prinzip zur Überwindung der kinetischen Hemmung chemischer Reaktionen von fundamentaler Bedeutung in der Chemie. Das trifft gleichermaßen für die Grundlagen- und angewandte Forschung wie für industrielle Anwendungen zu. Es wird geschätzt, dass heute 85–90 % aller Produkte der chemischen Industrie in katalytischen Prozessen erzeugt werden. Das Wesen der Katalyse und die Zusammenhänge zwischen Katalysatorstruktur und katalytischer Wirkung wissenschaftlich fundiert zu verstehen, ist nicht nur eine Herausforderung für die Grundlagenforschung, sondern auch unabdingbare Voraussetzung für eine zielgerichtete Entwicklung besserer und völlig neuartiger Katalysatoren.

Die metallorganische Komplexkatalyse, also homogene Katalysen durch Metallkomplexe – in den allermeisten Fällen Übergangsmetallkomplexe –, bei denen metallorganische Intermediate auftreten, ist ein vergleichsweise junges Teilgebiet der Katalyse. Für seine Entwicklung wirkte die Entdeckung der Niederdruckpolymerisation von Ethen durch metallorganische Mischkatalysatoren von Karl Ziegler am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr Ende 1953 wie eine Initialzündung. In den darauf folgenden Jahrzehnten hat sich die metallorganische Komplexkatalyse zu einem der bedeutendsten und innovativsten Wissenschaftsgebiete in der Chemie entwickelt. Sie ist integraler Bestandteil der modernen organischen Chemie und hat die Entwicklung von völlig neuartigen Synthesemethoden sowie von Synthesen mit außergewöhnlicher Selektivität und Aktivität bei hoher Atomökonomie ermöglicht. Metallkomplexkatalysierte großtechnische Verfahren zur Synthese von organischen Industriechemikalien und von Hochpolymeren sowie Verfahren zur Synthese von bioaktiven Verbindungen sind Eckpfeiler einer modernen chemischen, pharmazeutischen und agrochemischen Industrie, die an hohen ökologischen Standards und den ökonomischen Erfordernissen orientiert ist.

Das unerschöpfliche Potenzial der metallorganischen Komplexkatalyse wird deutlich, wenn man sich die große Anzahl der katalytisch relevanten Übergangsmetalle in ihren vielfältigen Oxidationsstufen und die breite Palette an Coliganden vor Augen führt. Wesentliche wissenschaftliche Grundlage der metallorganischen Komplexkatalyse sind die Organometallchemie und die Koordinationschemie. Schlüssel zum Verständnis der metallorganischen Komplexkatalyse sind dabei in jedem Fall fundierte Kenntnisse zum Katalysemechanismus.

Dementsprechend liegt der Schwerpunkt in diesem Studienbuch, das die Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse vermittelt, nicht auf dem Detail, sondern es wird ein Verständnis des Reaktionsablaufes von metallkomplexkatalysierten Reaktionen angestrebt. Somit werden zunächst die (wenigen) für die Katalyse relevanten metallorganischen Elementarschritte erläutert und davon ausgehend wichtige metallkomplexkatalysierte Reaktionen abgehandelt. Dabei stehen die mechanistischen Aspekte im Mittelpunkt. Das soll den Leser befähigen, das Wesen der Prozesse zu begreifen, und eine Grundlage für ihn sein, das Gelernte kreativ anzuwenden und gegebenenfalls auch weiterzuentwickeln.

Diese Diktion findet auch in der Stoffauswahl ihren Niederschlag. Ohne Vollständigkeit anzustreben, war es ein Anliegen des Autors, dass sich in den abgehandelten Reaktionen die ganze Breite des Wissenschaftsgebietes widerspiegelt. Schwerpunkte sind dabei technisch wichtige Prozesse und neuere Entwicklungen mit interessanten mechanistischen Aspekten.

Der Zugang zu weiterführenden Informationen ist durch ein Literaturverzeichnis gegeben, das schwerpunktmäßig Übersichtsartikel, aber auch neuere Originalarbeiten enthält. Aufgaben sollen nicht nur den abgehandelten Stoff hinterfragen, sondern auch vertiefende Kenntnisse vermitteln. Dementsprechend sind die am Schluss des Buches zusammengestellten Antworten sehr ausführlich gehalten. Wissenswertes aus dem Umfeld der Komplekxkatalyse, das für das Verständnis wichtig ist, ist in Form von „Exkursen“ in den Text eingefügt.

Herrn Prof. Dr. R. Taube (Halle) bin ich zu besonderem Dank für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und für Diskussionen verpflichtet. Frau Dipl.-Chem. C. Vetter danke ich herzlich für die Anfertigung eines Teiles der Formelzeichnungen sowie Frau A. König und Herrn Dipl.-Chem. M. Werner für das sorgfältige Korrekturlesen des Manuskriptes. Mein Dank gilt auch dem Fachinformationszentrum Chemie (Berlin) für die Kooperation sowie Herrn U. Sandten und Frau K. Hoffmann vom Teubner-Verlag für die angenehme Zusammenarbeit.

Dirk Steinborn

Halle, im November 2006

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Die Anfänge katalytischer Forschung	1
1.2	Die Katalysedefinitionen von Berzelius und Ostwald	4
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Komplexkatalyse</b>	<b>8</b>
2.1	Homogene <i>versus</i> heterogene Katalyse	8
2.2	Katalysezyklen	10
2.3	Aktivität und Produktivität von Katalysatoren	11
2.4	Selektivität und Spezifität von Katalysatoren	12
2.5	Ermittlung von Katalysemechanismen	14
2.6	Glossar der Katalyse	17
2.7	Die Entwicklung der metallorganischen Komplexkatalyse	20
<b>3</b>	<b>Elementarschritte in der metallorganischen Komplexkatalyse</b>	<b>25</b>
3.1	Abspaltung und Koordination von Liganden	25
3.2	Oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen	28
3.3	Oxidative Kupplungen und reduktive Spaltungen	32
3.4	Insertion von Olefinen und $\beta$ -Wasserstoffeliminierungen	34
3.5	$\alpha$ -Wasserstoffeliminierungen und Carbeninsertionsreaktionen	36
3.6	Addition von Nucleophilen und heterolytische Fragmentierungen	38
3.7	Insertion und Extrusion von CO	41
3.8	Einelektronenreduktion und -oxidation	42
<b>4</b>	<b>Hydrierungen von Olefinen</b>	<b>44</b>
4.1	Einführung	44
4.2	Der Wilkinson-Katalysator	45
	4.2.1 Grundlagen	45
	4.2.2 Mechanismus der Olefinhydrierung	46
4.3	Enantioselektive Hydrierungen	49
	4.3.1 Grundlagen	49
	4.3.2 Vertiefung – kinetisch kontrollierte Enantioselektivität	54
4.4	Diwasserstoffkomplexe und H <sub>2</sub> -Aktivierung	59

4.4.1	Diwasserstoffkomplexe	59
4.4.2	Aktivierung von Diwasserstoff	62
4.5	Transferhydrierungen	64
<b>5</b>	<b>Hydroformylierung von Olefinen und Fischer-Tropsch-Synthese</b>	<b>66</b>
5.1	Cobaltkatalysatoren	66
5.2	Phosphanmodifizierte Rhodiumkatalysatoren	69
5.3	Enantioselektive Hydroformylierungen	73
5.4	Bedeutung der Hydroformylierung und Ausblick	76
5.5	Die Fischer-Tropsch-Synthese	80
<b>6</b>	<b>Carbonylierung von Methanol und Kohlenmonoxid-Konvertierung</b>	<b>85</b>
6.1	Grundlagen	85
6.2	Das Monsanto-Verfahren	87
6.3	Synthese von Acetanhydrid	91
6.4	Der Cativa-Prozess	92
6.5	Kohlenmonoxid-Konvertierung	96
<b>7</b>	<b>Metathese</b>	<b>100</b>
7.1	Metathese von Olefinen	100
7.1.1	Einführung	100
7.1.2	Mechanismus	101
7.1.3	Mechanismus – Vertiefung	105
7.1.4	Metathese von Cycloalkenen	107
7.1.5	Metathese von acyclischen Dienen	110
7.1.6	Enantioselektive Metathese	112
7.2	Metathese von Alkinen	112
7.3	$\sigma$ -Bindungsmetathese	115
7.4	Metathese von Alkanen	117
<b>8</b>	<b>Oligomerisation von Olefinen</b>	<b>123</b>
8.1	Die Ziegler'sche Aufbaureaktion	123
8.2	Nickeffekt und nickelkatalysierte Dimerisation von Ethen	125
8.3	Trimerisation von Ethen	130
8.4	Der Shell Higher Olefin Process (SHOP)	133



---

<b>9</b>	<b>Polymerisation von Olefinen</b>	<b>137</b>
9.1	Einführung	137
9.2	Ethenpolymerisation	138
9.2.1	Ziegler-Katalysatoren	138
9.2.2	Mechanismus – Vertiefung	141
9.2.3	Phillips-Katalysatoren	143
9.2.4	Polymertypen und Verfahrensspezifikationen	144
9.3	Propenpolymerisation	146
9.3.1	Regio- und Stereoselektivität	146
9.3.2	Ziegler-Natta-Katalysatoren	150
9.4	Metallocenkatalysatoren	154
9.4.1	Cokatalysatoren und Anioneneinfluss	154
9.4.2	$C_2$ - und $C_s$ -symmetrische Metallocenkatalysatoren	157
9.4.3	Metallocenkatalysatoren mit diastereotopen Koordinationstaschen	162
9.5	Nicht-Metallocen-Katalysatoren	168
9.6	Copolymerisation von Olefinen und CO	174
<b>10</b>	<b>C–C-Verknüpfung von Dienen</b>	<b>179</b>
10.1	Einführung	179
10.2	Allyl- und Butadienkomplexe	180
10.2.1	Allylkomplexe	180
10.2.2	Butadienkomplexe	183
10.3	Metallorganische Elementarschritte von Allylliganden	186
10.4	Oligo- und Telomerisation von Butadien	190
10.4.1	Cyclotrimerisation von Butadien	191
10.4.2	Cyclodimerisation von Butadien	197
10.4.3	Linearoligo- und Telomerisation von Butadien	202
10.5	Polymerisation von Butadien	206
10.5.1	Mechanismus	206
10.5.2	Allylnickel(II)-komplekxkatalysierte Butadienpolymerisation	209
10.5.3	Synthese und Eigenschaften von Polybutadienen	212
<b>11</b>	<b>C–C-Kupplungsreaktionen</b>	<b>216</b>
11.1	Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen	216

---

11.1.1	Einführung	216
11.1.2	Mechanismus von Kreuzkupplungen	217
11.1.3	Ausgewählte Kreuzkupplungen	220
11.2	Die Heck-Reaktion	226
11.3	Palladiumkatalysierte allylische Alkylierungen	231
<b>12</b>	<b>Hydrocyanierungen, -silylierungen und -aminierungen von Olefinen</b>	<b>237</b>
12.1	Einführung	237
12.2	Hydrocyanierungen	238
12.2.1	Grundlagen	238
12.2.2	Der DuPont-Adiponitril-Prozess	240
12.2.3	Ausblick	242
12.3	Hydrosilylierungen	245
12.3.1	Grundlagen	245
12.3.2	Ausblick	249
12.4	Hydroaminierungen	253
12.4.1	Grundlagen	253
12.4.2	Katalysatorotypen	254
<b>13</b>	<b>Oxidation von Olefinen und Alkanen</b>	<b>258</b>
13.1	Der Wacker-Prozess	258
13.1.1	Einführung	258
13.1.2	Mechanismus der Ethenoxidation	259
13.1.3	Oxypalladierungen von Olefinen	265
13.2	Epoxidierungen von Olefinen	267
13.2.1	Einführung	267
13.2.2	Epoxidierung von Ethen und Propen	270
13.2.3	Enantioselektive Oxidationen von Olefinen	274
13.2.4	Monooxygenasen	277
13.3	C–H-Funktionalisierungen von Alkanen	280
13.3.1	Einführung	280
13.3.2	C–H-Aktivierungen von Alkanen	280
13.3.3	C–H-Funktionalisierungen	283
<b>14</b>	<b>Lösungen zu den Aufgaben</b>	<b>288</b>

---

<b>Literatur</b>	<b>310</b>
<b>Sachverzeichnis</b>	<b>334</b>
<b>Verzeichnis der Exkurse</b>	
Klassifizierung von Liganden	27
Agostische C–H···M-Wechselwirkungen	29
Zur Oxidationsstufe von Metallen in Olefin- und Alkinkomplexen	31
Heterolytische Fragmentierungen (Grob'sche Fragmentierungen)	39
Prostereogenität, prostereogene Seiten	50
Das Curtin-Hammett-Prinzip	56
Der „Biss“ von <i>P,P</i> -Chelatliganden	79
Stabile Carbene als Liganden	104
Metallorganische Pinzettenkomplexe („Pincer“-Komplexe)	122
Ionische Flüssigkeiten	130
Hemilabile Liganden	133
Konfiguration von Polypropen	147
Analyse der Mikrostruktur von Polypropen	148
Topische Beziehungen von Molekülfragmenten	159
Fluktuiierende Moleküle	182
Sterische und elektronische Effekte von Phosphorliganden	200
Telomerisation	203
Zur Oxidationsstufe von Metallen in Komplexen	279

# Verzeichnis häufig benutzter Abkürzungen

Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
BD	Buta-1,3-dien
BINAP	chiraler Bis(phosphan)-Ligand (S. 51)
BINAPHOS	chiraler Phosphan/Phosphit-Ligand (S. 73)
bpy	2,2'-Bipyridin
Bz	Benzyl
COD	Cycloocta-1,5-dien
CDT	Cyclododeca-1,5,9-trien
CODH	Kohlenmonoxiddehydrogenase
Cp	Cyclopentadienylligand ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylligand ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )
Cy	Cyclohexyl
DACH	1,2-Diaminocyclohexan
DAT	Dialkyltartrat ( $\text{ROOC-CH(OH)-CH(OH)-COOR}$ )
dba	Dibenzylidenaceton ( $\text{PhCH=CH-CO-CH=CHPh}$ )
DCPD	Dicyclopentadien
DIOP	chiraler Bis(phosphan)-Ligand (S. 51)
DIPAMP	chiraler Bis(phosphan)-Ligand (S. 51)
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphano)ethan ( $\text{Me}_2\text{P(CH}_2)_2\text{PMe}_2$ )
DPPF	Bis(phosphan)-Ligand (S. 255)
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan ( $\text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_2\text{PPh}_2$ )
dppm	Bis(diphenylphosphano)methan ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ )
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphano)propan ( $\text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_3\text{PPh}_2$ )
DuPHOS	chiraler Bis(phospholan)-Ligand (S. 51)
DVCB	1,2-Divinylcyclobutan
GLUP	chiraler Bis(phosphinit)-Ligand (S. 51)
Hacac	Acetylaceton
hmpa	Hexamethylphosphorsäuretrimaid
HOTf	Trifluorsulfonsäure ( $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ )
HOTs	<i>p</i> -Tosylsulfonsäure ( <i>p</i> - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ )
H <sub>2</sub> pc	Phthalocyanin
H <sub>2</sub> salen	<i>N,N'</i> -Bis(salicyliden)ethylendiamin
L	Ligand
LAO	lineare $\alpha$ -Olefine ( <i>linear <math>\alpha</math>-olefins</i> )
LM	Lösungsmittel
Ln	Seltenerd-Metall
[M]	Metallkomplex, vgl. S. 25
MAO	Methylaluminoxan
Mes	Mesityl

MOP	chiraler Monophosphanligand (S. 249)
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben ( <i>N-heterocyclic carbene</i> ), vgl. S. 104
Nu	Nucleophil
P	Polymerkette
PE	Polyethen (HDPE = high density PE, LDPE = low density PE, LLDPE = linear low-density PE)
PHOX	chiraler 2-(Phosphinophenyl)oxazolin-Ligand (S. 231)
PP	Polypropen ( <i>a</i> -PP = ataktisch, <i>i</i> -PP = isotaktisch, <i>s</i> -PP = syndiotaktisch)
R	Alkyl, Aryl, H, ... (sofern nicht anders angegeben)
s	Solvensmolekül (als Ligand), vgl. S. 25
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-diamin (Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )
Tol	Tolyl
Xantphos	Bis(arylphosphan)-Ligand (S. 255)
X	anionischer Ligand/Substituent
VCH	4-Vinylcyclohex-1-en
ADMET	acyclische Dienmetathese-Polymerisation ( <i>acyclic diene metathesis polym.</i> )
ADIMET	acyclische Diin-Metathese ( <i>acyclic diyne metathesis</i> )
ARCM	enantioselektive RCM ( <i>asymmetric RCM</i> )
AROM	enantioselektive ROM ( <i>asymmetric ROM</i> )
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>density functional theory</i> )
K.Z.	Koordinationszahl
ON(M)	Oxidationsstufe von M
P	Polymerisationsgrad
QM/MM	quantenchemische Methode/molekülmechanische Methode
RCM	Ringschlussmetathese ( <i>ring-closing metathesis</i> )
ROM	Ringöffnungsmetathese ( <i>ring-opening metathesis</i> )
ROMP	Ringöffnungsmetathesepolymerisation ( <i>ring-opening metathesis polym.</i> )
TOF	Umsatzfrequenz ( <i>turnover frequency</i> )
TON	Umsatzzahl ( <i>turnover number</i> )
<i>T<sub>g</sub></i>	Glas(übergangs)temperatur
<i>ve</i>	Valenzelektron(en)
χ(E)	Elektronegativität von E
□	freie Koordinationsstelle, vgl. S. 25