

METALLORGANISK

KEMI

V2

KEM M12

AV

LARS ERIK ANDREAS EHNBOM

FÖRELÄSARE

PROFESSOR OLA F. WENDT

Figuren på framsidan visar ett MO-diagram med LUMO nivå 0 för CO (C-atom t.v.).

Viktigt: Följande "kompendium" är valda delar av föreläsninganteckningar från KEM M12 vilket skapats som ett resultat av nedskärningar på föreläsningdelen de sista åren kursen givits. Innehåll är från Ola F. Wends föreläsningsserie 2009. Observera att det med största sannolikhet innehåller felaktigheter trots flera kontroller. I denna andra version har flera fel åtgärdats och texten har blivit mer sammanhängande. Framförallt har kompositionen i slutet ändrats avsevärt för att framhålla det centrala begreppen mer, och vissa mindre relevanta stycken har lyfts bort. Meddela gärna till: andreaschnbon@hotmail.com eventuella kvarvarande felaktigheter och/eller otydliga avsnitt så att detta kan förbättras till nästa gång då kursen ges.

OW 1

Föreläsningen täcker: basala begrepp inom metallorganisk kemi

Övergångsmetallskemi

HG = **huvudgruppsmetall** t.ex. litium, tenn

ÖM = **övergångsmetall** t.ex. palladium, zirkonium, guld, silver

Huvudgruppsmetaller har främst en jonisk bindning eftersom HG är mer elektropositiva jämfört med ÖM. Alkylgrupper bundna till HG fungerar som "Grignard"-reagens och kolkedjan blir då nukleofilen som t.ex. kan attackera en karbonyls kolatom. Grignard och övrig HG kemi upptäcktes kring 1920.

ÖM-kemi fungerar mer som klassisk koordinationskemi där man tänker sig att en centralatom finns med olika ligander bundna till sig (se KEM 102/KEM A02, KEM B12).

Under den här kursen kommer vi främst att stifta bekantskap med övergångsmetallernas kemi, något som är en stor del i metallorganisk kemi.

Övergångsmetallkemi

Övergångsmetaller har *variabla koordinationsstal*, *olika oxidationstal* vilket leder till att partiellt fyllda *d*-orbitaler kommer att finnas. *d*-orbitalerna har elektroner som är lämpliga i kemien för att både donera och acceptera elektroner. Följaktligen kan vi använda dessa för många olika typer av reaktioner.

Under 1950-talet upptäcktes ferrocene vilket gav ett genombrott inom kemien eftersom man återupptäckte den metallorganiska kemien, med en stor nyhet - en helt ny bindning - π -bindning samt σ -bindning mellan en grupp (ligand) och en ÖM. Bindningen mellan de vanliga HG samt en alkylgrupp är av vanlig σ -bindning. Denna speciella bindning berikar ämnena och ger de speciella egenskaper som vi bland annat kommer att se i bl.a. katalysatorer.



Varför metallorganisk kemi?

2001 gavs Nobelpriset för upptäckter inom **asymmetrisk katalys**, där en katalysator katalyserar en reaktion men ser till att enbart en av flera enantiomerer av ett givet ämne skapas. 2005 erhöles Nobelpris för **olefinmetates**, reaktioner som involverar ett byte av substituenten på dubbelbindningar, en reaktion som vi framledes kommer studera djupt. Vi ska dock inte glömma att en av de viktigaste områdena för tillämpning av metallorganisk kemi är tillverkningen av plaster. Tillämpningar finns i **homogen katalys** som Ola F. Wendt (OW) föreläser i samt i organisk syntes som Kenneth Wärnmark (KW) har hand om. I denna sammanfattning behandlas enbart OW:s del.

Det finns många ÖM men är det då svårt att greppa?

Svaret är nej eftersom med våra kemiska kunskaper kan klassificera och se trender bland ÖM. Vi använder framförallt två metoder för att beskriva metallorganisk kemi med ÖM:

1. det finns ett finit antal **ligander** som vi lär oss, med givna egenskaper
2. det finns ett finit antal **typreaktioner** med respektive mekanismer

Förstår vi ovanstående punkter kommer vi i huvuddrag att förstå den metallorganiska kemien.

ÖM

Karakteristikum

→ ÖM är inte enbart *binära* (= består av två komponenter som t.ex. NaCl som är ett salt (jonisk bindning) gör, utan kan även ha en bindning av kovalent karaktär, t.ex. SnCl₂)

→ ÖM är *koordinationsämnen* dvs. en metall som omges av ett antal ligander: ML_n

L = ligand

n = antal ligander

M = metallcentrum/centralatom

Exempel: Fe(OH₂)₆²⁺

Koordinationsämnen karakteriseras av:

- a. *koordinationsstal*: n = 2, 4 (tetraedriskt eller plankvadratisk) och 6 är vanligast, främst 4 och 6 (oktaedriskt)
- b. *koordinationsgeometri* som är ovanstående inom parentes, olika geometrier kommer att ge olika kemiska egenskaper.

Liganden L kan vara av två typer:

X-ligand: är laddad och påverkar således oxidationstalet när den koordinerar till metallen, t.ex. Cl

L-ligand: är inte laddad och påverkar inte oxidationstalet, t.ex. H₂O, NH₃, CO, C=C, butadien.

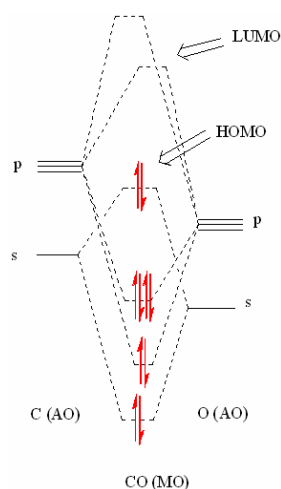
Vilken ligand som hör till vilken grupp finns angiven i bl.a. kurslitteraturen i listor men är mer eller mindre lätt att förstå.

Molekylorbitalteorin (MO-teorin) för att beskriva metallorganiska ämnen fungerar väl, flera exempel på dessa ges på tidigare kurser, i synnerhet KEM B12 där MO-teorin går igenom med full hänsyn tagen till symmetrier och med användning av karaktärstabeller. Vi ska nu titta på LCAO-MO modellen (cf. KEM B09) för att se varför vanliga koordinationsstal uppträder och för att ge en elektronisk förståelse över interaktionen mellan metall och en ligand, som vi här väljer vara CO, samt en godtycklig ÖM.

Krav vid LCAO-MO?

1. Symmetriadapterade - korrekta *symmetrier* på atomorbitaler (AO)
2. Goda *orbitalöverlapp* på AO
3. Liknande *energier* på AO

MO-diagram för CO (se KEM B09 för mer ingående förklaring till hur MO blev som det blev) för att vi ska se var liganden CO binder och med vilka elektroner, helt enkelt hur CO elektroniskt fungerar.



MO-diagram över ett CO-ÖM komplex

Resultatet av MO-diagrammet för CO och vår godtyckliga ÖM förtäljer att den nukleofila delen är en antibindande orbital (HOMO = högst elektronbesatta molekylorbitalen). Eftersom HOMO är antibindande kommer den att bestå till större del av den mindre elektronegativa atomen, här kolatomen, dvs. **HOMO** blir kolcentrerad. Alltså, om CO kommer att binda till metallen från något håll är det *via kolatomen*. Men om vi skall attackera CO-liganden i någon kemisk reaktion kommer vi istället för HOMO studera dess **LUMO** (lägsta obesatta molekylorbital), en antibindande orbital (= då mest centrerad till kolatomen). De här koncepten och hur detta fungerar för olika ligander är mycket viktigt att förstå för att kunna förutsäga olika reaktioner och reaktivitet hos metallorganiska föreningar och dess reaktioner.

I oktaedrisk (O_h) system splittras d -elektronerna i HOMO/LUMO gap. Detta tar vi upp för att illustrerar hur liganderna L (ej L-typ ligand utan nu en generell ligand) kan påverka ett metallkomplex. Faktum är att HOMO/LUMO i ett oktaedriskt komplex kommer att vara samma orbitaler som de orbitaler man kan få fram genom **kristallfältsteorin** (att se varje ligand som en negativ punktladdning laddning, för djupare analys se KEM B12).

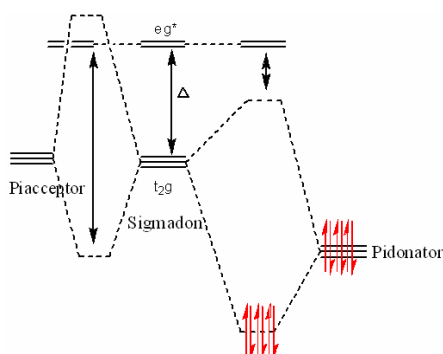
Resultatet: Totalt sett vad gäller i princip samtliga metallorganiska komplex, har de s, p respektive d -orbitaler och då blir det totala antalet valenselektronerna **18 elektroner**. På så sätt kan man säga att en motsvarande **18-elektronregeln** gäller för övergångsmetallkomplex, vilket nu kommer att ersätta den vi tidigare kända **8-elektronregeln (oktettregeln)**.

Tre viktiga begrepp vad gäller bindningen (interaktionen) mellan en metall och en godtycklig ligand:

Om fyllda orbitaler finns på metallen (M) och om liganden (L) saknar elektroner, kan metallen donera elektroner till liganden via π -donation men metallen kan även acceptera elektroner. Metallen sägs då vara en π -bas och liganden en π -syra (t.ex. CO).

Även det omvända kan gälla för t.ex. ligander som **OR** (R = alkyl).

Vad händer med HOMO/LUMO-gapet när vi "tillsätter" interaktionerna ovan, alltså lägger på effekterna av π -donation respektive π -acceptation (i det oktaedriskt komplexet). Figuren nedan visar enbart **HOMO/LUMO-orbitalerna (frontorbitalerna)**.



Resultatet av ovanstående figur visar hur en ligand L interagerar med en metall M, och hur ligandens π -donerande/ π -accepterande egenskaper påverkar frontorbitalerna i metallkomplexet. Donerar liganden elektroner (π -donator) kommer en ny MO bildas för t_{2g} (c.f. KEM B12) och då blir resultatet att HOMO-LUMO gapet kommer att minska, alltså är det lättare för sådana komplex att deras d -elektroner hoppar mellan nivåerna och **högspinnkomplex** lättare fås (c.f. KEM 102). Det omvända gäller för π -acceptor. Den **oktaedriska splittringen** minskar alltså för π -donatorer.

Metallorganiska komplex som har små oktaedriska splittringar (som π -donatorn ovan ger) kommer att följa 18-elektronregeln, andra kan följa **16-elektronregeln** just eftersom den nya t_{2g} och e_g^* ligger så långt ifrån varandra med en π -acceptor att det kostar för mycket energi att fylla e_g^* gentemot ett π -acceptorkomplex.

Modeller för att räkna elektroner hos metallorganiska komplex

Varför? För att kunna avgöra huruvida ett metallkomplex är ett **18-elektronkomplex**, **16-elektronregeln** eller att ta reda på exakt hur många elektroner som föreligger i komplexet eftersom *elektronuppsättningen i sin tur anger de kemiska egenskaperna hos metallkomplexet*.

Två modeller används varav en är enklare, vi kommer i denna kurs fokusera på den neutrala modellen eftersom den oftare betraktas som den enklaste:

1. **Neutrala modellen** – en elektron i varje bindning
2. **Joniska modellen (laddade)** – delar upp elektroner i donator och acceptorer

Se tabell 2.2 i Gary O. Spessard & Gary Miessler.

Exempel på elektronräkning (för några godtyckliga komplex)

Exempel 1 Cp_2Fe

Neutrala metoden: elektroner (Fe), 5×2 elektroner (Cp = cyklopentadienyl) = 18-elektroner. En X-ligand dvs. bidrar till oxidationstalet, $\rightarrow Fe(+II)$, 6 d -elektroner (4s-elektronerna när man räknar totala antalet d -elektroner räknas hit eftersom de först oxideras fås 6 d -elektroner).

Joniska modellen: Två negativt laddade Cp ger Fe(II). 2×6 elektroner + 6 d -elektroner från Fe blir totalt 18 elektroner.

Svar: 6 d -elektron på ÖM, 18-elektronkomplex, Fe(II)

Både den joniska modellen och den neutrala metoden skall ge samma resultat i slutändan. Vid elektronräkning tillämpas **LX-reglerna** (c.f. Spessard & Gary Miessler) för ligandtyp där X påverkar oxidationstillståndet vilket inte L-liganden gör.

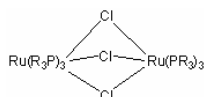
Exempel 2 ReH_9^{2-}

Neutrala modellen: H är X-ligand och en elektrondonator vilket ger: 7×1 elektron + 2 elektroner från laddningen + metallens 7 elektroner = 18 elektroner.

Joniska modellen: Re(VII) och då 9×2 elektroner = 18 elektroner.

Exempel 3

För att räkna nedanstående metallkomplex undersöks en centralatom i taget. Metallorganiska ämnen som innehåller fler än en metall kallas **kluster(ämnen)**. **Bryggande ligander** är ligander som binder till fler än en metall, de brukar förkortas μ -X, t.ex. μ -Cl som nedan.



Neutrala metoden: mikro-Cl räknas som en treelektrondonator, fosfiner (PR_3) räknas som en 2 elektrondonator, den är ju oladdad och delar sitt icke bindande elektronpar på fosfor. Rutenium ger 8 elektroner vilket totalt ger ett 18-elektronkomplex.

Hapticitet är ett viktigt begrepp och betecknas den grekiska bokstaven eta (η). Hapticiteten innebär helt enkelt det antal atomer med vilka en ligand binder till metallen. Exempelvis kan en **cyklopentadienyl ligand** (Cp) binda med olika antal atomer, t.ex. 5 atomer eller 3.

Bryggande ligander:

Några exempel och deras elektronräkning enligt *neutrala* metoden (vanligaste) är:

CO: 2 elektroner

O: 2 elektroner

OR: 3 elektroner

Cl: 3 elektroner

Vi kan slutligen se att mycket speciella ligander (t.ex. π -acceptorer) kan stabilisera negativa oxidationstillstånd på metallen och ett reaktionscentrat om det är mycket elektronrikt.

Oxidationstalet (OT) påverkas av antalet X-ligander samt av laddningen på komplexet. Är komplexet positivt laddat ger det en ökning av oxidationstalet på metallen, ej av antalet L-ligander.

Två viktiga undantag från 18-elektronregeln är *plankvadratiska komplex* som ofta är **16-elektronkomplex** samt *metallacykler* (dvs. ringslutna föreningar innehållande en \ddot{O}).

OW 2

Föreläsningen täcker: genomgång av olika ligander och en typreaktion, beta-eliminationen

ÖM-R

Metall-alkyl komplex – den första av våra studier med R som ligand

Dessa typer av alkyl- \ddot{O} M komplex är väl kända sedan lång tid tillbaka, en av de första var E. Frankland som upptäckte $ZnEt_2$, en annan var Grignard som upptäckte metall-alkylkomplex tidigt 1900-tal. Man trodde till en början inte att \ddot{O} M-R var lika stabila som HG-R eftersom \ddot{O} M inte är lika elektropositiva och då inte formar en lika jonisk bindning som HG-R, men det var fel. Vi ska snart se på interaktioner för denna första ligand med \ddot{O} M.

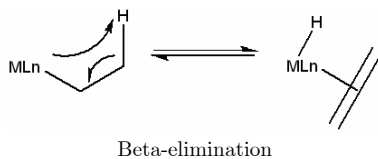
Ett exempel på \ddot{O} M som är mer elektropositiv än vanliga HG är Me_3PtI som upptäcktes 1909. Man såg att \ddot{O} M-C är en ganska stark kovalent bindning och ofta starkare än en klassiskt koordinativ bindning.

Bindningsstyrkan för en \ddot{O} M-R: 30 – 65 kcal/mol

Varför så stark bindning? Vi kommer snart att se det.

Först och främst ska vi nu se på vår första av våra **typreaktioner**. Det är tyvärr så att alkyl- \ddot{O} M föreningar sällan är speciellt stabila just på grund av beta-elimination, som är vår första typreaktion vi studerar men beta-elimination har vissa krav.

Betaelimination



Mekanismen är concerted och i detta fall är det ett väte som elimineras, den omvända reaktionen kallas för en **beta-insertion**. Om jämvikten är åt ena hållet eller andra beror på vilken metall finns och om den har elektroner för att interaktionen mellan metall, och om olefinen som bildas blir stark. Beta-**H**-elimination sägs vara den snabbaste av alla typreaktioner.

Vad blir resultatet? Elektronerna på metallen ökar med 2, oxidationstillståndet blir oförändrat eftersom liganderna byter L och X-reglerna. **ÖM-H** kallas för en **hydrid** men det finns nu vissa krav för att en beta-elimination skall äga rum.

Krav för betaelimination

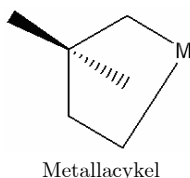
1. *Betaväten* eller annan grupp i andra fall som vi kommer att se måste finnas
2. De atomer som är involverade i reaktionen måste vara *koplanära* – dvs. i ett plan, alltså *synelimination* måste ske, ej antielimination.
3. *Koordinationsmättnad* - vakant säte cis till alkylen på metallen
4. *Fylld orbital* på metallen - *d*-elektroner måste finnas för att kunna ge π -donation till olefinen, trots att olefinens orbital är antibindande är det en givande interaktion ty elektroner blir spridda.

Vilka är stabila ÖM-R-ämnen?

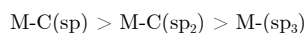
Hur kan vi då på tal om R som ligander i ÖM få stabila sådana.

1. Om vi inte har betaväten, t.ex. $(\text{PR}_3)_3\text{PtMe}_2$: bensyler, acetyliner, neopentyl, ty avsaknad av beta-väten. Acetyliner kan inte bli koplanära.
4. Ett exempel är dietylzink, mycket stabilt ty det saknar *d*-elektroner.

Metallacykler kan inte beta-eliminera eftersom betapositionens atomgrupper inte kan bli koplanära.

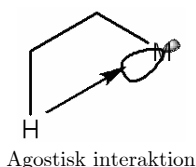


Termodynamiska aspekter



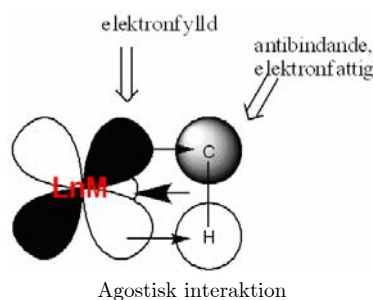
Ju mer s-karaktär desto starkare är M-C bindningen, eftersom ju mer s-karaktär, desto närmre kärnan finns elektronerna och bättre överlapp till metallen fås.

En **agostisk interaktion** kan underlätta betaeliminationen. Agostisk interaktion innebär att den grupp ska överföras inte riktigt vet var den hör hemma. Den agostiska interaktionen betecknas med en **pil** istället för en bindning och är svagare än en vanlig bindning. Brookhart och Green myntade begreppet 1983. I bilden nedan kan elektroner från den bindande orbitalen i C-H doneras till ett elektronfattigt metallcenter som har en tom orbital.



Vi kan experimentellt detektera beta-agostiska väten?

- **IR (C-H):** 3000 reciproka centimeter är det normala, dock ser vi nu en energi på 2500 – 2600 vilket indikerar en svagare bindning.
- **Röntgenkristallografi:** inte möjligt ty ett väte är för elektronfattigt
- **Neutroddiffraction:** möjligt för att se beta-agostiskt väte (som i nedan figur är en 3 center – 2 elektron situation)
- **NMR:** kopplingskonstanter mellan kolet och vätet säger hur starkt atomerna kopplar, normalt har C-H 130 Hz men som nu är 125 Hz.

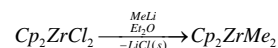


Hur skapar vi våra ÖM-R komplex (hydrokarbyler)

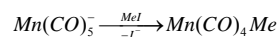
Vi kan skapa ÖM-R på framförallt två sätt: **A.** σ -bundna hydrokarbyler och **B.** π -bundna hydrokarbyler

A. σ -bundna hydrokarbyler

1. Från "R" källa: ur klassisk organisk kemi kan man säga: denna väg är vanligaste, en typ av **nukleofil substitution**, en nukleofil ligand byts mot en annan. Elektronerna och oxidationstalet ändras ej.



2. Från "R⁺":



För ovanstående reaktion behövs det ett nukleofilt metallcenter och en elektrofil reagens, hur reaktionen går till väga ges i KW:s föreläsningar. Nu har dock metallen oxiderats. Det kan i princip kallas för en nukleofil substitutionsreaktion. Det är en **tvåstegsoxidation**, två elektroner tas ju bort från metallens icke bindande orbital, sedan fås även en positiv laddning på metallen då har den oxiderats.

3. Oxidativ addition (ytterligare en typreaktion som vi snart ska se mer av)

4. Insertionsreaktioner (tar vi även upp senare)

Reaktivitet (mycket kortfattat)

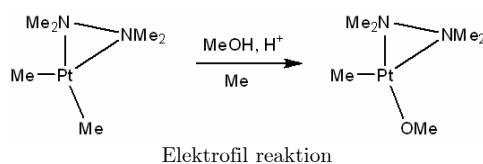
Beta-H-eliminering (gått igenom)

Reduktiv eliminering/oxidativ addition (RE)/(OA) (kommer)

Migrationsreaktion (kommer)

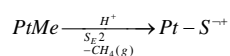
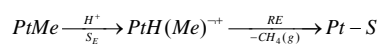
Elektrofil/nukleofil attack (KW föreläsningar)

Innan vi fortsätter med ligandstudierna ska vi få en försmak på en annan reaktion som är en typ av elektrofil reaktion. Först protoneras metallen sedan kan t.ex. en reaktiv eliminering ske som för bort metangas och därefter kan metanol koordinera:



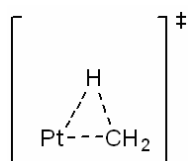
Ovanstående reaktion kan två vägar (och två mekanismer: SE2 eller SE)

De två vägarna är mycket viktiga och tas därför upp innan vi går vidare, S nedan innebär lösningsmedel:



S_E är en oxidativ väg som alltså först sker i ett protonerat tillstånd, efter en reaktiv eliminering. S_E2 :s tillstånd i det icke joniska övergångstillståndet. **S** står för **substitution**. **E** står för **elektrofil**.

S_E2 innebär en icke oxidativ väg där metallens elektroner inte är involverade först, utan Pt - C bindningen börjar släpper i ett concerted sätt, till skillnad S_E .



Concertic transition state

Åskådargånganden som inte är involverade i själva reaktionen bestämmer om reaktionen antar en S_E2 väg eller S_E väg. Vatten är inte en tillräckligt bra syra i det här sammanhanget. Metallerna bör vara sena övergångsmetaller som t.ex. Ni och Cu för att kunna attackera syran.

B. π -bundna hydrokarbyler

Det här är den andra typen av hydrokarbyler, de har nämligen π -bindningar och de flesta kommer KW att gå igenom och de innefattar:

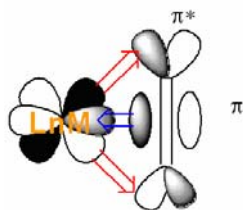
M-karbener (alkylidener), t.ex. $M=C$ som **Schrock-karbener** eller **Fischerkarbener**.

M-karbyner (alkylidyner), t.ex. $M\equiv C$

Övriga π -bundna kolkedjor till ÖM är olika olefiner eller omätnader som arketyper Zeises salt (anjon): $PtCl_3(C=C)$ som den danske Zeise upptäckte, $KPtCl_3(C=C) \cdot n(H_2O)$

Hur ser bindningen mellan en π -ligand (olefin) och en ÖM ut, och vad är orbitalbeskrivningen för den?

d -orbitalerna som är fyllda kommer att donera elektrontäthet till den antibindande orbitalen på olefinen vilket ökar C=C bindningsavståndet. Samma effekt blir det när π -orbitalerna med elektroner i C=C kommer att donera elektrontäthet till en tom orbital på metallen. Metallen fungerar alltså som en π -bas och olefinen som en π -syra



De två viktigaste interaktionerna är:

1. den σ -donerande effekten från ligand till metall: σ -donation (blå pil ovan)
2. den π -accepterande effekten på liganden från metallen: π -acceptor "pi-back donation" (röda pilarna ovan)

Tillsammans utgör dessa två interaktioner grunden för den synergistiska modellen enligt **Chatt-Dewar Duncansson**.

Olefinmetallkomplex är stabila om metallen har d -elektroner eftersom π -back donation kan ske och är en viktig interaktion. Det

förklarar varför olefiner kan koordinera till övergångsmetaller men vilket inte huvudgruppmetaller kan, då de saknar d -elektroner och π -back donation omöjliggörs varför sådana metallkomplex inte existerar.

Bindningsavstånd

Några triviala bindningsavstånd som varje kemist måste kunna för att kunna studera olika kemiska effekter.

C-C: 1.54 Å

C=C: 1.34 Å

C≡C: 1.21 Å

C-H: ca 1 Å

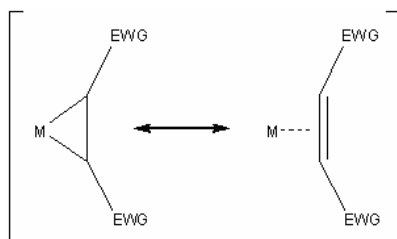
I **Zeisevs salt** är avståndet 1.38 Ångström (Å) vilket är ett mellanting mellan en dubbel resp. enkelbindning. Det överensstämmer precis med att C=C är en svagare bindning. Ett mer elektronrikt metallcenter (t.ex. Pt(0)) kommer att ge ett större bindningsavstånd, 1.43 Å som i komplexet Pt(PPh₃)₂(C=C). Dess bindningsavstånd blir än större vilket har sin grund i att mer elektrontätheten på metallen är större vilket gör att mer π -back donation kan ske. Man kan tycka att σ -donationen minskar och att bindningslängden i så fall minskar men nu är det så att π -back donationen ökar mer än vad σ -donationen minskar.

Hur vet vi om vi har ett elektronrikt metallcenter eller inte?

Det kan vi styra med att variera olika ligander, som antingen är elektronrika och donerande som π -donatorer eller elektronfattiga som π -acceptorer. Oxidationstalet (OT) är också ett viktigt mått då OT säger hur många elektroner metallen har i förhållande till vad den vill ha, ett lägre OT anger att den är mer elektronrik.

Inte enbart liganderna kan påverka de π -back donerande egenskaperna mellan ÖM och olefinen. Även olefinens karaktär kan ändra π -back donationen från metallen, t.ex. om **elektrondragande grupper** (EWG) finns direkt på olefinen. Då kommer π -back donation att gynnas och bindningsavståndet kommer att minska. Sätts **elektrondonerande grupper** (EDG) på olefinen kommer inte π -back donationen att ske i lika hög utsträckning och bindningsavståndet kommer då bli avsevärt kortare.

Följande jämvikt finns när man tittar på bindningen mellan en ÖM och en olefin. Alltså två beskrivningar (**resonans**) där sanningen ligger mer eller mindre åt ett av hålet beroende på EWG/EDG.



Här är metallacyklopropanen till vänster den bästa beskrivningen om extremt EWG finns på olefinen. Alltså finns i princip en C-C istället för en C=C pga. den starka π -back donationen, till höger är dock den vanligare och oftast mer korrekta beskrivningen av hur en olefin koordinerar till en metall.

OW 3

Föreläsningen täcker: fortsatt genomgång av olika ligander

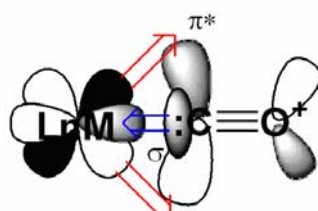
Fortsättning av ÖM- π -ligander

"Normala" π -ligander kan inte reagera som elektrofiler (om de till exempel inte är Michaelacceptorer). Komplexbinder man π -liganderna till en ÖM sker **umpolning** (cf. KEM 023 / KEM M01) vilket innebär att polarisationen har bytts. Nu kan en nukleofil attackera olefinen som då är mycket mer elektrofil. De typerna av reaktioner tar KW upp i detalj. Nu fortsätter vi ligandstudien och avslutar π -ligander och ÖM-R ligander.

CO som ligand

LUMO är en antibindande orbital (se OW 1) nära kol och därför reagerar CO *elektrofilt på kolatomen*. Dock är även HOMO en antibindande orbital vilket gör att CO reagerar nukleofilt även på kolatomen.

Orbitalbeskrivning av CO



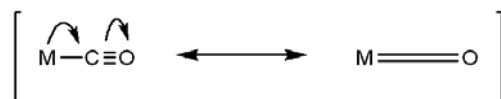
Orbitalbeskrivning av CO

Orbitalerna på kolet blir större än på syret för LUMO. Se molekylorbitaldiagram för CO. Liknande beskrivning som för interaktionen mellan ÖM och olefin finns här, nämligen:

1. ligand σ -donation
2. metall- π -back donation

De två ovan interaktionerna ger tillsammans **Chatt-Dewar Duncansson teorin**. Även här kan beroende på hur negativt komplexet är olika mycket metall- π -back donation ske till liganden från metallen och då påverkas naturligtvis bindingsavståndet, dels mellan M-C och dels mellan C-O. Ett komplex med högre elektrontäthet ger en starkare M-C bindning, som ger en kortare bindning. Samtidigt skapas en längre och svagare C-O bindning. Fortfarande gynnar båda ovanstående interaktioner CO att interagera och binda in till metallen.

Analogi till metallacykelpropanen för olefinen är att man även kan beskriva interaktionen mellan metall och CO med resonans:



Resonans för M-CO interaktion

σ -donation ger en starkare C-O-bindning eftersom det är en antibindande orbital, sträckningsfrekvensen i IR skall alltså öka.

Låt oss nu interagera CO med något metallkomplex som har π -karaktär

Ju mer elektrontäthet komplexet har desto starkare π -back donation kan metallen ge till liganden och det gör att bindningen i CO blir svagare och dess avstånd ökar.

Exempel

Några **isoelektroniska komplex** men med olika laddningar:

$\text{Mn}(\text{CO})_5^+$: 2095 cm^{-1}

$\text{Cr}(\text{CO})_5^-$: 2000 cm^{-1}

$\text{V}(\text{CO})_5$: 1858 cm^{-1}

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 2058 cm^{-1}

$\text{Co}(\text{CO})_4$ 1883 cm^{-1}

$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ 1729 cm^{-1}

$\text{Mn}(\text{CO})_4^{3-}$ 1670 cm^{-1}

Samma trend kan åskådas. Med mer elektrontäta metaller kommer CO avståndet att minska eftersom π -back donationen kommer att öka. På ovanstående energier för bindningar ser vi att när man har riktigt elektrontäta komplex, då kommer den högra beskrivningen med en keten (C=O) bäst att beskriva C-O bindningen. För $\text{Ni}(\text{CO})_4$ beskriver en trippelbindningen C-O bindningen bäst (2058 cm^{-1}).

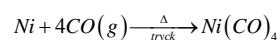
Exempel med bryggande CO-ligander

$(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3$

I detta komplex finns tre olika sträckfrekvenser, 2019; 2082 samt 1829 cm^{-1} men var kommer den sista och lägre sträckfrekvensen ifrån? Det är naturligtvis den bryggade CO-liganden. Ju fler metallcenter med elektroner som finns i närheten desto större π -backdonation kan metallerna ge till CO-liganden varvid bindningen försvagas. De två andra sträckfrekvenserna är de **antisymmetriska** samt **symmetriska** sträckningarna (cf. KEM B29).

Metall-CO ämnen

Hur fås dessa ämnen med L-CO? Ofta är de **homoleptiska** (samma ligand koordinerar en metall) och de är mycket enkla att framställa:



Processen ovan kallas **Mondprocessen** och man kan även göra den omvända reaktionen för att fälla ut rent nickel.

Reaktionen av karbonylkomplex – alfainsertioner

Den andra av våra typer reaktioner kommer vi också att studera snart och är en insertionsreaktion.

Nära besläktade ligander till CO

RCN – isonitriler

CN cyanid – bättre σ -donator men sämre π -acceptor

NO – nitrosyl, mycket speciell ligand som vi studerar härnäst

NO-liganden

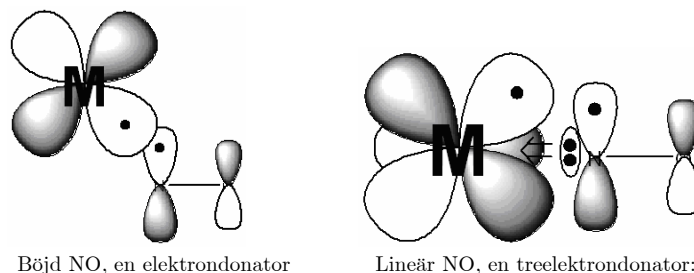
NO kan koordinera till en ÖM på *två sätt*,

Lineär NO: en 3 elektrondonator

Böjd NO: en 1 elektrondonator

Dessa två former av NO *följer inte LX-reglerna*. Dessutom påverkar den lineära NO oxidationstillståndet medan den böjda *inte* påverkar OT.

Orbitalinteraktioner av NO som ligand i böjt tillstånd respektive lineärt

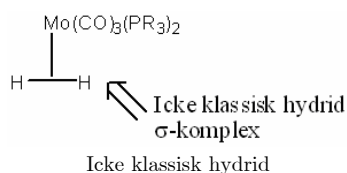


Hydridligander – den tredje av våra ligander som vi studerat

Hydridligander delas in i **klassiska hydrid**er och i **icke klassiska hydrid**er. Det första komplexet som syntetiserades med hydrider var av Hieber år 1931, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. Dock säger man inte att vätena är sura utan man kallar de för **hydrid**er då de är i en metall-väte bindning. Under 1950 – 60 analyserade man många hydrider och andra exempel är $\text{HPt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$ och Cp_2ReH . Metall-vätebindningen är en fullständig σ -interaktion, och är en av få ligander som enbart binder via σ -interaktion med total avsaknad av π -karaktär. H är en X-ligand vilket gör att den påverkar OT vid elektronräkning etc.

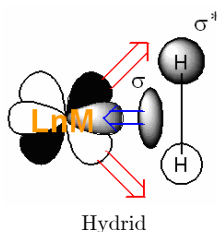
Syntes av metallhydrid

1. Protonering av nukleofila ligander: oxidation i två steg av stark syra t.ex. HBF_4 eller TFA: $\text{Mn}(\text{CO})_5^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HMn}(\text{CO})_5$
2. Beta-hydrid eliminering (cf. OW 2)
3. Oxidativ addition (OA) av vätgas – kommer snart ...
4. Klassisk hydridkälla: två steg förekommer SE eller SE2, t.ex. $\text{WCl}_6 + \text{LiBEt}_3\text{H} \xrightarrow{\text{PR}_3} \text{WH}_6(\text{PR}_3)_3(\text{CO})_5$ ¹
5. Icke-klassisk hydridkälla (= **dihydrid**er, **divätekomplex**): Dessa kom Kubas 1984 på och fann att Mo kunde koordinera dihydrid med *d*-orbitaler med π -symmetri med avseende på dihydrid-metallbindningen. Denna typ av interaktion kalas för ett **σ -komplex**, man kan säga att det är förstadiet innan t.ex. en oxidativ addition sker, finns även där och kallas ”**arrested state**”.



Orbitalbeskrivningen

Orbitalbeskrivningen är inte olik de tidigare. Om metallen är π -basisk (hög elektrontäthet) kan metallen donera elektroner till σ^* antibindande orbital och då minska H-H bindningsavstånd. Det är ett förstadium till OA precis som beta-agostiskt väte var ett förstadium till β -elimination. Ju längre ner i periodiska systemet, desto mer elektronrika är metallerna och ju högre oxidationstal kan de ha eftersom de är mer avskärmade från kärnan dvs. deras elektroner joniseras lättare. Det gör också t.ex. att Ir(V) finns men Pt(IV) är stabil, däremot är Pd(IV) instabil.



Exempel på en klassisk hydrid: $\text{Os}(\text{PR}_3)_3\text{H}_4$

Exempel på en icke klassisk hydrid: $\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{H}_2)\text{H}_2$

¹ ofta skapar dessa klassiska hydridmetaller koordinationsantal som är högre än vanliga komplex eftersom vätena inte utgör speciellt stora steriska hinder

Bindningsavstånd

C-H ca 0.97 Å

H-H ca 0.74 Å

Hur ser man skillnaden experimentellt på dihydriden eller divätena?

Bindningsavståndet i **dihydriden** (icke-klassisk) är 0.85 Å (ändå längre än en vanlig H-H vilket beror på π -back donation)

Bindningsavståndet i **diväta** (klassisk) är 1.5 Å

Fosfiner (PR_3) som ligander

Fosfiner (PR_3) är ofta **åskådlig** i metallorganisk kemi. Fosfiner är vanliga i övergångsmetallkomplex och är lätta att variera, både steriska och elektroniska egenskaper. Man kan studera ^{31}P NMR eftersom den till 100 % har en spinhalv kärna.

Anmärkning: När liganderna studerats klart kommer vi ordentligt att ordna våra typreaktioner.

P-M är direkt koordinerad vilket gör att fosforliganden är mycket känslig för den kemiska omgivningen i metallen. Vissa anser att σ -donerande egenskaperna ej är så viktig utan att de π -accepterande egenskaperna i högre grad styr de kemiska egenskaperna hos fosfinliganden.

OW 4

Föreläsningen täcker: fortsatt genomgång av olika ligander samt typreaktionen substitution (ligandsubstitution)

Fosfiner - fortsättning

Fosforatomen har ett fritt elektronpar som fungerar som en σ -donator och fosfor är en **mjuk ligand**, ty ej en stark elektronegativ atom vilket gör att P-M bindningar därför blir relativt starka och har en stor kovalent karaktär.

Pt, Au, Ag, Hg är ofta bra metaller till fosfiner då de även är mjuka.

Variation av den σ -donerande karaktären genom att ändra liganden?

Elektron-donerande karaktären: fosfinen $\text{P(alkyl)}_3 > \text{P(aryl)}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{PX}_3$

P(OR)_3 (fosfiter) och PX_3 (fosforhalider) är de mest elektron-dragande av fosfinerna.

Hur mäter man den elektron-donerande förmågan?

Effekten av fosfinen på metallcentret och hur det i sin tur påverkar CO-ligandens sträckfrekvens (IR) gör att man kan mäta den elektron-dragande förmågan.

NiL(CO)_3

L = beteckning ofta använd för fosfiner (eller andra 2-elektron-donatorer, arketypen för 2-elektron-donatorer är ofta fosfiner)

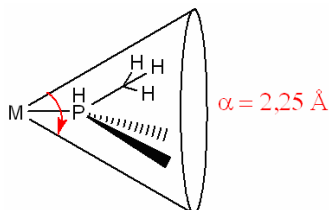
L = PBu_3 ger 1953 (C-O sträckfrekvens) om PPh_3 ger 1960

Den mer elektron-donerande fosfinen donerar elektroner till den antibindande orbitalen i CO-liganden. CO-bindningen "löses upp" med ökande σ -donation och ju mer elektronrikt metallcentret blir, desto mer ökar π -back donationen.

Viktiga koncept för fosfiner följer:

Steriska effekter

Tolmans konvinkel (alfa i figuren) är ett vitt använt koncept hos fosfiner för 1:a och 2:a periodens ÖM. Bill DuPont myntade uttrycket eftersom han vill kvantifiera fosfinernas effekt. Organiska fosfiners kemi har rationaliserats av Tolmans konvinkel. Modellen är inte speciellt utberäknad ur en dator, utan var ursprungligen en trädlåda (som man använde när man modellerade olika grupper för att se steriska effekter) som fortfarande finns i Delaware i USA. Konen innefattar alla substituenten som sitter på fosfinen och tar hänsyn till deras **van der Waals radie**. Se figur 6.10 i utdelat material.



Dock har fosfiners elektronegativitet diskuterats. Vissa anser att fosfiner är främst σ -donerande medan då Chatt-dewar-duncansson var i sin vagga trodde man att fosfiners π -back donation var viktigare. Idag anser man främst att de σ -donerande egenskaperna är viktigare än de π -back donerande egenskaperna.

Π -acceptors egenskaper för fosfiner

$P\text{-alkyl}_3 < PAr_3 < P(OMe)_3 < PCl_3 < PF_3$ med CO-liganden. De första i denna lista är främst σ -donatorer. De här ter sig nu i ordning som σ -donatorerna fast omvänt. Fosfiner med alkylgrupper är mindre π -accepterande än fosfiner med arylter osv. Elektron dragande grupper på fosfinerna måste tillkomma för att nå CO:s π -accepterande egenskaper.

Varför?

Se figur 6.9. 3d fungerar som π -donatorer men där är bara till hälften fyllt vilket gör att energin blir hög för 3d-orbitalerna. Alltså blir de ej bra π -acceptorer om de nu redan innehåller elektroner. Varför 3d? 3d är den mest omfattande orbital för ÖM. Detta gäller om 3d är i sina grundtillstånd men **orbitalmixas** 3d med σ -antibindande orbital som fås av P-R interaktionen, då fås en orbital som är av god acceptorstyrka (den är alltså lämplig som molekylorbital (MO), både i energi och i rymd).

Vad händer om fosfinen har bättre π -accepterande egenskaper?

Om fosfiner med bra π -accepterande egenskaper sitter bunden till en ÖM som har en karbonyl (CO) bunden, då får den en mindre sträckfrekvens, dvs. en starkare CO bindning fås. Elektrontätheten popularar nu ej CO:s antibindande orbital lika mycket (via CO:s π -acceptor). Om π -accepterande egenskaperna ändras, en god π -acceptor skapar då en kortare sträckfrekvens för CO. Den σ -donerande kapaciteten är viktigast för en fosfin och om den ska mätas kontrollerar man det genom att ha olika CO-ligander bundna till metallkomplexet. En tertiär alkylfosfin är mer σ -donerande än en sekundär alkylfosfin.

Tolmans vinkel gör att man kan öka de steriska egenskaperna, inte enbart de elektroniska för att få vissa reaktioner att gå/inte gå. Exempelvis kan i området för steriska egenskaper nämnas att:

$M\text{-PF}_3$ = är en dålig σ -donator men en mycket bra π -acceptor.

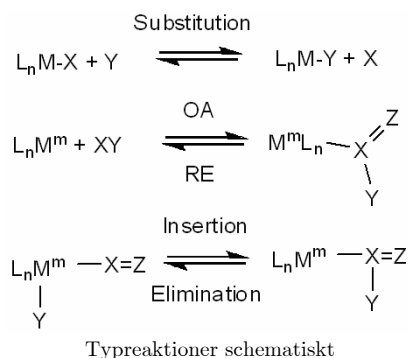
$M\text{-PMe}_3$ = är dålig π -acceptor men en mycket bra σ -donator, en av de som har den minsta konvinklarna.

Nu lämnar vi ligandstudierna. Ligander involverande p-system kommer KW att ta upp i detalj. Nu kvarstår läran om de olika typreaktionerna för metallorganisk kemi.

Typreaktioner

1. **Ligandsubstitution** – används för att kunna sätta på olika ligander på vår metall, en reaktion man i princip alltid måste göra.
2. **Oxidativ addition (OA), reaktiv eliminering (RE)** (motsatsen till ox add)
3. **Alfamigratorisk insertion/eliminering (1,1-...)**
4. **Betamigratorisk insertion/eliminering (1,2-...)**
5. **Extern attack av en nukleofil eller elektrofil**

α -migratorisk insertion/eliminering (1,1-...) och β -migratorisk insertion/eliminering är migratoriska reaktioner, nästan som en typ av omlagringar.



→ I den första reaktionen, substitutionsreaktionen: $OX = 0$, $E = 0$. X = ofta en nukleofil och Y är en ny ligand.

→ I den andra reaktionen, oxidativ addition/RE: $OX = +2$, $E = +2$ (ger oss krav på vilka metaller som faktiskt kan användas i reaktionen). Ofta kan de olika typreaktioner ha flera olika mekanismer. En enkel kovalent bindning adderas över metallen. X - Y kan vara opolära eller polära molekyler som t.ex. vätgas, alkan, HX , alkylhalid vilket alltså ger oss olika mekanismer beroende på olika bindningar och elektronisk struktur. Ett krav på metallen är att den måste vara elektroniskt omättat och kunna oxideras två steg (eftersom oxidationstalet kommer att öka två steg).

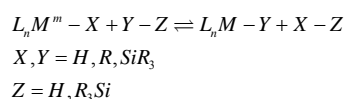
→ I den tredje reaktionen, **alfamigrationsreaktionen** är det en ligand som flyttar sig och häktar sig fast på en annan ligand, $X=Z$ kan t.ex. vara en CO , karben, amin eller oxoligand och den migrerande molekyl Y är oftast en hydrid (H), alkoxogrupp (OR) eller en alkyl (R).

→ I den fjärde reaktionen, betamigrationsreaktionen liknar som oftast alfamigratoriska reaktionen. $Y=Z$ är oftast en olefin, acetylen, keton eller en annan pikomponent medan X oftast är en H och R , dvs. en X -ligand (klassifikation kommer vi till om inte redan nämnt).

5. Extern attack av en nukleofil eller elektrofil

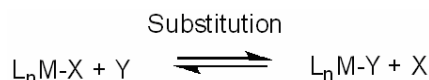
Den här typen av reaktioner går KW igenom..

6. σ -bindningsmetates (ovanlig utanför metallorganisk kemi)



Naturligtvis täcker detta inte allt utan även **pisystem** är involverade. Dessa reaktioner gör att man kan förstå merparten av katalysatorer. Vi behöver alltså bara de här 6 typreaktionerna för att förstå merparten av metallorganisk kemi.

1. Ligandsubstitutioner (cf. Kapitel 7)



Olika ligander byts ut! För ligandsubstitutioner använder vi en nomenklatur för ett par olika reaktionstyper av substitution, enligt den s.k. **Langford-Gray-nomenklaturen** (cf. KEM B12)

Stökiometrisk mekanism = nomenklaturen som står nedan med **D**, **A** och **I** och dess variationer **I_a** och **I_l**.

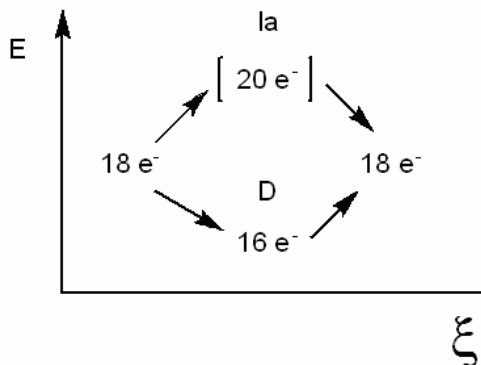
Intimit mekanism = vi använder samma ord, men **dissociativ reaktiv**, **associativ reaktiv**.

Dissociativ (D) mekanism = motsvarande mekanism i organisk kemi är S_N1

Interchange (I) = inga intermediärer finns, och I_a motsvarar S_N2 som vi i organisk kemi kallar det, både dissociation och bindningsbildning sker på en och samma gång i övergångstillståndet för I_a .

Associativ (A) mekanism = den har två övergångstillstånd med högre **koordinationstal (CN)** och är ganska ovanlig.

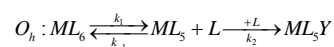
I_a och D dominerar för substitutionsreaktionerna vilka alltså i klassisk organisk kemi kallas S_N2 respektive S_N1 .



Reaktionsenergi-koordinatdiagram

Analogi till ovanstående reaktionsdiagram är om man har en kolatom istället för en ÖM. Kolet bryter ju formellt oktettregeln en i S_N2 reaktion då den binder till 5 grupper i det 10 elektronrika övergångstillståndet (trigonalbipyramidalt). Det 10 elektronrika övergångstillståndet är analogt till 20-elektronkomplexet för en godtycklig ÖM i en substitutionsreaktion I_a . Den dissociativa vägen D är vanlig och mer stabil än I_a s 20-elektronkomplex. Tänk att det övre 20-elektronkomplexet är ovanligare än det nedre komplexet, det finns mycket få grundtillstånd för ämnen med 20 elektroner.

1. Dissociativ mekanism (D, S_N1)



M = övergångsmetall = ÖM

L = ligand

Låt oss se och beräkna det **kinetiska uttrycket**, **hastighetsuttrycket** för substitutionsreaktionen för det oktaedriska komplexet ovan ger (cf KEM B29 och KEM B12): $O_h : ML_6 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ML_5 + L \xrightarrow{k_2} ML_5Y$

$$rate = \frac{k_1 k_2 [ML_6][L]}{k_{-1}[L] + k_2[Y]}$$

dissocierande steget är rds om:

$$k_2[Y] \gg k_{-1}[L] \Rightarrow rate = \frac{k_1 k_2 [ML_6][L]}{k_{-1}[L] + k_2[Y]} \Rightarrow rate = \frac{k_1 k_2 [ML_6][L]}{k_2[Y]}$$

$$rate = k_1 [ML_6]$$

Sterisk hindring på substratet gör att hastigheten för reaktionen ökar, och **aktiveringsentropin** respektive **aktiveringsentalpin** för reaktionen ges av följande:

$$\Delta S^\ddagger = \text{positiv}$$

$$\Delta H^\ddagger = ?$$

I boken beskrivs homoleptiska karbonylkomplex som exempel för reaktioner här.

2. Associativ mekanism

Denna väg är en majoritet om och endast om vi har i princip två fall:

Plankvadratiska d^8 komplex

Cp_2MX_2 d^0 komplex grupp 3, 4 och (5), t.ex. Sc, Ti...

Om komplexen har lägre än 18 elektroner och det ska reagera är det ganska sannolikt att det går via en I_a . Ofta är det även tidiga ÖM som reagerar så och böjda metallocener samt plankvadratiska komplex.

Experimentella bevis ger oss:

negativ ΔS^\ddagger

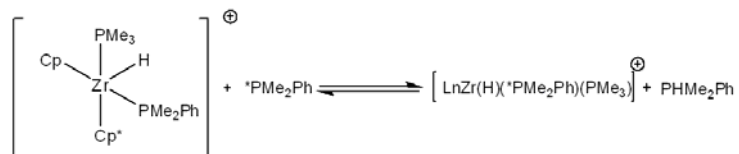
låg ΔH^\ddagger

rate = $k[M][L]$

Sterisk hindring ger saktare reaktioner

Nu blir entalpin jämfört med den dissociativa mekanismen mycket lägre och vi ser dessutom en negativ aktiveringsentropi!

Exempel



$$\Delta S^\ddagger = -32 \text{ kcal / mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 3,8 \text{ kcal K}^{-1} / \text{mol}$$

OW 5

Föreläsningen täcker: begreppen transinfluens, transeffekt och oxidativ addition (OA)

Vi kommer att behöva förstå två begrepp vid framförallt substitution med I_a mekanismen för att förstå *var* substitutionen kommer att ske, om man har en varietet av olika ligander.

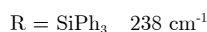
1. **Transeffekt** = förmåga av en ligand att försvaga bindningen trans till sig själv, ett kinetiskt fenomen

2. **Transinfluensen** = ett grundtillstånd fenomen

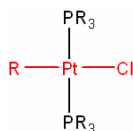
1. **Transinfluens** – att mäta det



I början av ordningen finns mycket sigmadonerande ligander men i slutet finns mycket lågt sigmadonerande ligander. Mätning med IR av sträckfrekvenser för t.ex. Pt-Cl bindningen när vi är trans till Cl och har en ligand som är:



En lägre sträckfrekvens innebär en svagare bindning, alltså har SiPh_3 en större transinfluens.



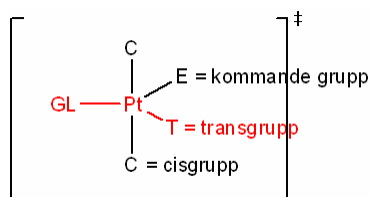
2. **Transeffekt** – ett kinetiskt fenomen

En ligands möjlighet att öka hastigheten av substitution trans till sig själv görs på två sätt:

- **G.S = grundtillståndseffekt**, bindningen blir längre mellan LG och ÖM pga. stabilisering av sigmadonation

- **T.S = övergångstillståndseffekt**, ett kinetisk effekt. Beror alltså på att T.S. minskar i energi av denna effekt. Stabiliseras av goda π -acceptorer i I_a .

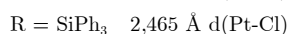
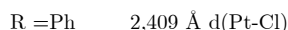
Alltså, en hög transeffekt fås om en ligand har både goda σ -donerande egenskaper och π -accepterande egenskaper. I ett trigonaltbipyramidalt övergångstillstånd finns det fler elektroner på metallen än vad den vill ha och därför sänker en π -acceptor energin för övergångstillståndet genom att "sluka" en del av elektronerna.



Den sammanvägda effekten av π -acceptans och σ -donation ger följande transeffekt:



Ångström är måttet för bindningsavstånd, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$



Vi ser här att den undre gruppen har högre transeffekt. Bindningen är längre på den gruppen som är trans till denna och i detta fall den grupp som kommer att substitueras är Cl, om t.ex. både en Ph och den SiPh_3 funnits i ett plankvadratisk komplex med Cl motsatt respektive grupp. Cl motsatt SiPh_3 hade blivit substituerad.

Vissa processer snabbar upp substitutionerna, ex. 1. NO-ligand

Accelererande substitution

Exempel som vi nu tar är $\text{Ni}(\text{CO})_4$ komplex, och det är ett **homoleptiskt komplex** för vilka oftast gäller att de är 18-elektronkomplex som alltså substitueras med dissociativ mekanism D. Nu tar vi även ett **isoelektroniskt komplex**, $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ vari finns lineär nitrosylkatjon. NO liganden och accelererande substitution kan ske när man har en ligand som kan ändra sitt koordinationsstillstånd, t.ex. NO och det är precis vad som händer här.

Lineär NO: 3 elektronligand

Böjd NO: 1 elektronligand

Hastigheten för mekanismen är följande:

$$\text{rate} = \left(\overset{*}{k_1} + \overset{**}{k_2} [L] \right) [\text{Co}]$$

* = dissociativ mekanism

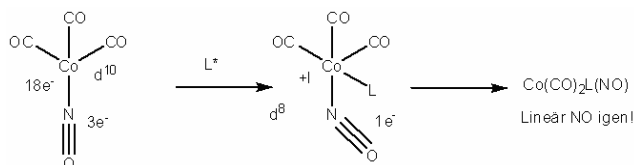
** = associativ mekanism

Vi ser två termer i hastighetsuttrycket för den sista reaktionen, men den första reaktionen med Ni är helt dissociativ!

Varför, vad händer?

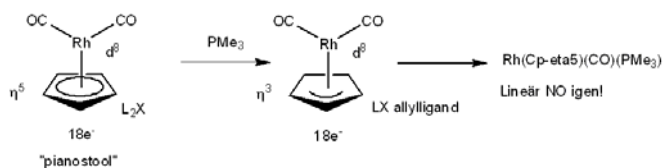
Reaktionen domineras av en associativ process vid normala koncentrationer men den går *även* via en dissociativ koncentration vid andra koncentrationer vilket beror på att NO kan ändra sitt koordinationsstillstånd.

Exempel 1



* 20elektronkomplex skulle kunna bildas men istället kan NO ändra sitt koordinationsstal från 3 elektroner till 1 elektron böjd, dvs. elektronerna rör sig mot NO-liganden.

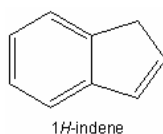
Exempel 2



Ovanstående fenomen kallas **ring-slip** som inträffar när en ligand ändrar sin **hapticitet** för att ackommodera en L_n . Hastigheter i ring-slip beror till stor del vad som händer om liganden blir aromatisk eller ej vid ring-slip:

Ligand	k_{relativ}
Cp = C ₅ H ₅	1
Indonyl*	4×10^8

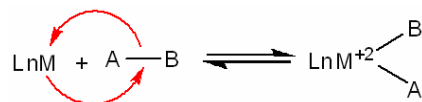
* = indonyl är nedan fast med en negativ laddning vilket gör att den blir aromatisk.



Observera att indonylliganden kommer att användas vid en laboration på KEM M12.

2. Oxidativ addition

Nu ska vi inte tala om substitutioner längre utan om den andra typreaktionen oxidativ addition, OA.



Krav för oxidativ addition?

Lågt oxidationstal på metallen eftersom den kommer att oxideras i processen.

Koordinationsvakans/omätnad krävs på metallen eftersom grupperna A och B måste kunna få plats.

$$\Delta\text{OX} = 02$$

$$\Delta e = +2$$

$$\Delta\text{CN} = +2 \text{ (koordinationstal)}$$

Metaller i periodiska systemet som är vanligt förekommande i OA:

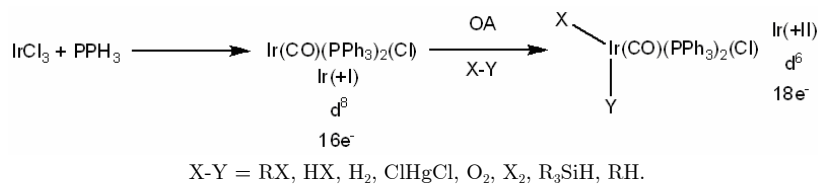
Grupp 10, d^{10} : M(0) till M(II)

Grupp 10, d^8 : M(II) till M(IV)

Grupp 9: M(I) till M(III)

Det är sällan högre oxidationstal än +II i början när man studerar oxidativ addition och innan den gjort OA. Det mest studerade metallorganiska komplexet i OA är Vaskas komplex, vilket är arketyper av ett **plankvadratisk komplex** med iridium.

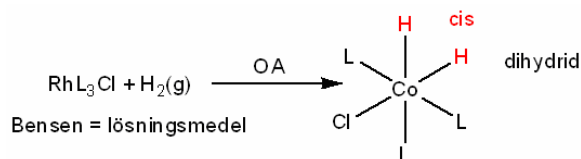
Syntes av Vaskas komplex



Vaskas komplex kan lätt genomgå oxidativ addition, med en molekyl som är antingen **polär** eller **opolär**. Båda typer kan genomgå reaktion med Vaskas komplex. Vi ska nu studera de två olika OA, med polär respektive opolär reaktant då de kan ske med olika mekanismer:

1. Icke polär oxidativ addition

Exempel



Arketyper för OA med icke polära substrat är vätgas, och en dihydrid bildades i det här fallet, dvs. två väteatomer som sitter bundna med var sin bindning till metallcentret, annars kallas det icke klassisk hydrid om båda två väteatomer sitter med sin bindning och gemensamt koordinerar till metallen. Reaktanten i denna reaktion kallas för **Wilkinsons katalysator/komplex** och är involverad i upptäckandet av ferrocene.

Hur är det möjligt att veta att vätena kommer att adderas i **ciskonfiguration**? Den **mikroskopiska reversibiliteten** som säger att en mekanism är likadan framledes som för bakåtreaktionen. Dessutom, för att vätgas skall kunna återbildas måste vätena sitta cis.

Reaktionen ger följande termodynamisk data:

$$H-H : 104 \text{ kcal/mol}$$

$$2xM-H : 120 \text{ kcal/mol}$$

$$-16 \text{ kcal/mol}$$

Ju mer s-karaktär metallen interagerar med desto starkare blir bindningen, ca 20 kcal starkare än en M-C bindning nu när vi har väten som interagerar (som bara består av s-orbital). M-H är generellt starkare än M-C bindningar. Vi förväntar oss en exoterm reaktion och det är den. Det finns fler drivkrafter i kemien, t.ex. entropi men vi vet att en exoterm reaktion alltid gynnar reaktionens fortskridande och förekomst.

Kinetik

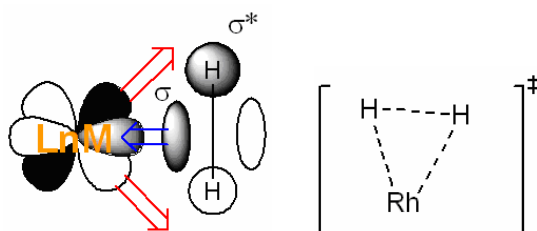
$$\text{rate} = k[Rn][H_2]$$

$$\text{låg } \Delta H^\ddagger$$

$$\text{neg } \Delta S^\ddagger = -20 \text{ kcal/molK}$$

Nu ska vi se på en orbitalbeskrivning av interaktionen precis när vätgasen oxidativt adderas till metallkomplexet.

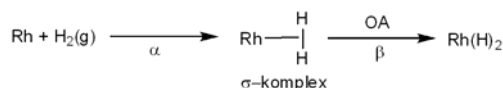
Övergångstillståndet är ett **3-center concerted övergångstillstånd**, vilket visar att vi har bindningsbildande/brytande simultant i övergångstillståndet. Eta-2-divätekomplexet är analogt, liknar detta orbitalmässigt, och figuren nedan förklarar varför vi får cisprodukten, sigmakomplex kan även detta kallas eller eta-2-dihydridkomplex, det kan ses som ett avstannat oxidativ additionstillstånd av vätgas, ibland stannar det, ibland går det ändå vägen till oxidativ addition. "arrested state".



Avstannat oxidativt additionstillstånd av vätgas

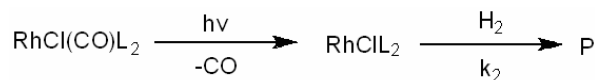
Mekanism?

Två tänkbara processer:



Om vi har två processer involverade, vilket är det hastighetsbestämmande steget (rds)?

Följande experiment gjordes:



Hastigheterna jämfördes men vad förväntar vi oss?

Mer elektronrik om 4-koordinerat?

Mindre elektronrik om 3-koordinerat?

$k_2(\text{3-koordinerat center}) \gg k_2(\text{4-koordinerat center})$ vilket gör att det första steget, alfa är **det hastighetsbestämmande steget (rds)**. Följaktligen desto mer elektroner komplexet har, desto snabbare går oxidationen. Sigmakomplexets sigmabindning är ej en bra nukleofil vilket gör att den gynnas av att vara mer elektronfattig.

Vi förväntar oss att den 4-koordinerade reaktionscentret borde vara bättre och snabbare eftersom det finns en högre elektrontäthet men det 3-koordinerade reaktionscentret är snabbare eftersom sigmabindningen är en dålig nukleofil. Att addera en sådan till ett metallcenter är rds. Det här gäller för opolär oxidativ addition, de gynnas av lägre elektrontäthet för 3

koordinerade komplex. Detta kan påvisas med den s.k. kinetiska isotopieffekten vilket inte tas upp mer i detalj här (cf. KEM M01 och KEM B29).

2. Polär oxidativ addition (ex. addition av H-X)

Exempel med Vaskas komplex som reagerar med metyl, allyl, acyl eller bensylhalider vilka alla är olika typer av polära bindningar.

Exempel



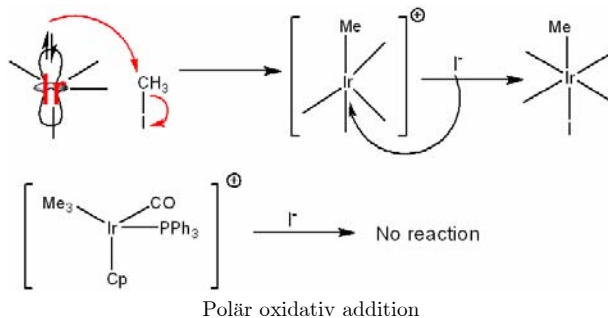
Vaskas komplex i oxidativ addition av polärt reagens

Transkonfiguration fås (Obs, alltså nu inte cis). Det innebär alltså att vår mekanism inte kan ha ett concerted övergångstillstånd, två möjligheter för OA finns nu, $\text{S}_{\text{N}}2$ (I_{a}) eller en radikalmekanism.

Experimentella bevis för $\text{S}_{\text{N}}2$ respektive radikalmekanism

- transkonfiguration
- sekundär kinetisk isotopieffekt
- lämnande grupp-beroende (triflat \gg Br $>$ Cl vilket leder till en snabbare reaktion) – passar I_{a}
- negativ aktiveringsentropi – passar I_{a}
- sterisk retardering MeI \gg EtI, iPr = ingen reaktion – passar I_{a} (motsatt till radikaler som gillar högre sterisk hindring ger snabbare reaktioner)
- nukleofilt metallcenter – högre reaktivitet – passar I_{a}

Eftersom HOMO innebär de populerade elektronerna av högst energi som finns på metallcentret, och de ska attackera kolet i alkylhaliden, kommer processen att gå snabbare ju fler elektroner som finns. Elektronerna har ju en högre reaktivitet och vinner mer energi i stabilitet när en bindning skapas:

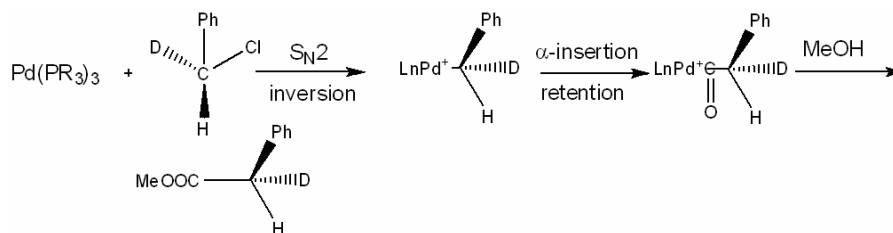


Den övre reaktionen fungerar väl men om vi kör den undre reaktionen med ett elektrofilt center (med 18-elektroner) kommer pga. steriska hinder inte jodidjonen att kunna attackera metallcentret. Om mer elektronkrävande ligander (donerande) finns, kan vi inte ta emot elektroner vilket förklarar transrelationen. Bevis för I_{a} är att ett intermediet som visas kan "fångas".

Stereokemi för S_N2?

Ett annat bevis för I_a vid oxidation av polärt är att stereokemin blir inverterad, **inversion**.

Exempel



Här ser vi att vår ester vrider ljuset på ett specifikt sätt och att endast en stereoisomer fås. [alfa] = +0.5. Vi vet nämligen även att alfainsertion (som vi snart ska titta på, och som är en av våra typreaktioner) nämligen alltid ger **retention** av stereokemin, dvs. lämnar den orörd. Genom att mäta den **optiska vridningen** (cf. KEM 102) kan man veta hur mycket som reagerat av ens prov, procentuellt, [alfa] betyder den **optiska vridningen** av planpolariserat ljus.

Här kommer dock data som gör att vi blir förvånade:

L	X	inv %
PEt3	Cl	70 %
PPh3	Cl	100 %
PEt3	Br	30 % - vad händer här?

Vad är detta för ett produktutfall?

En tävlande radikalmekanism. Man såg radikalmekanismen senare och ofta sker den parallellt med den vanliga I_a mekanismen, att kunna ur experimentell data härleda mekanismer är otroligt viktigt vilket även skall kunna behärras på en tentamen.

Två möjliga radikalmekanismer

Icke kedjeprocess (α)

Kedjeprocess (β)

Det är svårt att säga om vi har en radikalmekanism med S_N2 och ofta sker samverkan. Hursomhelst, baserat på experimentella resultat skall vi kunna säga om vi har en radikalmekanism eller en S_N2.

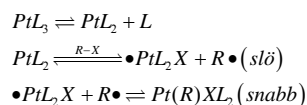
Icke kedjeprocess (α)

M(0) i grupp 10, t.ex. Pt(0) och 0 i oxidationstal reagerar med alkylhalid ger följande experimentella resultat:

1. **Andra ordningens kinetik**
2. **Lämnande gruppeffekt** I > Br > Cl > OTs
3. **Steriska effekter**, ju mer hindrad desto snabbare reaktion pga. induktiv effekt, 3 > 2 > 1 (primär)
4. Påverkas ej av **radikalinitiatorer** (hv, UV, AIBN)
5. Liten effekt av **scavengers** = sådant som stannar radikaler, ex. BHT
6. **Racemicering**

Exempel

PtL genomgår dissociation från 16-elektronkomplex till ett 14-elektronkomplex, L = fosfin om inget annat anges (underförstått).



Kedjeprocess (β)

Det finns många kedjeprocesser i kurslitteraturen och ofta är de missvisande och felaktiga. Det är svårt att studera de mekanistiskt eftersom kedjeprocesser kan ske på flera olika sätt. Vi ska inte gå in i detalj men se några exempel på reaktioner när man har elektronrika Vaskas komplex med en fosfiner som substitueras mot andra annan fosfiner, t.ex. PPh_3 mot PMe_3 (som naturligtvis tävlar med I_a).

Experimentella resultat

Punkt 2. 3. 6. är samma som föregående exempel) men annars gäller;

- + icke reproducerbar kinetik
- + acceleration av hastighet med hjälp av initiatörer (hv, AIBN, O_2)
- + scavengers stannar initieringen
- + innehåller stegen: initiering, propagering, terminering

OW 7

Föreläsningen täcker: reaktiv eliminering (RE) (motsats till OA) α -insertion Samt β -insertion. Alltså en fortsättning på typreaktioner

Reduktiv eliminering (RE)

Reduktiv eliminering är helt enkelt den omvända reaktionen till oxidativ addition, ofta sista reaktionen i en reaktionscykel där något ämne "spottas ut" och en kovalent bindning från M-C ofta bryts. Produkten i en cykel som slutar med en reaktiv eliminering behöver inte reagera vidare men metallcentret måste vara tillräckligt reaktivt för att reagera vidare. Dock inte heller *för* reaktiv. Ofta bildas en organisk slutprodukt och en **koordinativt omättad** katalysator fås.

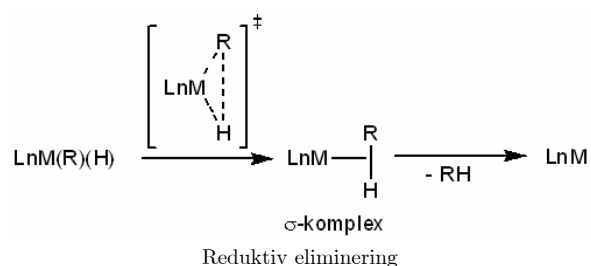
Startmaterialet?

Höga oxidationstal gynnas, elektronfattiga metaller och det finns i följande metaller:

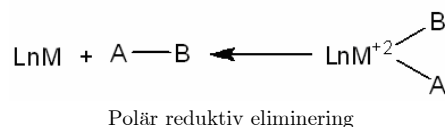
$\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Au(III)}, \text{Rh(III)}, \text{Pt(IV)}, \text{Pd(IV)}$ (sista tre är d^6 metaller, övriga är d^8 metaller)

Reduktiv eliminering är ovanligt på polära bindningar, f.f.a opolära bindningar som elimineras.

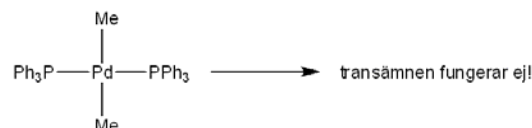
Den mikroskopiska reversibiliteten anger att de delar som ska elimineras måste sitta cis till varandra i startmaterialet.



Kan vi säga att vet vi något om oxidativ addition för opolära bindningar kan vi direkt veta en hel del om denna mekanism som helt enkelt är bakåtreaktionen. Man har inte förrän på sistone år studerat en reaktiv eliminering i polära system, kring 2000-talet eftersom det är mycket ovanligt..



Exempel



Vi kan ej direkt reduktivt eliminera när vi har liganderna i transposition, vi måste först isomerisera till ett ciskomplex och här slöas reaktiv eliminering ner av att vi tillsätter PPh_3 .

Hur sker isomeriseringen?

Ej känt exempel att gå från: Plankvadratisk trans (stabil) via tetraedrisk via plankvadratisk (stabil) cis.

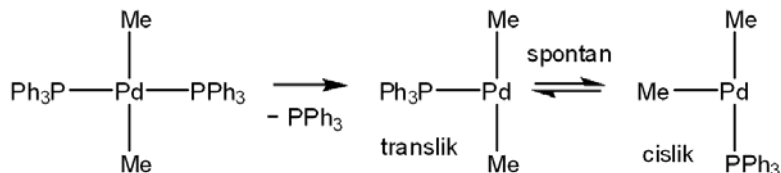
Varför slöas RE ner med tillsats av PPh_3 ?

Koordinationsstalsändring måste ske, antingen från 4 till 5 eller från 4 till 3.

4-koordinerat system + 6 koordinerat system = **koordinativt stabila**

3-koordinerat system + 5 koordinerat system = **koordinativt instabilt**

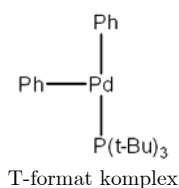
Alltså görs isomeriseringen möjlig genom att vi tar upp eller släpper av en ligand. Dissociation är vanligast och då skapas ett 3-koordinerat system med T-format struktur:

**Har fosfinen eller Me högst transinfluens? Me**

Reaktionen ovan är spontan och jämvikten är spontan till höger eftersom man bör undvika att ha två ligander med starka transeffekter att peka mot varandra, de är stabilare i cisläge.

Hur vet man att den T-formade strukturen finns?

Man har gjort röntgenkristallografiska analyser och funnit att denna struktur kan förekomma. Konceptet kom för bara något år sedan och nedan kan en molekyl synas som man såg i röntgenkristallografen:



Det cisliska T-formade intermediatet som finns i ovan reaktion kan alltså sedan återfå en fosfin på genom ligandassociation eller så kan en reaktiv eliminering ske vilket skapar ett 12-elektronkomplex.

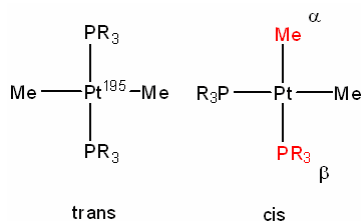
För reaktiv eliminering gäller alltså:

-Ciskrav

Icke kelaterande komplex är snabbare i reaktiv eliminering, dvs. koordinationsmättnad gynnar reaktiv eliminering, och finns det då mycket lösningsmedel, ligander i lösning så kommer reaktionen andel med reaktiv eliminering att minska.

En återblick av transinfluensen:

Exempel



Har cis/trans svagast P-Pt bindning? cis eftersom kopplingskonstanten är lägre. Desto högre J_z , och ofta koncentreras s-karaktären i de starkaste bindningarna.

J^1 Pt-P: 2900 Hz för PPh_3

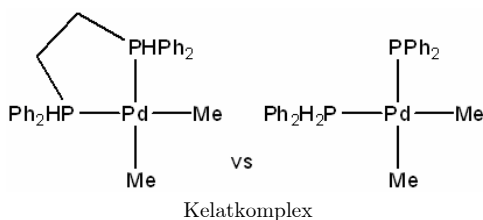
J^1 Pt-P: 1700 Hz för Me

När en Me sitter på motsatt sida (trans till) Pt-P kommer svagast bindning att få om Me sitter motsatt då den har starkast transeffekt.

Om PPh_3 sitter trans till PPh_3 fås en starkare bindning än om PPh_3 sitter trans till Me vilket gör att Me har högst transinfluens eftersom bindningen trans till sig själv kommer att försvagas mest! Det är bättre för två ligander med hög transinfluens att vara trans till en ligand med låg transeffekt.

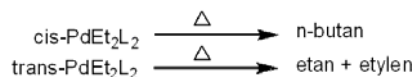
Exempel på ett kelaterande komplex

Ett **kelaterande komplex** innebär att man har en ligand som består av ett fragment som binder till metallen med flera olika atomer. Bifenylfosfintylen **DPPE DIPHOS** kallas följande rödmarkerade kelaterande komplex:



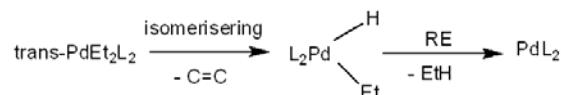
Ovan syns en standardkelaterande fosfin som med hastigheten k_2 reagerar i reaktiv eliminering. Motsvarande komplex (utan kelatering) kan reagera i reaktiv eliminering med hastigheten k_1 . Då gäller att k_1 är större än k_2 och det beror på att det är svårare att få koordinationsmättnad på den kelaterande fosfinen. Eftersom det inte är sannolikt att båda fosfinerna på samma gång släpper då den fosfinen som sitter kvar gör att jämvikten att få tillbaka, den lösa änden går mycket snabbare tillbaka än om de inte hade suttit ihop, dvs. om man hade haft två vanliga fosfinligander som inte var sammanbundna ihop.

Att förse mekanismen för en reaktion (klassisk tentamenfråga):



Varför fås dessa produkter?

I den där endast *n*-butan bildas är configurationen cis och då kan RE ske direkt, vid trans måste dock substratet isomerisera innan en reaktiv eliminering kan ske och där sker istället andra typer av snabbare reaktioner. Därför blir den snabbaste av alla typreaktioner som går före, nämligen betaeliminering, vilket förklarar produktutfallet, varpå en RE kan ske.

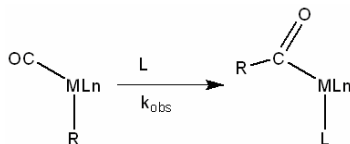


De flesta reaktioner är under kinetisk kontroll, annars skulle allt i organisk kemi bilda koldioxid och vatten av allt. Nu ska vi studera två till typreaktioner, nämligen insertionsreaktioner.

3. α -insertion (1.1.insertion)

Arketyper för insertioner och framförallt 1.1-insertioner är insertion av CO. Det är en ligandgynnad reaktion som fungerar för i princip alla övergångsmetaller.

Exempel:



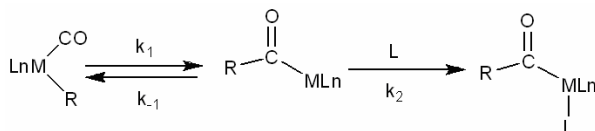
Produkten av ovanstående insertion blir en **acylgrupp**.

Allmänt gällande för en alfainsertion

- ofta ligandgynnad reaktion
- känd för alla övergångsmetaller

Vad är mekanismen och hur ser framförallt hastighetsekvationen ut för den?

Följande reaktion studeras:

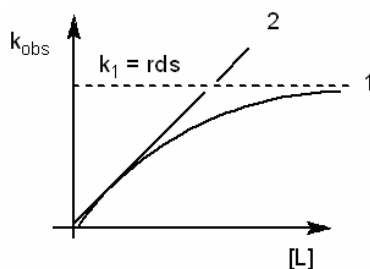


Hastighetsuttrycket blir: $rate = \frac{k_1 k_2 [L][M]}{k_{-1} + k_2 [L]}$ och $rate = k_3 [L][M]$

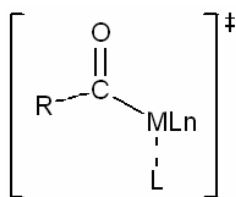
Reaktionen ovan är stegvis och om [L] blir mycket stor kommer termen med k_2 att bli mycket större.

- (1) Stegvis gynnad reaktion kan ej helt uteslutas ur ekvationen om låg koncentration [L]. Det är en **jonisk** eller **stegvis reaktion**.
- (2) För 2. gäller det andra hastighetsuttrycket som är funnet för alkyl-Fe-C=O t.ex. $\text{RFe}(\text{CO})_4^-$. Reaktionen går via ett **concertic övergångstillstånd**.

Kurvan över det kinetiska beroendet för de två fallen:



Alfainsertionen sker samtidigt som T-liganden koordinerar vilket ger en annan hastighet där 2:a ordningens hastighet finns, vilket är hastighet med k_3 ovan. Hastigheten som sker stegvis är det första hastighetsuttrycket. Dessutom gäller det första hastighetsuttrycket om **steady-state approximationen** är gjord.

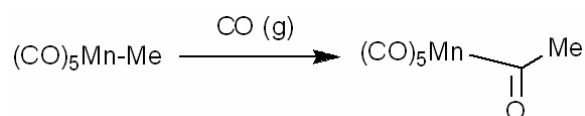


Alltså, två hastigheter finns för om reaktionen är stegvis eller concerted.

Concertic hastigheten beskrivs av (2) på kurvan medan den stegvisa beskrivs av (1) på kurvan som blir mättad. Den första kan förklaras medan den andra kan ej uteslutas den första, om termen är liten dvs. om koncentrationen av [L] är låg och $k_2[L]$ termen blir liten.

Mekanism för insertion

Följande reaktion:



Olika alternativ för hur mekanismen för insertion går till:

1. direkt attack av CO
2. CO-migration
3. alkylmigration (Me i detta fall)

Med den kinetiska effekten vet vi att vi ska ha koordinationsmättnad och vi ser inte att C_{13} (vid **inmärkning**) attackerar direkt vilket gör att den direkta attacken kan uteslutas. För att skilja på 2 och 3 blir det svårare men vi tittar på positioner över cis och trans.

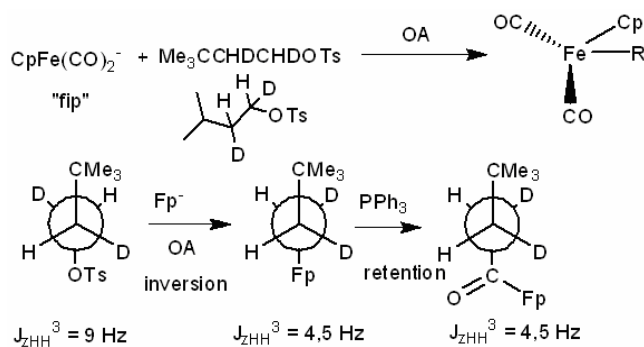
För mekanismstudie ser vi dock att för alfaelimination spelar ingen roll pga. den **mikroskopiska reversibiliteten**. Insertionen har samma mekanism.

Se sidan 195 – 197 i kurslitteraturen eller se bättre förklaring på KEM B12. Man observerar cis:trans:cis förhållande som 1:2:1 vilket inte punkt 2 hade gett. Alfainsertion kallas även för en **migratorisk insertion**, eftersom nukleofilen **migrerar**.

Stereokemin för den migrerande gruppen i alfa-insertion

Mekanismen för en insertion är concerted vilket gör att vi förväntar oss retention. Precis som vi såg för bara några lektioner sedan i OW 6 sker retention, alltså blir stereokemin bevarad.

Exempel



Alkyltosylatet reagerar med en negativt laddad jon med inversion i en oxidativ addition enligt $\text{S}_{\text{N}}2$. Tosyl (Ts) är en bra lämnande grupp vilket gör att vi ej får en radikalmekanism. Vi har ju två typer av mekanismer för det steget och vi förväntar

oss här S_N2 pga. god lämnande grupp (LG). Om vätena sitter anti till deuterium fås en hög kopplingskonstant (cf. NMR, KEM B01) eftersom de kemiskt kommunicerar med varandra ganska väl.

Om vätena sitter syn till deuterium fås en lägre kopplingskonstant eftersom de kemiskt kopplar mindre med varandra, ca 4.5 och med NMR kan vi alltså följa reaktionen och se om vi får någon ändring i stereokemi eller ej. **Karplusekvationen** talar om för oss att anti (180 grader) ger oss höga kopplingskonstanter medan orbitalöverlapp från 90 grader mellan grupper kommer att ge mycket låg eller 0 Hz i kopplingskonstant.

Vi får ingen ändring i stereokemi utan insertionsreaktioner förbigås med retention av stereokemin. Två dubletter kommer att synas i produkten och två diastereoisomerer kommer att finnas.

Migrationsaptituden hos alfa-insertioner (av olika R' för att studera reaktivitet)

$\text{RMn}(\text{CO})_5$ är vårt modellsystem och olika grupper som skall migrera för detta metallkomplex är:

$n\text{-Pr} > \text{Et} > \text{Ph} > \text{Me}$, **CF_3 , COR, H** reagerar ej

Hur förklaras reaktivitetstrenden?

Med G.S. och/eller T.S.

Vad är förklaringen till att reaktionerna ovan reagerar som de gör?

Hastigheter, kinetik, steriska effekter på grundtillståndet och övergångstillståndet.

Bindningsstyrkorna

A priori kan vi ej utesluta G.S. eller T.S. utan vi måste undersöka det.

$n\text{-Pr-Mn} < \text{Et-Mn} \dots \ll \text{CF}_3\text{-Mn}$

$\text{M-C}(\text{sp}^3)$

$\text{M-C}(\text{sp}^2)$ har en mer s-karaktär än sp^3 vilket gör att bindningen blir starkare och ej så reaktiv men det kan inte vara förklaringen till varför Ph är bättre att migrera med än Me, snarare tvärtom. Det måste ha med orbitalerna att göra, ett T.S. fenomen som gör att Ph lättare går över än Me, tack vare att dess större s-karaktär i T.S. pga. sp^2 -hybridiseringen. Ju mer s-karaktär, desto mer **ickedirigerande orbitaler** som desto bättre överlappar i ett concertic övergångstillstånd.

Låt oss jämföra M-Me och M-Ph.

Om vi tittar på grundtillståndet (GS) vad då gäller bindningsstyrkorna. C-sp^2 är starkare än C-sp^3 och vi att då skapas mycket starka bindningar även en t.ex. $\text{CF}_3\text{-M}$. Det är därför den reagerar så dåligt. Elektrondragande grupperna på kolet använder mer p-karaktär när bindningen bildas med kol vilket inte är bra. Alltså för $\text{CF}_3\text{-M}$ så har F mer p-karaktär och M får mer s-karaktär vilket leder till en starkare bindning, en så stark bindning att en insertion inte kan ske med t.ex. CO.

För ett concertic övergångstillstånd gäller att flera atomer måste interagera med varandra på samma gång och övergångstillståndet stabiliseras då av s-orbitaler som är icke dirigerande och som på ett bättre sätt kan interagera med flera atomer samtidigt. s-orbitalen är sfärisk och kan "fänga" fler orbitaler i rymden på en och samma gång i ett övergångstillstånd.

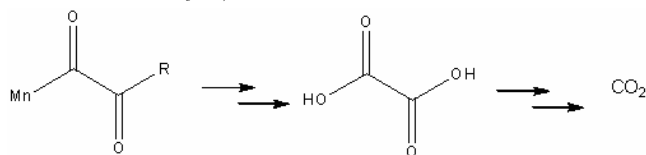
Man måste sammanfattningsvis titta på både övergångstillståndet (TS) och grundtillståndets (GS) effekter.

M-C vs. M-H

För M-H gäller om vi tittar på övergångstillståndet, att den enbart har mycket s-karaktär vilket gör den fenomenalt bra på det sättet. Den borde då reagera väl men varför reagerar den ej? Varför kan den ej flytta sig? Vi kan inte enbart tittat på övergångstillståndet utan vi måste även titta på grundtillståndet och där har den även den *starkaste* av alla bindningar till metallen varför den förblir icke reaktiv.

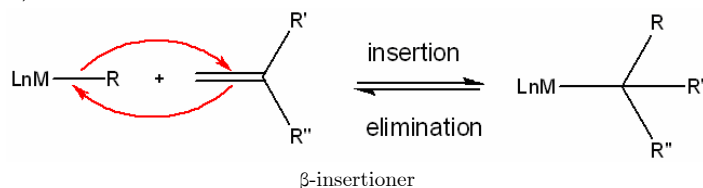
Acylor (COR) reagerar ej heller men varför?

Det beror på att om den skulle reagera skulle en mycket svag bindning observeras, som i sin tur med stor lätthet skulle oxideras till koldioxid och, därför reagerar den ej, helt enkelt termodynamiska och grundtillståndseffekter, den leder till en för instabil produkt, det gör att vi inte kan insertera CO i acylor, utan insertioner kan bara vad vi hittills skett ske en gång.



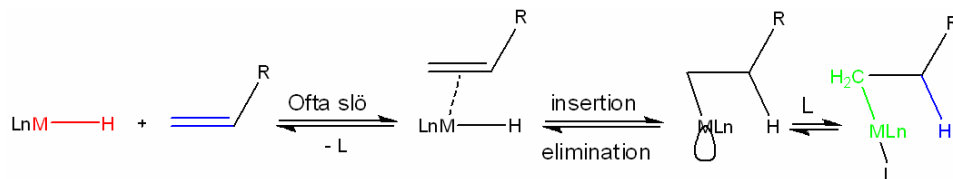
Nu har vi sammanfattningsvis angivit varför CO-molekylen kan eller inte kan migrera till olika grupper som:

n-Pr > Et > Ph > Me, CF₃, COR, H genom användning att undersöka **grundtillståndseffekter** och **övergångstillståndseffekt**.

β-insertioner (1,2-insertioner)

Oftast är olefiner (C=C) involverade i betainsertioner. Reaktionen sker stegvis då olefinen först måste koordineras. Metallen måste oftast avge en ligand för att skapa en koordinationsvakans där olefinen kan komma in koordinera. Det är ofta det hastighetsbestämmande steget i betainsertion. R = H, alkyl, aryl.

Exempel:



Nu skall vi studera de termodynamiska effekterna av insertionen ovan.

M-H: 60 M-C: 40

C=C: 64 C-H: 98

124 140

Reaktion är exoterm. Det ser bra ut men vi har ett problem, vi har inte räknat med interaktionen mellan metallen och olefinen där koordinering sker. Interaktionen gynnar *eliminationen* och beroende på olika övergångsmetaller kan den vara mycket stark, ofta är den ca 20 kcal/mol vilket gör att elimination ofta händer med ÖM. Dock ej med d⁰-komplex eftersom de inte har några elektroner och då kan ingen bra interaktion ske (till antibindande orbital på olefinen). Även π-back donation till C=C är viktig och anses vara en koordinering. Den koordineringen sker inte för huvudgruppsmetaller som t.ex. kalium eller natrium.

Mekanismen tas upp på nästa föreläsning.

OW 7

Föreläsningen täcker: fortsättning på beta-insertion samt katalys

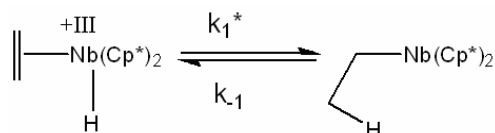
I detta avsnitt kommer homogen katalys att tas upp efter att vi har talat klart om betainsertionens mekanism, som är en av de sista typreaktionerna. Beta insertion är viktig i olefinpolymerisation och i homogen katalys, något vi också ska kika på lite senare i denna föreläsning. Olefinpolymerisation är viktigt för att förstå syntesen av olika plaster och andra viktiga material.

Forsättning på beta-insertion

En betainsertion kan ses som att en intramolekylär nukleofil attack sker där elektrofilen är olefinen och nukleofilen är M-H. Jämvikten ligger till vänster, i det fall att metallen koordinerad till olefinen, alltså ligger jämvikten mot eliminering ty olefinmetallinteraktionen är stark (såg vi sist på OW 7). Genom att koordinera olefinen till metallen kan vi nästan få något vi kallar *umpolung*, dvs. polariseringen ändras till den motsatta. Olefiner är normalt sett nukleofila men genom att koordinera den till metallen fås en helt annan polarisering och därmed kan även andra reaktionsbetingelser, vi kan observera att vi nu med nukleofiler kan attackera olefinen.

Det hastighetsbestämmande steget kan vara ett problem med studier av betaelimination. Vad gäller kinetiken så använder man ett niobiumkomplex (Nb) enligt följande exempel

Hur ser övergångstillståndet ut?



För att betainsertionen ska ske vill vi gärna ha ett elektronfattigt metallcenter så att ingen π -back donation fås. d^0 -metaller är därför att föredra.

Krav för reaktionen?

- π -acceptorligander ska finnas vilket gör att metallen donerar mindre elektrontäthet till olefinen.
- Höga oxidationstal på metallen så att det inte kan donera till olefinens π^* -orbital.

Nb(III) gäller att den har 2 elektroner d^2 som sitter löst och är lätta att oxidera. Detta är en typiskt basisk metall dvs. elektronerna avges lätt. d^2 -metaller är typiskt π -basiska men även följande metaller är det: Nb, Ta(III), Zr, Ti(II). Vi ser att de tidiga ÖM föredrar att oxideras vilket gör de lätt basiska.

Hur ser jämvikten ut för ovanstående reaktion?

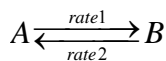
$K_1 \ll K_{-1}$ dvs. $K \ll 1$, alltså är jämvikten förskjuten åt vänster vilket inte är helt oväntat då vi har en π -basisk metall.

Varför förväntar vi oss att k_{-1} ska vara större?

π -basisk metallcenter ger en stark interaktion med olefinen vilket gör att den inte blir så reaktiv och att metallcenter-olefininteraktionen blir mycket stark.

Hur kan vi studera reaktioner som dessa – och många andra metallorganiska reaktioner för den delen?

Alla kemiska jämvikter som är i jämvikt (termodynamisk) dvs. där hastigheten för framåtreaktionen är samma som för bakåtreaktionen vid en kemisk jämvikt. Rate 1 = rate 2.



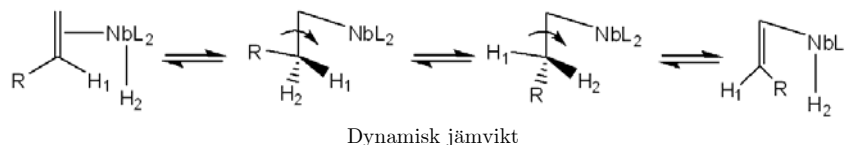
Termodynamisk jämvikt

Dynamiska jämvikter kan studeras med NMR antingen linjebreddnings-NMR eller magnetöverförings-NMR. I linjebreddnings-NMR tittar man på topparnas form. Man kan där skåda livstiden för en viss species (se KW föreläsningar med NMR). I magnetöverförings-NMR kan man märka in någon del av en reaktion för att studera var den hamnar under den kemiska processen (såg vi tidigare). Vi kan klassificera reaktioners hastighet med:

2 – 400 s⁻¹ snabba reaktioner

0,1 – 10 s⁻¹ snabba – medelsnabba reaktioner

Exempel



H₁/H₂ har bytt plats och om vi på något sätt kan markera dem kan vi följa processen från position ett till två, vänster till höger och vi kan därefter studera hela reaktionsförloppet. Se hand-out med magnetöverförings-NMR. Vi kommer nu att använda den metoden för att följa ovanstående dynamiska jämvikt. Vi märker två väten i etylenen.

Hur märker man något i magnetöverförings-NMR?

1. Man tillsätter en selektiv 180 grader puls
2. Radiofrekvenspuls tillsätts → magnetiseringen, ett tröghetsmoment uppstår. Så att det går ned i xy-planet där det ger upphov till signaler i NMR mottagarspolen. En 90 puls läggs in så att det går från z till xy-planet, om vi vill ha maximal mottagarsignal. Vi har en extra magnetisering i z-led, med det pålagda magnetfältet som gör att alla atomer är små magneter med i det pålagda magnetfältet. (cf. KEM M17)

Protonutbyte sker:

$$k_{\text{utbyte}} = \frac{2}{3}k_1$$

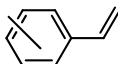
Vi kan studera ett kemiskt utbyte mellan två positioner och hastighetskonstanten kan bestämmas. Genom att använda Fouriermatematik (MAT B12 Fourieranalys) kan man få spektra ur signalerna.

Vad säger hastigheten?

k ₁	R
(50°C)	
2,6	H
3,2	Ph
0,91	Ar-CF ₃
4,8	Ar-OMe
4,8	Ar-NH ₂

Vad är R här?

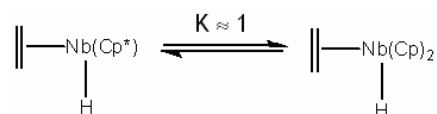
R är olika substituenten på följande molekyl:



Genom att titta på de olika hastighetsändringarna för de olika R i vårt modellsystem kan vi säga vilken laddning vårt övergångstillstånd kan ha, genom att använda s.k. **Hammettplottar** (cf. KEM M01). Som vi ser är det mycket liten effekt på hastighet våra olika substituenten har, men vi ser att om vi elektrondragande grupper så minskar hastigheten. Alltså måste vårt övergångstillstånd ha en negativ laddning, dock låg.

Vi är intresserade av laddningsdistributionen i övergångstillståndet

Observera! Vi ser att elektrondonerande grupper (EDG) ökar hastigheten i TS. Men vi måste även studera grundtillståndet och försäkra oss om att vi inte kontrollerar grundtillståndeffekter:



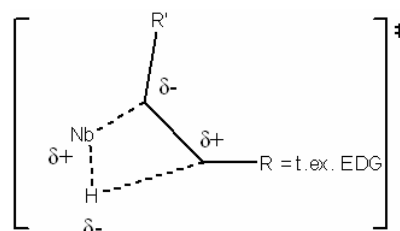
Vi ser ingen större skillnad och vi kan utesluta grundtillståndeffekterna.

Rate = G.S + T.S effekter

Nu tittar vi på övergångstillståndets effekter (T.S. effekter): R = EDG, R' = EWG

Stor/liten effekt när vi tittar i vår tabell?

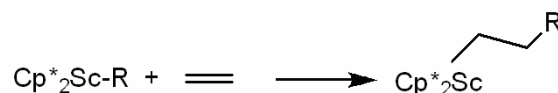
Den är relativt liten. Det är inte ens en enda potensskillnad vilket det brukar vara i Hammettplotter för skillnad i hastighet. Det gör att vi kan sluta oss till att ett relativt *icke polärt övergångstillstånd* existerar. I alfainsertion tittade vi också på den överförda gruppen (migrationsaptituden), det ska vi göra här med. EDG stabiliserar T.S vilket säger oss att kolet borde vara lite elektropositivt, övriga laddningar får vi därefter.



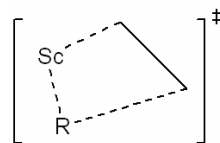
Övergångstillståndet ur givna data

Vad är effekten av den överförda gruppen (migrationsaptituden)?

Exempel



Övergångstillståndet ser ut så här:



Övergångstillståndet ur givna data

Eftersom skandiumkomplexet ovan saknar d-elektroner är det en mycket dålig pi-donator skapas därför en mycket dålig koordination till olefinen. Reaktionen genomgår inte betaelimination utan när den blir mer eller mindre inserterad. $K \gg 1$ så jämvikten är åt höger. Kan vi betainsertera även andra grupper som inte är t.ex. en väteatom?

Ett annat modellsystem användes för att kontrollera det. Följande värden erhöles för olika migrationsgrupper R;

	k_1 ($-80^\circ\text{C}/\text{m}^-$)
R	1s^{-1}
H	$> 0,01$
Me	$8 \cdot 10^{-4}$

Et	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Pr	$61 \cdot 10^{-4}$
Ph	N.R

Varför är vätet så snabb?

ÖM-H är ju så mycket starkare, dvs. det kan inte vara en G.S.-effekt utan måste vara en T.S.-effekt. Alltså, den har mycket hög nivå av s-karaktär vilket gör att den har icke dirigerande orbitaler som gynnas i concertic övergångstillstånd (och då en mekanism som betainsertion innebär).

Generell trend:

Icke dirigerande orbitaler är bäst i concertic övergångstillstånd. Det är en trend som vi kommer att se i 3-center oxidativ addition med icke polär bindning, i alfa insertion och i σ -bindningsmetates.

Varför reagerar ej Ph alls?

Den har en hög s-karaktär och det måste då vara en G.S effekt, att den helt enkelt har för stark bindning eftersom den orbitalmässigt fungerar. T.S-effekten borde gynnas av att ha hög s-karaktär.

Varför sker Et med lägre hastighet än Me?

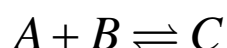
Detta såg vi ej för α -insertion och det beror här på att vi har betaväten som kan genomgå betaelimination (det saknar CH_3). Detta stabiliserar G.S. En β -agostisk interaktion stabiliserar G.S. eftersom det är 14 elektroner i metallcentret, som har mycket låg elektrontäthet och det gynnar den lägre hastigheten Et ger. Alltså, interaktionen från β -agostiska vätet när den skänker elektroner till ett elektronfattigt metallcenter gör att gruppen inte gärna reagerar så snabbt som en metylgrupp gör.

Varför propyl är snabbare än etyl?

Samma förklaring som till α -insertionen. Pr-ÖM är av svagare bindning än vad Et-ÖM är och orbitalmässigt är de i princip likadana.

Slutsats: Vi ser en mycket fin trend mellan G.S och T.S som finns för att vi ska kunna veta hur snabbt en viss kemisk reaktion går.

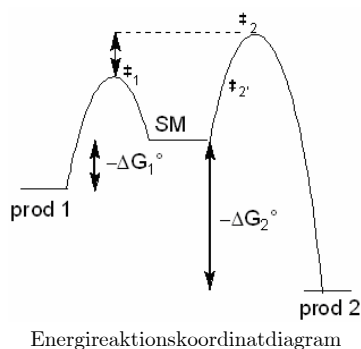
Nu börjar vi prata om något helt annat, **katalys**, den sista typreaktionen.



Termodynamisk kontroll: prod 2

Kinetisk kontroll: prod 1

Om en högre **kinetisk barriär** till produkt 2 än 1 finns ger att produkt 1 bildas. Om **katalysator** finns för reaktion 2 och ger en låg barriär gör att produkt 2 fås. I kinetisk kontroll bildas produkt 1.



Katalysatorer kan gynna en produkt och missgynna en annan, man kan således få **kemo-**, **regio-**, och **stereoselektivitet** dvs. en katalysator ökar inte enbart hastigheten för en reaktion. Kom ihåg, en katalysator gynnar framåt- och bakåtreaktionen lika mycket – den mikroskopiska reversibiliteten.

Exempel: **Haber-Bosch reaktionen** kräver katalysator precis som svavelsyrabranschen, finkemibranschen och andra kemiska industrier. Katalysatorer är av yttersta vikt. Katalysatorer kan delas in i två huvudgrupper, se nedan:

Homogen katalysator

Katalysator + produkt + substrat finns i samma reaktionskärl, är ofta i vätskeform

Väldefinierad molekyl, justerbar (se hur det ändrar reaktionen)

Separationsproblem

Lätta att studera (själva katalysatorn, *in situ*)

Metallorganiska katalysatorer är ofta termiskt känsliga och klarar ej reaktioner ovan 200°C eller i närheten

Mindre vanliga i industrin

Heterogen katalysator

Katalysator + substrat i separata faser, ofta är katalysatorn i fast form medan substratet är i flytande- eller gasform

Ej väldefinierad katalysator, ej anpassningsbar (lätt)

Inga separationsproblem

Svåra att studera

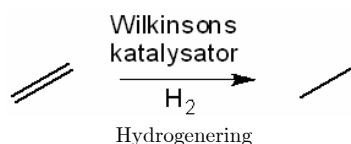
Termisk stabil (ofta metall oxid/yta)

Vanlig i industriella processer; petrokemisk "crackning", svavelsyra, Haber-Bosch

Nu ska vi ej gå in på heterogena katalysatorer (gås igenom på KEM M01) utan vi ska hålla oss till de homogena katalysatorerna vilket är de mest förekommande i metallorganisk kemi. Dessa katalysatorer innefattar t.ex. Ni, Pd, Pt på C, ofta vid mycket höga tryck, kallas klassiska katalysatorer.

Olefinhydrogenering

Olefinhydrogenering fungerar enligt nedan:

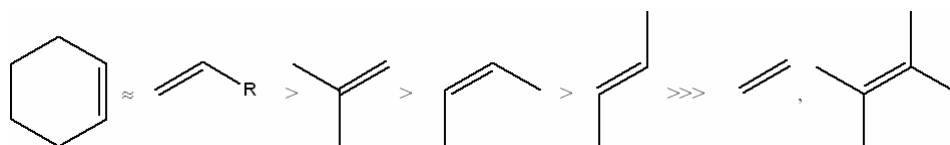


Katalysatorn för att hydrogenera olefiner (C=C) kallas **Wilkinsons katalysator** (rött/brunt pulver) och dess kemiska formel är $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Katalysatorn upptäcktes 1960 av Wilkinson och är en **dihydridkatalysator** vilket innebär att båda väteatomerna kommer från samma vätgasmolekyl. Dessutom är det en *selektiv* katalysator som innebär att den under milda förhållande är mycket selektiv.

Syntes av Wilkinsons katalysator: $\text{RhCl}_4 + \text{PPh}_3 \xrightarrow[\text{i EtOH}]{\text{koka}}$ separera kristaller

Selektivitet

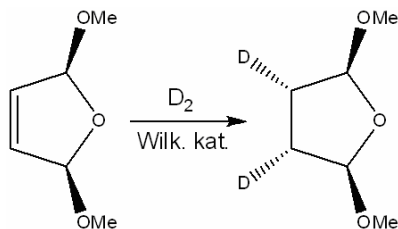
Följande selektivitet följer Wilkinsons katalysator vilket kan tyckas mycket speciell det härstammar ur empirisk data.



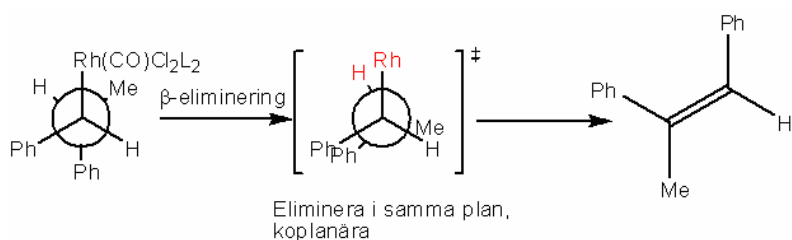
Högre/lägre än två substituenten ger en låg hastighet, extremfallen som inte alla reagerar. **Interna olefiner** reagerar snabbast, sedan **alfaolefiner** och därefter **gemolefinerna**.

Cis-selektivitet vilket verkar förnuftigt om vi jämför med β -insertionerna som sker med syn. Minst steriskt hinder om de (vätena) adderas underifrån. Reaktionen är 100 % stereoselektiv med 100 % cisprodukt.

Exempel 1



Exempel 2



Mekanismen för Wilkinson finns på sidan 532. Båda H elimineras i samma plan i övergångstillståndet från olefinen. Se även **Collmans** och **Hegedus reaktioner** på s. 532.

Förklaringar som endast förstås om man ser på sidan 532. Mekanismen tas även upp i detalj på kursen KEM B12 och på nästa sida. Forskare spekulerade länge över mekanismen med förslaget: i. addition av väte och ii. koordination av olefinen (eller tvärtom)

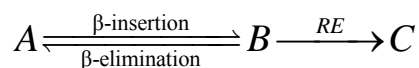
Varför och hur kan vi veta att t.ex. **39**, **38**, **37** och **32** (cf. Kurslitteraturen) inte ingår i reaktionscykeln? De är för reaktiva!

Mekanism (som inte visas här men som finns i kurslitteraturen är):

1. oxidativ addition
2. inertion
3. beta-insertion (irreversibel)

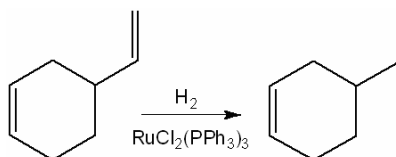
Varför ser vi ingen reversibilitet?

Rh(III) d^6 genomgår en betaelimination och vi ser att katalysatorn är ett kinetiskt fenomen, två tävlande processer som dessutom tävlar mot framåtreaktionerna. Det lilla B som bildas går omedelbart till att bilda C. (**Φ – se hänvisning längre ned**). Reduktiv eliminering är nämligen snabbare än vad beta-eliminering är. C-H bindningen skapas och då kan vi fullända cykeln



Monotypa hydrider (monohydrid)

Det här är den andra typen av katalysator där vätena inte från en och samma vätgasmolekyl utan från två olika vätgasmolekyler.



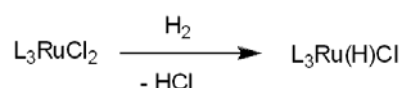
Den här katalysatorn reagerar selektivt för **terminala alfa-olefiner** som exemplet ovan illustrerar. Ir (I), Co(II), tidiga övergångsmetaller.

Heterolytisk klyvning av vätgas (ej homolytisk)

Heterolytisk klyvning är oxidativ klyvning,

- milda betingelser
- hög selektivitet för terminala (alfa) C=C

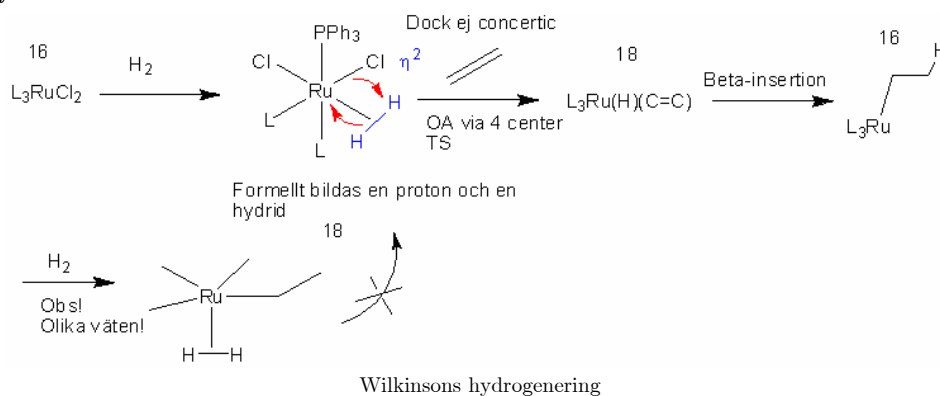
Exempel



Produkten ur denna reaktion är en **monotyp hydrid**. Exempelvis sker en oxidativ addition ovan och därpå en reaktiv eliminerings av HCl. Men det är inte välfungerande eftersom ett mycket högt oxidationstal fås på Ru. Sanningen är att reaktionen går via en **metates**.

Vad är då mekanismen för hydrogeneringen?

Katalytiska cykeln



Dessutom gäller samma förklaring här som innan med att ingen beta-eliminering sker, (**Φ**). Observera att väteatomerna inte kommer från samma vätgasmolekyler, och om vi istället har D₂ och H₂ kommer vi få en blandning i den hydrogenerade produkten, något som vi aldrig skulle ha sett om vi använde Wilkinson's katalysator. Det första komplexet i den katalytiska cykeln är ett 16-elektronkomplex och är således koordinationsmättat vilket innebär att den tämligen enkelt kan reagera i en oxidativ addition.

OW 10

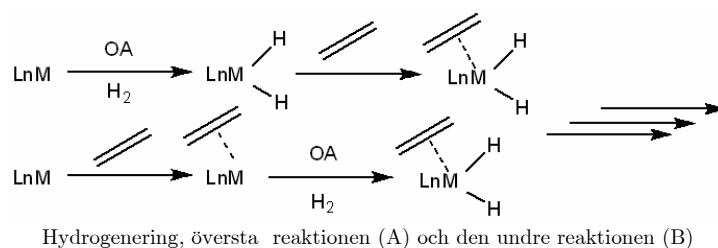
Föreläsningen täcker: fortsättning på katalysatorer, samt hydroformyleringsreaktionen

Fortsättning av katalytiska reaktioner

Asymmetriska katalysatorer och **asymmetrisk hydrogenering** genom att skapa stereogena centrum via addition av vätgas över en dubbelbindning med dihydrider är en viktig applikation. Det går att genomföra på två sätt: Möjliga dihydridmekanismer som Wilkinsons katalysator, båda hydriderna kommer från en och samma molekyl vätgas. Man kan då säga att en OA först sker följt av en koordination av olefinen, därefter en RE.

Eller kan man först säga att en koordination av olefinen sker, följt av en OA och tillsist en RE.

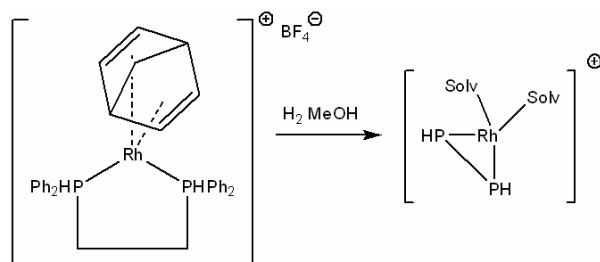
Låt oss kalla de två sätten för A och B:



Om startmaterialet är elektronfattigt, för fattigt för att genomgå OA kommer först C=C (olefinen) att koordinera, dvs. reaktionsväg B, att ske. Eftersom vi har två substrat finns det två sätt att sätta in de på metallen. De går in **konsekutivt** och aldrig in samtidigt. Det beror på de elektroniska egenskaperna hos metallen huruvida de följer väg A, eller väg B.

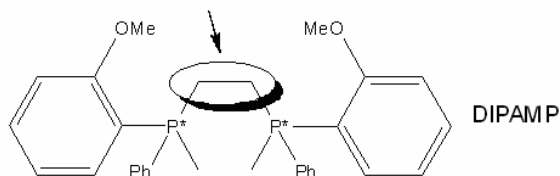
När är det intressant att veta om vi följer väg A eller B, varför?

Vi vill veta detta när vi har att göra med tillämpad asymmetrisk katalys, t.ex. följande exempel:



Hydrogenering av olefinerna gör att norbornan bildas (mättat) och denna alkan är en mycket svag nukleofil vilket gör att den lätt faller av metallen och istället kommer två lösningsmedelsmolekyler att koordinera till metallen. Metallcentret är mycket elektrofilt vilket gör att lösningsmedelsmolekylerna svagt koordinerar. Vad vi också kan säga är att hydrogeneringen måste ha följt eller bör ha följt väg A. Molekylen från början har ett spegelplan vilket gör att vi komplexet inte kan genomföra asymmetrisk katalys. För att få **asymmetrisk katalys** kan vi på ett enkelt sätt ha olika grupper som binder till kolatomerna som sitter invid fosfinerna och då blir molekylen **kiral**.

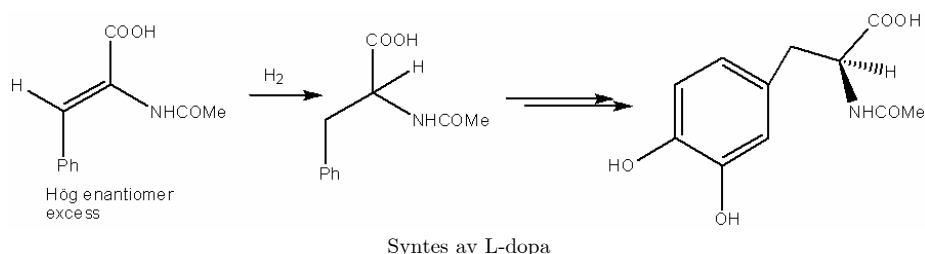
Hög energibarriär för **stereogena fosforatomer** vilket gör att de kan tillhandahålla kiralitet. Exempel på kirala ligander (kallas denna kirala ligand **DIPAMP**) är:



DIPAMP finns i hundratals olika varianter och från dessa kan man få en specifik katalys. Ett stereogent centrum finns på fosfinerna men kolen (indikerade ovan) kan även ha vara stereogena centrum. Vi kan se att figuren ovan indikerar de ställen där det brukar finnas olika grupper.

Exempel

En reaktion där stereokemi är avgörande är framställandet av **L-dopa** som skall syntetiseras har en viss stereokemi för att vara aktivt i en medicin mot Parkinson, syntesvägen är följande:

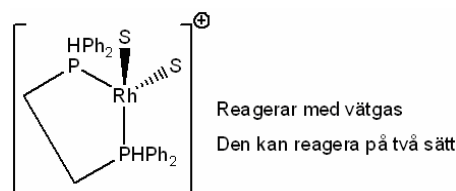


S-enantiomeren finns i 94 % överskott, dvs. 94 % är S och 6 % är R.

1960 fick Anders Knowles Nobelpris 2001 för asymmetrisk katalys. Asymmetrisk katalys har använts flitigt inom farmakologin men även i andra områden, Knowles fick nobelpriset tillsammans med Sharpless.

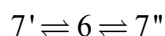
Se mekanism sidan kapitel 11.2 från litteraturen, Spessard & Tarr. Låt oss då se hur katalysatorn kan reagera med vätgas. **8** har aldrig observerats. I de tre första stegen är reaktionen olik Wilkinsons hydrogenering men sedan är den i princip samma, oxidativ addition, reduktiv eliminering och betainsertioner. **7** reagerar snabbt med vätgas i en betainsertion, följt av reduktiv eliminering. Och om man tittar på substratet, som t.ex. det som finns ovan som är i hög enantiomert överskott så måste atomer som t.ex. N eller O finnas närvarande för att tillräckligt bra kunna koordinera substrat till katalysatorn. **Dppe** (en standardkelaterande fosfinligand).

Dissolvent katjon är ej reaktiv gentemot vätgas men bildar substitutionsprodukter med olika olefiner, agerar som ett kelat. Här kommer olefinen före vätgasen, tvärtom i Wilkinsons hydrogenering. Se "scheme 11.3 s. 385".

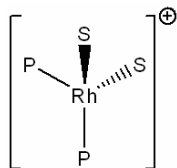


Det här händer om man använder en kirala fosfin. Den är enantiomert ren och den kan reagera på två sätt och bilda två olika diastereomerer eftersom olika energier kan fås. Olefinen är **prokirala** vilket gör att två sidor kan användas för attack av vätgas vilket skapar de olika diastereomererna.

En kinetisk studie för att studera hydrogenering genom att använda följande ämnen där **7'** och **7''** (är varandras diastereomerer).

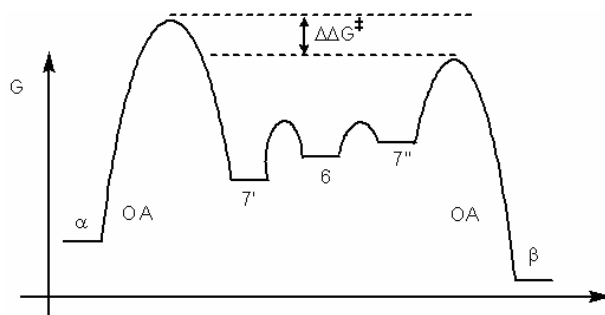


Startmaterial i reaktionsvägen nedan kallas "6" och ser ut så här...



... gör att vi kan studera väldigt mycket kinetik – **Curtin-Hammet kinetik**.

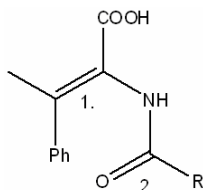
Energivädiagram för diastereomererna som skapas när 6 reagerar med på två sätt blir 7' och 7'' och energivädiagram ser ut så här:



Vi har ovan en **Curtin-Hammet situation**, dvs. produktförhållandet ges endast av skillnaden i **Gibbs energi** mellan de olika aktiveringsenergierna, och *inte* av koncentration av 7' respektive 7''. Beta bildas i mycket högt uttryck och man måste göra en kinetisk studie för att kunna se de olika produkterna. Trots att intermediär 7'' som leder till att beta bildas har högre energi än motsvarande intermediär 7', så bildas beta i högst koncentration. Trots att det finns en större koncentration av 7' kommer inte alfa att bildas. 7' och 7'' reagerar med vätgas i ett *hastighetsbestämmande steg* vilket gör att katalys är ett **kinetiskt fenomen**. 7' är mindre reaktiv gentemot vätgas (högre aktiveringsenergi) än vad 7'' är mot vätgas. Hastigheterna för bildning av de olika produkterna kan bestämmas genom:

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k''[7''] \\ \text{rate} &= k'[7'] \end{aligned}$$

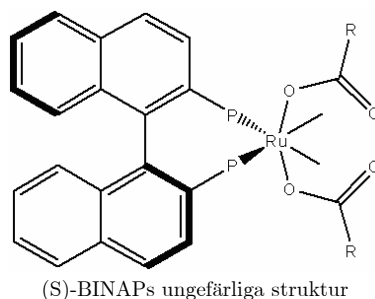
Om i nedanstående molekyl inte ketogruppen skulle funnits, skulle ingen kelaterande/koordinerande funktionalitet finnas till metallen vilket gör att den enantiomera renheten skulle fallit markant (se struktur nedan). Kom ihåg att de olika diastereomererna kommer ur en enantiomert ren katalysator vilket gör att de får olika energier. Det som är det hastighetsbestämmande steget (rds) i en asymmetrisk reaktion, kommer också att vara det **enantiobestämmande steget**. Vi ser, och det visar sig att 7'' är mer reaktiv gentemot vätgas än vad 7' är, vilket gör att även om 7'' finns i mindre koncentration så kommer den reagera snabbare (analogi: Φ).



$\Delta\Delta G^\ddagger$ är den skillnad i energi som styr hastigheten men som också styr produktbildningen. Alltså bestämmer $\Delta\Delta G^\ddagger$ hastigheten för bildning av alfa och beta. Den minsta [diastereomeren] ger upphov till den största produktandelen.

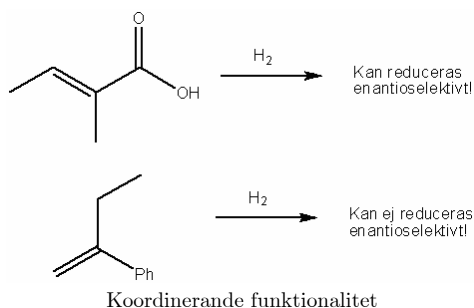
Exempel 3

Några andra typer av katalysatorer. I Japan uppfann man nedanstående molekyl som är en **atropisomer**, eftersom den har en strikt hindrad rotation kring en enkelbindning, vilket gör att kiralitet uppstår. Även i denna molekyl ser vi att det finns essentiella ketogrunder som behövs för att få ett enantiomert överskott i hög grad. Naturligtvis gäller det även för olefinen som kelaterande/koordinerande funktionalitet. Den här katalysatorns effekt är ej väldokumenterad men den arbetar med en monohydridmekanism.

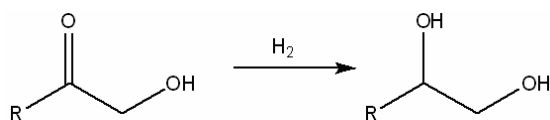


Koordinerande funktionalitet

Det finns alltså bra katalysatorer för följande (se nedan) **akrylsyraderivat**. Om man vill att derivaten ska reduceras över sin dubbelbindning (och enantioselektivt) krävs en ketogrupp. Det beror på att de har karboxylsyrafunktionaliteter och andra starkt **koordinerande funktionaliteter**. Hursomhelst kan den undre molekyl inte reduceras då den saknar en starkt koordinerande funktionalitet.

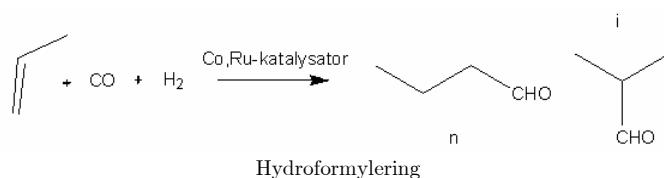


Det är också enastående att reaktioner som den nedanstående kan ske. Att ketogruppen i en karboxylsyra kan reduceras till en alkohol med hjälp av bra Ru-system. Heteroatomen gör att det fungerar endast för Ru-hydrogenering, detta används ofta i farmakologiska system.

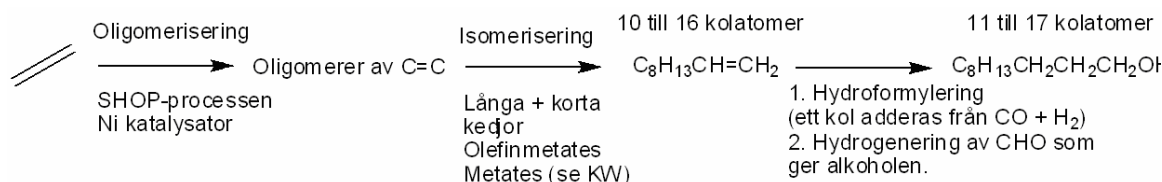


Nu har vi slutligen sett två basala system, **Rh-katjoniska systemet** och **Ru-katalysatorn**, det räcker. Nu lämnar vi **hydrogenering** och går istället över på **hydroformylering "oxo reaktionen"**, som katalyseras av en homogen katalysator i större industri. Hydroformylering upptäcktes 1938 av Otto Roelen Rohrchemie, samma företag som utvecklat Ru-systemet. Hydroformylering i sig är en gammal reaktion, äldre än hydrogeneringen. Det är den största kemiska reaktionen i industrin som använder sig av homogena katalysatorer, 4 Gton per år.

I reaktionen nedan finns ett "n till i" förhållande, n:i vilket innebär att antingen **normalbutanal** bildas eller **isobutanal** bildas och det är normalbutanal som är den mest eftersträvade. När man tar n-butanal och kör aldolkondensation kan sedan ftalestrar bildas som är en viktig **mjukgörare** i plaster (dock omdiskuterad pga. hälsoeffekter). Ftalestrar görs om till **DOP** i de flesta **PVC-plaster** och sedan när PVC förbränns bildas **dioxiner** som är ett av människans mest kända carcinogener.



Alfa-olefiner kan även göras om till långa kedjealkoholer i processer som är livsviktiga för människan, nämligen de flesta tvålar härrör ur nedanstående process. I denna långa process att framställa långa alkoholer är ovanstående reaktion (hydroformylering) en del. I nedanstående process ser vi även vikten av användning av **hydrogenering**, en reaktion vi innan diskuterade.



Hur får man olefinen C=C dvs. startmaterialet i ovanstående processer som är livsviktiga?

Olefiner fås ur råolja som man crackar, det finns två typer av crackning;

1. **Ångcrackning** av petroleum som ger oss olika kemiska basvaror
2. **Katalytisk crackning** av petroleum som ger oss bensin, diesel och andra typer av bränslen.

Två till fem procent av alla kemikalier skapas ur alfaolefinen eller från eten.

Katalysatorn för hydroformyleringsreaktionen (som används bl.a. för att skapa tvålar) är: $Co_2(CO)_8$ (0) som framställdes av Rohrchemie. Det är en **binukleär katalysator** som egentligen inte är den **aktiva katalysatorn**, den aktiva katalysatorn är **mononukleär**: $HCo(CO)_4$ (+I) som ger 4:1 i n:i förhållande. Reaktionen med den katalysatorn kräver dock hårda förhållanden, 250 atm av syngas (CO/H₂-gasblandning) samt 130°C. Detta gör att reaktionen inte är speciellt ekonomisk eller säker. På 1960-talet modifierade **Shell** katalysatorn till $HCoL(CO)_3$ där L = PBu_3 och man fick ett bättre n:i förhållande på 7:1, samt mindre än 100 atm behövde syngasen vara på, dock var reaktionstemperaturen fortfarande hög, 180°C.

Dessutom fanns ett problem. Om man ville göra alkoholer så fick man alltid ca 15 % alkaner, ett problem som beror på att alkoholen ibland reduceras ända ner till en alkan. Man började sedan även titta på Rh katalysatorer och **Union Carbide** (som ej finns längre, involverade i kraftig giftskandal i Indien) skapade $HRh(CO)(PPh_3)_3$. Dock skall man beakta att Rh är den dyraste metallen av de vanliga övergångsmetallerna, dubbelt så dyr som Pt som är den näst dyraste övergångsmetallen. Rh används även i bilkatalysatorer. Vad gjorde då den nya katalysatorn? Den förbättrade n:i med 9:1, 100°C och endast 50 atmosfärs tryck av syngas behövdes.

Var får vi alla våra övergångsmetaller ifrån?

När man gräver efter metaller, t.ex. i Afrika är lagret i jorden där man utvinnet metaller mycket tunt. Man får ofta Ir, Pt, Pd och Rh på ca 1000 m djup och lagret är inte tjockare än 1 dm. Av detta är andelen Pt ca 50 % och Rh är en av de mindre komponenterna. Det gör naturligtvis att olika katalysatorer blir mycket dyra.

OW 10

Föreläsningen täcker: deskriptiv kemi och olefinpolymerisering

Hur får vi CO eller syngas?

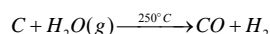
Luftoxidation från **stenkol** som ger oss oren CO

Luftoxidation från **träkol** (**grillkol**) ger oss **gengas** (bränsle under 2:a världskriget)

Kol torrdestilleras och ger oss stenköl med andra gaser.

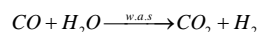
Jord ger oss kol som är **amorft** vilket torrdestilleras för att skapa stenköl som i sin tur oxideras till CO (g).

Ångreformerig av stenköl ger syngas



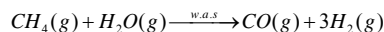
Koks är inte fulleren utan den billigaste formen av kol. Ofta är vätgas dyrare än CO. **Syngas** kallas blandningen av CO och vätgas i förhållande 1:1, den kallas även **water gas** eller **synthesis gas**. Syngasen görs alltså antingen från **koks** (C) eller från **naturgas** (CH₄).

För att få ut vägas görs följande reaktion som kallas **water and shift reaction**:



Reaktionen ger 95 % av allt vätgas som används idag. För varje ekvivalent vätgas som bildas en halv ekvivalent koldioxid. CO₂ och vätgas är lätt att separera för att det är bara att bubbla gasen genom en natriumhydroxidlösning som reagerar med det sura CO₂.

Ångreformerig av naturgas ger syngas



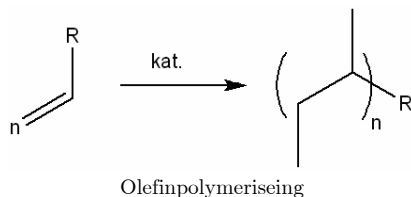
Den här reaktionen ger mer vätgas. Naturgas finns i dubbelt så stor mängd som oljereserverna. Det här är ett alternativt sätt att få ut syngas på.

Vad används syngas till?

- Hydroformylering
- MeOH-produktion, heterogen katalys
- **Monsantos ättiksyrasyntes** (läs. 95)
- **Fischer-Tropch reaktionen** (heterogen katalys) som använder C-H-aktivering, ett fenomen vi skall prata mer om. Då gör man flytande bränsle av syngas, t.ex. diesel från syngas. Idag finns det främst i Sydafrika och ofta används metangas som grund.

Olefinpolymerisering

Låt oss nu börja tala om polymerisering, av olefiner. Genom att polymerisera olefiner kan olika plaster erhållas. I essensen är det en mycket lätt reaktion. Det är en stor industriell process men den är tyvärr oljebaserad eftersom vi vet att olefiner kommer från **råolja**.



De här typerna av polymerer görs på laboratoriet t.ex. poly-1-penten.

Var kommer olefinerna ifrån?

Repetition från OW 10.

Råolja som destilleras går sedan igenom:

Katalytisk crackning som i sin tur ger flytande bränsle, ger **grenade alkaner**. Ju mer grenade de är, ju högre **oktantal** har bränslet.

Ångcrackning - efter destillationen endast tar de mycket lätta produkterna och för de genom vattenånga, då fås olefiner. Carbon Petroleum Dubbs hette personen som upptäckte ångreforming, 1910 började detta.

Olefiner finns av två varianter:

Lågdensitetsetylen (LDPE): grenade polyetylen, mjukt, t.ex. i plastpåsar, ofta gjorda via radikalpolymerisation.

Högdensitetspolyetylen (HDPE): är mer **lineär polyetylen**, har en högre molekylvikt och högre smältpunkt

Körs plasten i diskmaskinen och om den tål värmen är det en HDPE, annars är det LDPE.

Ziegler-Natta gjorde Ti-katalysatorer och fick 1963 Nobelpriset. Philips gjorde Cr-katalysatorer och som kom på hur man gjorde det via deras katalysator. Dessa olika katalysatorer har sedan använts i olefinpolymerisering. På sent 50-tal gjorde ett amerikanskt företag Cr-baserade katalysatorer med $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ som har fungerat mycket effektivt.

Viktiga polypropylen (PP)

1. **Isotaktisk polypropylen:** Ziegler och Natta upptäckte isotaktisk polypropylen. Se over-head, se bilder i pärmen om PP. Isotaktisk polypropylen har en väldefinierad struktur med konsistent stereokemi, ofta 99 % rätt stereokemi. Man brukar ofta säga att Ziegler-Natta har den mest "enzymliknande reaktionen" av alla, katalysatorn är mycket enkel.
2. **Ataktisk polypropylen:** odefinierad struktur och stereokemi, detta material är inte speciellt användbart.
3. **Syndiotaktisk polypropylen:** alternerande struktur, t.ex. S, R, S, R...

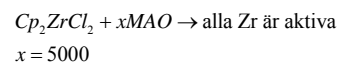
Polymeriseingsmekanismer - ofta heterogen katalys - svårstuderade

Ofta är det komplexa blandningar man har att göra med för att få isotaktisk PP, t.ex. används $\text{TiCl}_4/\text{Al}/\text{MgCl}_2/\text{Lewisbas}/\text{AlR}_3$ som leder till HDPE, ca 10^6 gram PP per gram Ti. Polymeren är isotaktisk till 99 %. Natta var i Italien och gjorde PP och använde samma katalysator som Ziegler i Tyskland som även introducerade alkylaluminiumet, AlR_3 .

Anmärkning: Efter polymeren är skapad (plasten) kan man inte avlägsna katalysatorn, det finns alltid små rester av katalysator kvar i plasten. Det är dessutom svårt att studera mekanismer med heterogena katalysatorer, men man fann homogena katalysatorer som var lättare att studera.

Homogena katalysatorer

Metalloccener med diklorider som t.ex. Cp_2MCl_2 som även används i syntes av polymer i laboratoriet. M = Ti eller Zr. Man testade dessa då de användes i de heterogena katalysatorerna men de visade sig inte vara speciellt effektiva. Då använde man även MAO (metylalumoxane, kommer användas på labbet) som aktiverade katalysatorn, alltså:



MAO upptäcktes i Hamburg av en forskare som inte hade torkat sitt prov tillräcklig bra, det var delvis hydrolyserat och det fungerade då utmärkt. Vatten + AlR_3 ger en inte speciellt väldefinierad struktur på MAO: $[\text{Al}(\text{O})\text{CH}_3]_n$

10^6 g polypropylen per gram Zr · n

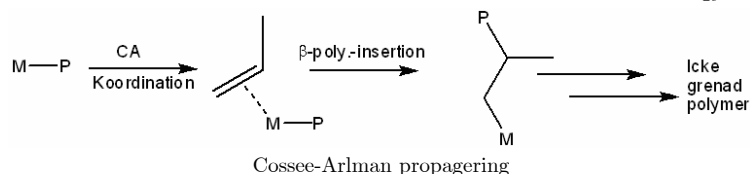
10^3 polypropylen per gram Al · n

Mekanismen för isotaktisk propagering

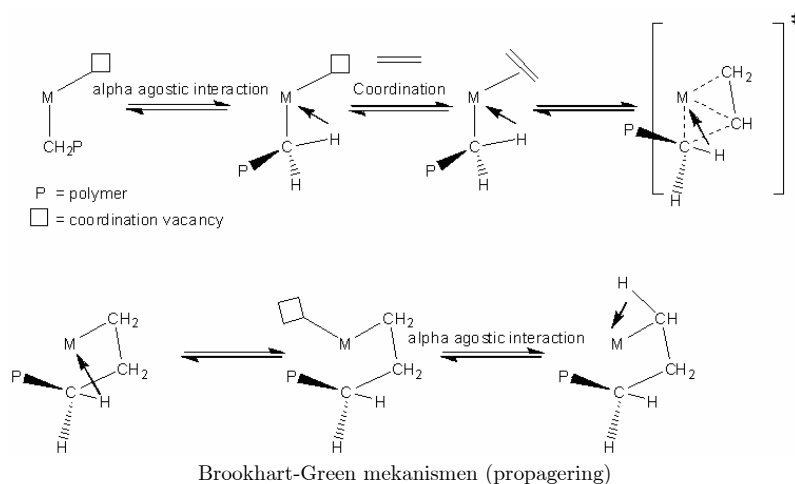
Nu kommer vi att beskriva olika propageringar, dvs. sätt att **starta en polymerisering**. Olika propageringar är beskriva från olika personer som under årens lopp föreslagit olika mekanismer, först ut var Cossee-Arlman (CA:s) mekanism som innebär att olefinen koordineras till metallen varefter en beta-insertion görs av olefinen (1,2-insertion). Vilket sedan leder till en två kol längre polymerkedja, det upptäckte Cossee-Arlman på 1964. Se två filmer från Ola F Wendt över hur det fungerar.

Cossee-Arlman propagering

Observera att för d^0 metaller kan beta-elimination bli svårare och därför är sådana metaller oftast gynnsamma.

**Dagens mekanism för isotaktiskt propagering**

Green-Roney mekanismen föreslår vissa intermediärer av en metallacykelbutan, dvs. en cyklisk struktur där en av atomerna är en metall och det finns 3 kolatomer. Se pärmens/materialet innehåll. Det andra steget är inte möjligt om vi har d^0 -metaller eftersom oxidation av metallen förekommer, då krävs två elektroner. Det är en **alfaagostiskt assisterad beta-insertion**, dvs. en helt vanlig beta-insertion, bara att det finns ett alfaväte som koordinerar lite till metallen (**agostikt väte** = vätet vet inte riktigt var den hör hemma, om det är på metallen eller på kolkedjan). Denna assisterade version passar bra med överlapp för orbitaler, eftersom övergångstillståndet är concertic blir det gynnat av den agostiska interaktionen. Dock har man sett och vet numera att en metallacykel inte formas.

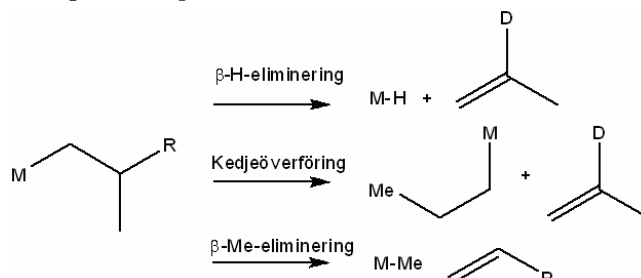


Den här mekanismen kallas även för **Brookhart-Green mekanismen** eftersom den inte involverar någon metallacykel, man kan säga att det är en uppdaterad version av Green-Roney.

Efter **initiering** och **propagering** (kedjan växer), hur fås kedjeterminering?

Kedjeterminering

Den viktigaste av kedjetermineringar är beta-väteeliminationen, men även en kedjeöverföring kan ske, eller en beta-Me-eliminering. Tre typer av **termineringar** är vanliga:



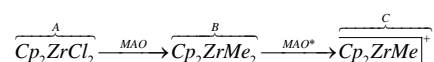
Den vanligaste kedjetermineraren är beta-väte-eliminering men beta-Me-eliminering kanske om det finns mycket steriska hinder vid metallen, t.ex. om Cp_2^* finns på metallen, då är den elimineringen mycket viktig.

Kinetik – för att bestämma hastigheten för polymerisationen

$$k_t = k_{\beta-H} + k_{H_2} + k_{CTM} + k_{\beta-Me}$$

$$\frac{k_p}{k_t} \sim \text{Molekylvikten}$$

Ovan är hastigheten för polymerisationen där k_t innebär hastigheten för de olika termineringsprocedurerna, medan k_p är hastigheten för propageringen. Relationen mellan terminering och propagering bestämmer hastigheten för polymerisationen, och därmed molekylvikten (MW) på polymeren. Hög MW fås med d^0 metaller eftersom betaeliminering missgynnas då ingen interaktion kan ske mellan olefin och metall. Propageringen är snabbare än termineringen.

Hur ser det aktiva sätet ut i polymeriseringskatalysatorn (den homogena)?

A ovan är inaktiv och metallen har en koordinationsvakans. När MAO har **transmetallerat A**, dvs. Cl byts ut mot Me, och grupperna har bytt metaller från HG (Al) till ÖM (Zr) bildas **B** som är inaktiv (ett 16 elektronkomplex) och har en koordinationsvakans. Trots det kommer inte C=C att adderas in till det komplexet. Inte förrän ytterligare en MAO drar bort en till Me blir metallkomplexet aktivt. Då är metallcentret positivt laddat och har *två* koordinationsvakanser, ett 14-elektronkomplex. Det är svårt att studera mekanismen på Zr eftersom vi har MAO i sådant överskott.

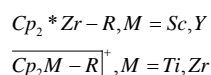
Varför behövs två koordinationsvakanser på Zr för att olefinen som skall polymeriseras skall binda in?

Den ena koordinationsvakansen behövs för att koordinera in olefinen

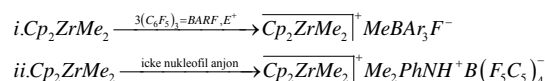
Den andra koordinationsvakansen behövs för att en alfa-agostisk interaktion skall kunna ske till metallen, utan den blir energibarriären för polymerisationen för hög och insertionen kommer ej att ske.

Enkelsätekatalysator (single-site catalysis)

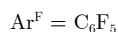
Den här metoden är ett mekanistiskt förslag.



Den översta katalysatorns metaller gör att en dubbelt koordinationsomättad alkylspecies kan bildas.

Hur gör vi den undre katalysatorn?

Dessa två katalysatorer är aktiva men ej lika aktiva som de katalysatorer i etylenpolymerisationen eller propylenpolymerisationen. Varför använder vi dem då? Produkten i ii. är lätt att studera i lösning. Man kan då se vad som dikterar propagering, terminering och molekylvikt med dessa katalysatorer. Det är dock svårt att bestämma huruvida en katalysator ger hög/låg molekylvikt, dock är stereoregleringen mycket väl förstådd (kikar vi närmare på strax)



BAR_4F^- ej en nukleofil, bara en stor anjon

Stereokemin i homogena katalysatorer är väldefinierad - stereoreglering

Nu ska vi titta på homogena katalysatorer som gjorde isotaktisk PP innan, se även handouts. Det finns en mycket stark korrelation mellan katalysatorns struktur/symmetri och det stereogena utfallet på polymeren vid polymerisation. Det första exemplet på homogen katalysator som gjordes var isotaktisk PP av Bringzinger. De använde en typ av ansa-zirconocene (med **ansa** menas att det finns en bindning mellan två ligander på en metallorganisk förening). De använde rac-(EBTHI)ZrCl₂ som är racemisk (rac), den ger isotaktiska polymerer.

Vad har den katalysatorn för symmetri? C_2 -symmetri. Alltså ser vi att C_2 -symmetriska katalysatorer skapar isotaktiska polymerer. Vi ser den starka kopplingen mellan symmetri och vad vi får för polymer. C_s -symmetriska katalysatorer skapar syndiotaktiska polymerer (alternerande stereokemi). Mesoformen av rac-(EBTHI)ZrCl₂ skapar ataktiska polymerer.

1. **Enantiomorf kontroll** = katalysatorn bestämmer stereokemin och om det blir fel kommer felet inte att upprepas.
2. **Chain end control** = kedjan bestämmer stereokemin och om fel skapas vid polymeriseringen kvarstår felet och det upprepas.

Se på figuren i handouten där polymeren har markerats med r resp. m på olika positioner. Om metylgruppen har alternerande stereokemi om sig bildas en racemisk relation vilket ger r. Om metylgrupperna på var sin sida har samma stereokemi säger man att de har mesoförhållande, m.

meso (m) = om två metylgrupper (i detta fall, kan vara andra grupper) bredvid varandra har *samma stereokemi*

racemisk (r) = om två metylgrupper (i detta fall) bredvid varandra har *olika stereokemi*

Hur ser vi då vad polymeren har för stereokemi, hur kan vi veta det?

De olika stereokeminerna kan ses med rätt upplösning i en NMR. C^{13} -NMR till exempel använder ofta en pentad nivå, och med det innebär att upplösningen blir att man ser två grannar i varje riktning. Alltså för en enda C-Me kan man veta stereokemin på de två grannarna, stereokemin kan då vara:

Mmrr

Mrrm

Rmmm

Mmmr

Rmmm och en del är varandras kopior eftersom de bara är omvända, dvs. förhållandet blir då t.ex. 2:2:1 av olika typer av kol.

1. **Enantiomorf säteskontroll:** isotaktiskt PP, kolförhållandet 2:2:1
2. **Chain-end control:** gör att man kan se att på en C13 blir det en annan kolrelation: mmm, rrrr, två typer av kol, 1:1

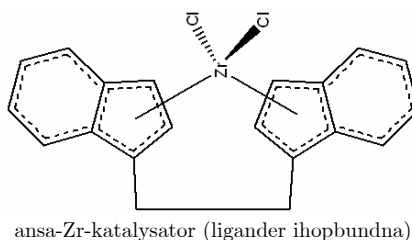
OW 12

Föreläsningen täcker: olefinmetates och C₁-kemi

Olefinmetates (polymerisering)

Att använda ¹³C-NMR för att analysera polymerens stereokemi, något vi talade om sist.

Exempel på katalysator för att skapa isotaktisk polymer, den har C₂-symmetri vilket gynnar den isotaktiska bildningen;



Den används även i labben för syntes av polypenten.

Hur såg vi stereokemin?

Kol-NMR.

Enantiomorf säteskontroll: katalysatorn som bestämmer stereokemin, vi kommer att se vissa ställen som det finns fel på men det gör inget för polymeren får inga stora eller bestående partier med fel, olika koltyper kommer att vara: 2:1:2, mmmr mrrm, mmrr

Heterogena katalysatorer som Ziegler-Natta fungerar ofta enligt chain-end control, dvs. om ett fel uppstår kommer det att bli bestående, stereokemin bestäms av den sist insatta enheten. I NMR:en kan man se följande koltyper: 1:1 mmmm/mrrm : mmmr/rmmm.

Alltså genom att titta på kol-NMR kan man ta reda på vilken mekanismen är för reaktionen, ser man 1:1 vet man att polymerisationen gått enligt chain end control.

Varför ger C₂-symmetri isotaktisk polymerisation medan C_s ger syndiotaktisk polymerisation?

Se hand-outs. "Bollarna" indikerar bulkiga grupper, och även om man tar polymerisation till vänster eller höger använder de samma sida. Polymerkedjan bestämmer vilken sida olefinen går in till. Det finns en hög grad av stereoreglering som är högre än 99 %. Exempel på katalysator är (EBTHI)ZrCl₂ som även görs i labbet är ekvivalent, en annan typ av C₂-symmetrisk katalysator som då skapar en isotaktisk polymer.

Varför isotaktisk?

1. När polymeren pekar ut ifrån metallen och pekar ut i sidan dit den steriska gruppen är, kommer polymeren att peka bort från den gruppen.
2. Alltså bestämmer polymeren indirekt vilken sida olefinen kommer att komma in på
3. Sedan kommer polymeren vid att svinga från den ena till andra sidan, glöm ej den alfaagostiska interaktionen som stabiliserar övergångstillståndet
4. Den bulkiga gruppen pekar neråt nu så att polymeren växer uppåt

Vi kan alltså förutspå hur katalysatorn skapar olika typer av polymerer. Och om vi har ÖM som saknar d-elektroner kommer stora fragment att fås som polymerer.

Allt fram till nu har i princip handlat om tidiga övergångsmetallkatalysatorer!

Tidiga övergångsmetaller i polymerisering:

Stora molekylvikter på tidiga övergångsmetaller ty de är elektronfattiga. Eftersom betaelimineringen inte gynnas då inga elektroner finns och beta-elimineringen är en av de tre möjliga termineringssätten för polymerisationen. Våra aktiva katalysatorer var tvungna att vara dubbelt omättade eftersom övergångstillståndet dels ska koordinera in olefinen som polymeren växer av, dels ska den kunna ha en alfaagostisk interaktion till metallen vid initiering. Initieringen såg vi ju hade en alfa-agostisk assisterade väg.

Sena övergångsmetallkatalysatorer i polymerisering

Var såg vi sena övergångsmetaller med C=C? Vi tar två exempel:

1. **SHOP-processen** (Shell Higher Olefin polymerisation) där vi hade en Ni-katalysator och oligomerer av 5 – 8 kol bildades av etylen, eller av α -olefiner och som slutade i 10 – 16 kolatomer långa alfaalkoholer (användes till tvål), katalysatorn var Ni(II) d⁸.

2. På 1950 började man titta på Pd/Ni katalysatorer för att få olefiner till att bli större polymerer. Maurice Brookhart skapade högmolekylära och grenade polyetylenar med samma egenskaper som LDPE (som tidigare skapades via radikalmekanismer), men som inte gick via en radikalmekanism. Vi kommer inte fördjupa oss i de sena övergångsmetallkatalysatorerna utan lämnar det därhän för djupare studier i kurslitteraturen.

C₁-kemi

CH-aktivering av alkaner

C₁-kemi innebär att vi kommer att använda oss av C₁-molekyler för att skapa kemikalier som t.ex. CO₂ och CH₄ (naturgas) och andra alkaner som i sin tur kan skapa nya kemikalier.

Varför vill vi göra det?

Ekonomiska skäl

Hur ser distributionen ut idag?

Råolja som man processerar och gör finare genom:

1. **fraktionering/destillation** + 2. **crackning** + direkt användning

2a. **Ångcrackning** av lätta fraktioner vilket gör att nafta blir olefiner som t.ex. etylen och propylen.

2b. **Katalytisk crackning** av tyngre fraktioner vilket gör att fotogen + separation blir olika bränslen.

Katalytisk crackning görs med **zeoliter**, som gynnar karbokatjonkemin och då bildar mycket grenade kolväten (= bränslen).

Hur kan olefinerna skapa vanliga kemikalier?

Olefiner och arener bildar polyetylen, polypropylen, OH, COOH, samt CHO, vilket ger oss alla finkemikalier som finns. Det sker genom olika kemiska processer som bl.a. hydroformylering, hydrogenering, Monsanto ättiksyra process samt med hjälp av olika heterogena katalysatorer. Det ger oss ca 30 000 till 60 000 kemikalier från bara dessa ämnen. Vi vill hitta nya syntesvägar så att inte allt ska utgå från olefiner, och därmed vårt beroende av råolja.

Ersättandet av farliga kemikalier

Vi vill framförallt ersätta CO, COCl₂ (fosgen, ett karbonyleringsreagens) med CO₂. Men CO₂ är inte speciellt reaktivt vilket gör det svårt att använda men för övrigt är CO₂ mycket bra då den inte är giftigt i små koncentrationer.

Hur skall vi ersätta de farliga kemikalierna?

Högenergetiska reaktioner:

A. **Ångreformer**ing på metan vilket ger syngas, som sedan kan användas i:

- Hydroformylering

- MeOH produktion

- Fischer-Tropsch reaktionen som skapar diesel från syngas (Liquefaction reaktionen)

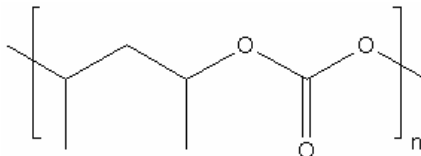
B. Bättre **direkt oxidation** av metan med syre vilket skapar metanol (eftertraktad).

C. CO₂ (mer begränsad än metangas) men den används för att skapa urea (CO₂ + NH₃), salicylsyra, i reaktioner som Kolbe-Schmidt

D. CO₂ + H₂ bildar formsyra (myrsyra) HCOOH.

E. CO₂ + MeOH bildar (CH₃O)₂CO (karboxyleringsreaktion av alkohol)

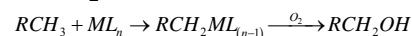
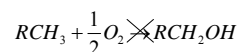
F. epoxid + CO₂ kan oxideras av en alken och ger då struktur nedan:



G. CO₂ + H₂ i water gas shift reaktionen för att skapa CO + H₂O

Reaktion D och E ger ej någon energivinst utan kräver enormt mycket energi. Problemet med vattengasskiftreaktionen är att det krävs mycket vätgas och vätgas fås från början från petroleumprodukter. Nu ska vi titta närmare på framförallt reaktion B.

Selektiv insertion av syrgas i en alkan

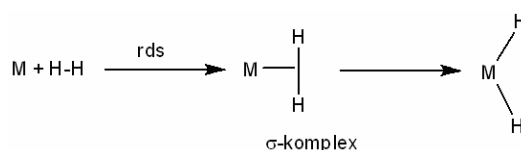


Vi kan inte bara direkt oxidera alkaner men om vi använder oss av metallorganiska reagens kan vi få reaktionerna att ske, det är helt enkelt lösningen. Varför fungerar inte första reaktionen utan metallkatalysator? Alkoholen har en lägre E_{diss} än E_{diss}(C-H), och ju lägre bindningsdissociationsenergi, ju snabbare går reaktionen. Det är inte svårt egentligen, för det är som att sätta eld på bensen men problemet är att göra det *selektivt*. Ofta styrs bindningsdissociationer här med radikalmeکانismer vars mekanismer är komplexa. Energierna på de reagerande ämnen blir: BDE (R-OH) < BDE (RH) vilket inte kommer att sluta utan reaktionen kommer att fortsätta och skapa koldioxid, det är det andra problemet.

Krav för vår övergångsmetall i en sådan reaktion?

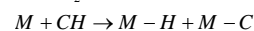
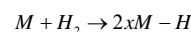
- svagt nukleofil vilket gör att en koordinativ omättnad är bra
- starka M-C, M-H bindningar är bra, var hittar vi de i det periodiska systemet? Längre ned i det periodiska systemet
- Fylld orbital för pi-backdonation – dvs. den synergistiska effekten finns och den behövs, (att ha både sigma-elektrofil och pi-bas)

i. + iii. i oxidativ addition med icke polära bindningar (t.ex. vätgas) följer nedanstående reaktion:



Ofta är det första steget rds, jämför även vätgas med CH bindning som skall adderas, det är svårare att addera en CH bindning oxidativt eftersom det är ett concerted steg och eftersom H₂ har mer s-karaktär och mer icke dirigerande orbitaler som gynnas i ett concerted mekanism, då är det svårare med en sp³-orbital (C) än vad det är med väte (s-orbital).

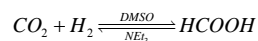
Termodynamiska problem



M-C är svagare ty mindre s-karaktär vilket gör att det inte blir lika lätt.

CO₂-aktivering

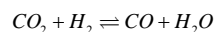
Koldioxid är billig, icke toxisk som man kan tänka sig göra bra saker med. Den kan ha stor potential som råmaterial för syntes av mer komplexa molekyler. Från den mörka reaktionen i fotosyntesen (Calvin-cykeln) (cf. KEM 114) med enzymet Rubisco (som är världens mest förekommande protein) fås socker. Socker fås alltså utifrån bara syrgas och koldioxid. 200 Gt glukos per år skapas från den Calvin-cykeln. Andra reaktioner som man kan tänka sig är bra med koldioxid är:



Vi ser här att vi kan få karboxylsyror ur reaktionen och det är molekyler som man kan göra ur koldioxid, Ru och Rh är katalysatorer för hydrogeneringar, samma typer kan användas för hydrogenering av koldioxid som ovan. Se 4492 i pärmen, mekanismen för det.

R-H 1,2-insertion är möjlig vilket gör att det reagerar med vätgas i OA eller σ -bindningsmetates (tas snart upp), en dualitet. Ingen aktivering av vätgas och sedan reaktiv eliminering. Högre vägen mer trolig, inte lika hög Ea, dvs. σ -bindningsmetatesen är beräknad att ha en lägre energi. De är den enkla generellt reaktionen, som t.ex. substitutionsreaktioner i olika cykler som oftast kan vara mycket svåra processer att laborativt utföra och få att fungera.

Problem med reaktionen: att få vätgas som kommer från fossila bränslen, annars är denna reaktion möjlig:



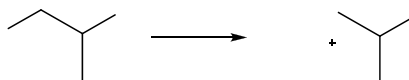
Men om man skulle haft en alternativ källa till vätgas skulle det vara mer möjligt. Solpanelers effekt idag är ca 1 – 10 %. Av dagens solpaneler gör att 100 % av allt CO₂ kan ersättas i värden, och återvinna allt CO₂ vilket är främst en ekonomisk barriär idag. Om man skulle haft en alternativ källa till vätgas reaktionen ovan vara möjlig.

OW 14

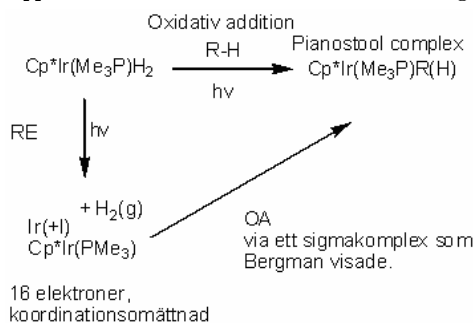
Föreläsningen täcker: sigmabindningsmetates

σ -bindningsmetates - en sista "typreaktion" som vi sparar till slutet

Nu till en ny viktig reaktion, som snart kanske är på väg att bli en ny typreaktion kallas σ -bindningsmetates. Vätgas kan oftast bildas i små koncentration under polymeriseringen under icke kända processer, det är den vätgasen som kan ge en mättad ände på polymeren:

**Oxidativ addition av C-H bindning (med C-H aktivering) (= sigmabindningsmetateser)**

1. Första typen av CH-aktivering. Man upptäckte *oxidativ addition* över **CH-bindning** för följande reaktion:



Man har inte kunnat ändra funktionaliteterna på produkten eftersom den är mycket känslig. Sigmakomplexet som finns vid OA i ovanstående reaktion är som en sköld och det visade Bergman 1982 för oxidativ addition med en C-H. Metan är svagare nukleofil mot den koordinativt omättade metallen och metan skapar ett för svagt sigmakomplex.

Bindningsstyrkorna

Speciella M-C-bindningar som gör ovanstående reaktion möjlig är:

Ir-H 75 kcal/mol

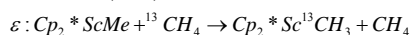
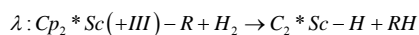
Ir-Ph 82 kcal/mol bland de starkaste bindningarna som finns

Ir-R 52 kcal/mol mycket stark!

2. Andra typen av C-H aktivering (sigmabindningsmetates) (för övergångsmetaller med höga oxidationstillstånd och d⁰-metaller helt enkelt)

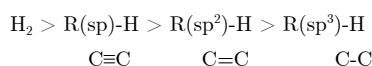
1987 kom Burcow på denna teori som gäller för ÖM som är elektronfattiga och som ej kan genomgå OA, utan den måste då fungera på ett annat sätt, något som vi kallar för CH-aktivering.

Två exempel



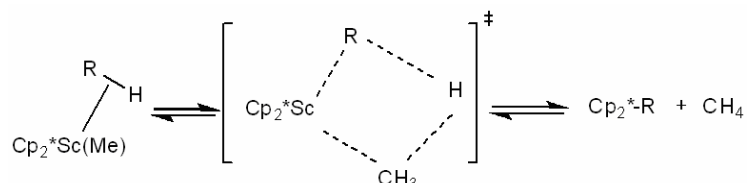
Jämför reaktiviteten:

Reaktionen av RH versus Sc-Me:

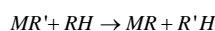


Alltså ser vi att vi inte har någon radikalmekanism utan detta är en concerted mekanism eftersom vi ser trenden ovan för de olika grupperna. Vi noterar att desto mer s-karaktär, ju mer reaktiv blir bindningen till skillnad från bindningsdissociationsenergin. Alltså gynnas concerted övergångstillstånd av mer icke dirigerande orbitaler. Följande övergångstillstånd kan vi se,

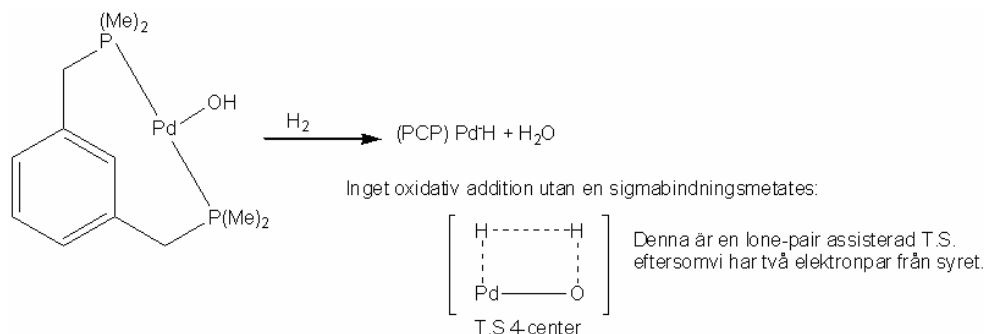
Exempel 1



Vi bryter i reaktionen en C-H bindning och skapar en C-H bindning, annars kunde man göra långa kedjor från CH₄. Det är svårt att applicera detta i katalysatorer. Övergångstillståndet är sköldformat, och det är alltid ett väte i den positionen till höger, det måste det vara. Detta är en föreslagen mekanism och vi kan godtyckligt skriva följande reaktionsformel (detta gäller dock tidiga ÖM, d⁰, men även senare ÖM och i dess kemi):

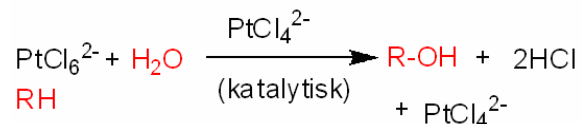


Exempel 2

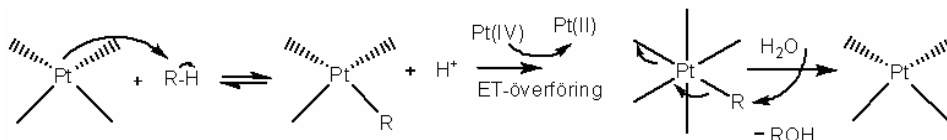


3. Tredje typen av CH-aktivering - elektrofil CH-aktivering

1969 kom Shilov på denna typ av CH-aktivering och visade detta med Pt-salter. Eftersom han var rysk kom inte forskningsresultaten fram förrän senare då man vid den tiden misstrodde honom pga. hans härkomst. CH-aktivering med elektrofiler är en **elektronöverföringsreaktionen (ET-transfer)** men man vet alltså inte riktigt hur elektronerna rör sig. M-C attackeras om protoner finns i närheten och det är en snabb process. Om en större positiv laddning finns på komplexet leder det till en slöare reaktion. Reaktionen Shilov genomförde var:



Detta var enastående. Att från vatten och en alkan gå till en alkohol. Nedan visas den föreslagna mekanismen:



Vattnet i reaktionen ovan gör en nukleofil attack på Pt-C bindningen. De olika liganderna som tar emot elektroner kan ej genomgå elektrofil attack. Det kan dock Pt(II) d^8 (plankvadratisk) pga. dess t_{2g} -orbital är fylld (cf. KEM B12) och ganska låga i energi. Exempel på CH-aktivering

