

Berichte aus der Chemie

Phillip Jochmann

**Allylcalcium Complexes: Synthesis, Reactivity and
Application in Homogeneous Catalysis**

Shaker Verlag
Aachen 2012

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2011)

Copyright Shaker Verlag 2012

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1154-8

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Zusammenfassung zur Dissertation

„Allylcalcium Complexes: Synthesis, Reactivity and Application in Homogeneous Catalysis“

(Dipl.-Chem. Phillip Jochmann)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung, dem Koordinationsverhalten und den grundlegenden Reaktivitätseigenschaften von Calciumallylverbindungen. Beispiele für katalysierte Reaktionen werden diskutiert, um das Anwendungsspektrum abzuschätzen.

Der erste Teil beschreibt die Darstellung von 1-Alkenylkomplexen von Calcium, sowie deren Strukturmerkmale in Lösung und im Festkörper. Modellreaktionen mit CO₂, Carbonylverbindungen und Iod zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen auf. Die Isolierung eines Alkylkomplexes wird kurz beschrieben.

Der zweite Teil legt das Koordinationsverhalten von Bis(allyl)calcium in der Gegenwart von (Aza)Kronenethern dar. Trotz der Isolierung eines außergewöhnlichen Kronenetheraddukts mit einem σ - und einem π -gebundenen Allylliganden im Festkörper, resultiert die hohe Basizität in rascher Zersetzung durch Etherspaltung.

Der dritte Teil dieser Arbeit berichtet über Reaktionen von Bis(allyl)calcium mit Brønsted- und Lewis-Säuren und die in situ Erzeugung von Calciumallyl-Monokationen. Während Verbindungen des [Ca(C₃H₅)⁺]-Kations leicht zu generieren sind, wird deren Isolierung durch schnellen Ligandenaustausch zugunsten der homoleptischen Spezies verhindert. Ein kurzer Vergleich der Aktivität in der Olefinpolymerisation ist gegeben. Der Grundtyp, Bis(allyl)calcium ist aktiv in der Polymerisation von 1,3-Butadien, jedoch nicht in der Polymerisation von Ethylen. Ionenverbindungen des Calciumallyl-Monokations zeigen in den gleichen Reaktionen keine Polymerisationsaktivität.

Der vierte Teil beschäftigt sich mit der Reaktivität von Bis(allyl)calcium gegenüber Pyridin, Furan und ihren Derivaten. Eine Serie von Insertions- und C–H Bindungsaktivierungsprodukten wurde durch die Reaktion mit N-Heteroaromaten isoliert. Die Produkte wurden charakterisiert und ihr Bildungsmechanismus zeugt von einer ausgeprägten Balance zwischen Nukleophilie und Basizität der eingesetzten Calciumverbindungen. Die Reaktivität gegenüber Furanen ist undefiniert und resultiert in der Bildung einer Mischung unbekannter Produkte.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschreibt die Reaktivität von Calciumallylkomplexen gegenüber Diwasserstoff, Silanen und anderen Hydridtransferreagentien. Ein Augenmerk wird auf die Isolierung und Charakterisierung eines kationischen Calciumhydridclusters mit

einem hypervalenten Hydridosilikat-Anion gesetzt. Die Reaktion zu einem Ketylradikalkomplex deutet auf eine Aktivität in redox-Reaktionen hin. Diese außergewöhnliche Verbindung katalysiert die Hydrierung eines endständigen Olefins mit H_2 unter milden Bedingungen.