

Inhalt

1	Einführung	1
1.1	Die Anfänge katalytischer Forschung	1
1.2	Die Katalysedefinitionen von Berzelius und Ostwald	4
1.3	Literatur	7
2	Grundlagen der Komplexkatalyse	9
2.1	Homogene <i>versus</i> heterogene Katalyse	9
2.2	Katalysezyklen	11
2.3	Aktivität und Produktivität von Katalysatoren	12
2.4	Selektivität und Spezifität von Katalysatoren	13
2.5	Ermittlung und Interpretation von Katalysemechanismen	15
2.6	Glossar der Katalyse	20
2.7	Die Entwicklung der metallorganischen Komplexkatalyse	24
2.8	Lösungen der Aufgaben und Literatur	28
2.8.1	Lösungen der Aufgaben	28
2.8.2	Literatur	29
3	Elementarschritte in der metallorganischen Komplexkatalyse	31
3.1	Abspaltung und Koordination von Liganden	31
3.2	Oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen	37
3.3	Oxidative Kupplungen und reduktive Spaltungen	42
3.4	Insertion von Olefinen und β -Wasserstoffeliminierungen	44
3.5	α -Wasserstoffeliminierungen und Carbeninsertionsreaktionen	47
3.6	Addition von Nucleophilen und heterolytische Fragmentierungen	49
3.7	Insertion und Extrusion von CO	52
3.8	Einelektronenreduktion und -oxidation	53
3.9	Lösungen der Aufgaben und Literatur	54
3.9.1	Lösungen der Aufgaben	54
3.9.2	Literatur	56
4	Hydrierung von Olefinen	60
4.1	Einführung	60
4.2	Der Wilkinson-Katalysator	61

4.2.1	Grundlagen	61
4.2.2	Mechanismus der Olefinhydrierung	62
4.3	Enantioselektive Hydrierungen	65
4.3.1	Grundlagen	65
4.3.2	Anwendungen und Beispiele	69
4.3.3	Vertiefung – kinetisch kontrollierte Enantioselektivität	73
4.4	Diwasserstoffkomplexe und H ₂ -Aktivierung	78
4.4.1	Diwasserstoffkomplexe	78
4.4.2	Aktivierung von Diwasserstoff	81
4.5	Transferhydrierungen	85
4.6	Lösungen der Aufgaben und Literatur	90
4.6.1	Lösungen der Aufgaben	90
4.6.2	Literatur	95
5	Hydroformylierung von Olefinen und Fischer-Tropsch-Synthese	99
5.1	Cobaltkatalysatoren	99
5.2	Phosphanmodifizierte Rhodiumkatalysatoren	103
5.3	Enantioselektive Hydroformylierungen	109
5.4	Bedeutung der Hydroformylierung und Ausblick	113
5.5	Die Fischer-Tropsch-Synthese	120
5.6	Lösungen der Aufgaben und Literatur	125
5.6.1	Lösungen der Aufgaben	125
5.6.2	Literatur	127
6	Carbonylierung von Methanol und Kohlenmonoxid-Konvertierung	131
6.1	Grundlagen	131
6.2	Das Monsanto-Verfahren	133
6.3	Synthese von Acetanhydrid	137
6.4	Der Cativa-Prozess	139
6.5	Kohlenmonoxid-Konvertierung	143
6.6	Lösungen der Aufgaben und Literatur	147
6.6.1	Lösungen der Aufgaben	147
6.6.2	Literatur	149
7	Aktivierung von Kohlendioxid – Hydrierung und Carboxylierungen	151
7.1	Einführung	151
7.2	Kohlendioxid als Ligand	152

7.3	Hydrierung von Kohlendioxid	155
7.3.1	Reduktion von Kohlendioxid zu Methanol	155
7.3.2	CO ₂ -Konvertierung	159
7.3.3	Reduktion von Kohlendioxid zu Methan	162
7.4	Kohlendioxid in C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen	165
7.4.1	Carboxylierungen von M–C- und C–H-Bindungen	165
7.4.2	Cycloadditionen von CO ₂ mit Alkenen und Alkinen	168
7.4.3	Synthese von Acrylsäurederivaten aus CO ₂ und Ethen	169
7.5	Lösungen der Aufgaben und Literatur	172
7.5.1	Lösungen der Aufgaben	172
7.5.2	Literatur	176
8	Metathese	180
8.1	Metathese von Olefinen	180
8.1.1	Einführung	180
8.1.2	Mechanismus	181
8.1.3	Mechanismus – Vertiefung	186
8.1.4	Spezielle Kreuzmetathesen	188
8.1.5	Metathese von Cycloalkenen	190
8.1.6	Metathese von acyclischen Dienen	194
8.1.7	Enantioselektive Metathese	195
8.2	Metathese von Alkinen	196
8.3	σ-Bindungsmetathese	202
8.4	Metathese von Alkanen	205
8.5	Lösungen der Aufgaben und Literatur	214
8.5.1	Lösungen der Aufgaben	214
8.5.2	Literatur	222
9	Oligomerisation von Olefinen	226
9.1	Die Zieglersche Aufbaureaktion	226
9.2	Nickeleffekt und nickelkatalysierte Dimerisation von Ethen	228
9.3	Trimerisation von Ethen	234
9.4	Der Shell Higher Olefin Process (SHOP)	238
9.5	Lösungen der Aufgaben und Literatur	241
9.5.1	Lösungen der Aufgaben	241
9.5.2	Literatur	245

10	Polymerisation von Olefinen	248
10.1	Einführung	248
10.2	Ethenpolymerisation	249
10.2.1	Ziegler-Katalysatoren	249
10.2.2	Mechanismus – Vertiefung	252
10.2.3	Phillips-Katalysatoren	254
10.2.4	Polymertypen und Verfahrensspezifikationen	256
10.3	Propenpolymerisation	258
10.3.1	Regio- und Stereoselektivität	258
10.3.2	Ziegler-Natta-Katalysatoren	262
10.4	Metallocenkatalysatoren	265
10.4.1	Cokatalysatoren und Anioneneinfluss	265
10.4.2	C ₂ - und C _s -symmetrische Metallocenkatalysatoren	268
10.4.3	Metallocenkatalysatoren mit diastereotopen Koordinationstaschen	274
10.5	Post-Metallocen-Katalysatoren	279
10.6	Copolymerisation von Olefinen und CO	289
10.7	Lösungen der Aufgaben und Literatur	293
10.7.1	Lösungen der Aufgaben	293
10.7.2	Literatur	300
11	C–C-Verknüpfungen von Dienen	305
11.1	Einführung	305
11.2	Allyl- und Butadienkomplexe	306
11.2.1	Allylkomplexe	306
11.2.2	Butadienkomplexe	309
11.3	Metallorganische Elementarschritte von Allylliganden	311
11.4	Oligo- und Telomerisation von Butadien	316
11.4.1	Cyclotrimerisation von Butadien	317
11.4.2	Cyclodimerisation von Butadien	322
11.4.3	Linearoligo- und Telomerisation von Butadien	327
11.5	Polymerisation von Butadien	332
11.5.1	Mechanismus	332
11.5.2	Allylnickel(II)-komplekkatalysierte Butadienpolymerisation	335
11.5.3	Synthese und Eigenschaften von Polybutadienen	339
11.6	Lösungen der Aufgaben und Literatur	341

11.6.1	Lösungen der Aufgaben	341
11.6.2	Literatur	345
12	C–C-Kupplungsreaktionen	348
12.1	Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen	348
12.1.1	Einführung	348
12.1.2	Mechanismus von Kreuzkupplungen	349
12.1.3	Ausgewählte Kreuzkupplungen	352
12.2	Die Heck-Reaktion	363
12.3	Palladiumkatalysierte allylische Alkylierungen	371
12.4	Lösungen der Aufgaben und Literatur	378
12.4.1	Lösungen der Aufgaben	378
12.4.2	Literatur	382
13	Hydrocyanierungen, -silylierungen und -aminierungen von Olefinen	387
13.1	Einführung	387
13.2	Hydrocyanierungen	388
13.2.1	Grundlagen	388
13.2.2	Der DuPont-Adiponitril-Prozess	390
13.2.3	Ausblick	392
13.3	Hydrosilylierungen	396
13.3.1	Grundlagen	396
13.3.2	Ausblick	401
13.4	Hydroaminierungen	405
13.4.1	Grundlagen	405
13.4.2	Katalysatortypen	407
13.5	Lösungen der Aufgaben und Literatur	414
13.5.1	Lösungen der Aufgaben	414
13.5.2	Literatur	418
14	Oxidation von Olefinen und Alkanen	423
14.1	Der Wacker-Prozess	423
14.1.1	Einführung	423
14.1.2	Mechanismus der Ethenoxidation	424
14.1.3	Oxypalladierungen von Olefinen	429
14.2	Epoxidierungen von Olefinen	433

14.2.1	Einführung	433
14.2.2	Epoxidierung von Ethen und Propen	436
14.2.3	Enantioselektive Oxidationen von Olefinen	440
14.2.4	Monooxygenasen	443
14.3	C–H-Funktionalisierungen von Alkanen	447
14.3.1	Einführung	447
14.3.2	C–H-Aktivierungen von Alkanen	447
14.3.3	C–H-Funktionalisierungen	452
14.4	Lösungen der Aufgaben und Literatur	456
14.4.1	Lösungen der Aufgaben	456
14.4.2	Literatur	459
15	Stickstofffixierung	464
15.1	Grundlagen	464
15.2	Die heterogen katalysierte Stickstofffixierung	469
15.3	Die enzymkatalysierte Stickstofffixierung	476
15.4	Die homogen katalysierte Stickstofffixierung	484
15.4.1	Stöchiometrische Reduktion von N ₂ -Komplexen	484
15.4.2	Katalytische Reduktion von Distickstoff	489
15.4.3	Funktionalisierung von Distickstoff	496
15.5	Lösungen der Aufgaben und Literatur	501
15.5.1	Lösungen der Aufgaben	501
15.5.2	Literatur	506
	Anhang	511
A.1	Literatur (Lehrbücher/Monographien) und Quellennachweis	511
A.2	Sachverzeichnis	515

Verzeichnis der Exkurse

Donor- und Akzeptoreigenschaften von Lösungsmitteln	35
Klassifizierung von Liganden	36
Agostische C–H···M-Wechselwirkungen	40
Zur Oxidationsstufe von Metallen in Olefin- und Alkinkomplexen	41
Heterolytische Fragmentierungen (Grobsche Fragmentierungen)	51
Prostereogenität, prostereogene Seiten	65

Kombinatorische Katalyse und Hochdurchsatz-Screening	71
Das Curtin-Hammett-Prinzip	74
Kooperierende Liganden – kooperative Katalyse	83
Domino-/Tandemkatalyse	108
Der „Biss“ von P,P-Chelatliganden	115
Ionische Flüssigkeiten	117
Halbleiterphotokatalyse	161
Stabile Carbene als Liganden	185
Metallorganische Pincerkomplexe (Pinzettenkomplexe)	213
Hemilabile Liganden	231
Konfiguration von Polypropen	259
Analyse der Mikrostruktur von Polypropen	259
Topische Beziehungen von Molekülfragmenten	269
Fluktuierende Moleküle	308
Sterische und elektronische Effekte von Phosphorliganden	325
Telomerisation	328
Zur Oxidationsstufe von Metallen in Komplexen	446
Sabatiers Prinzip und Brønsted–Evans–Polanyi-Beziehung	476