

Neue Katalysatoren für die Aktivierung aromatischer C-H Bindungen

*Prof. Dr. Walter Leitner, Dipl. Chem. Pascal Buskens
mit Beiträgen von Dr. Markus Hölscher, Daniela Giunta, Rebekka Loschen und
Martin G.H. Prectl*

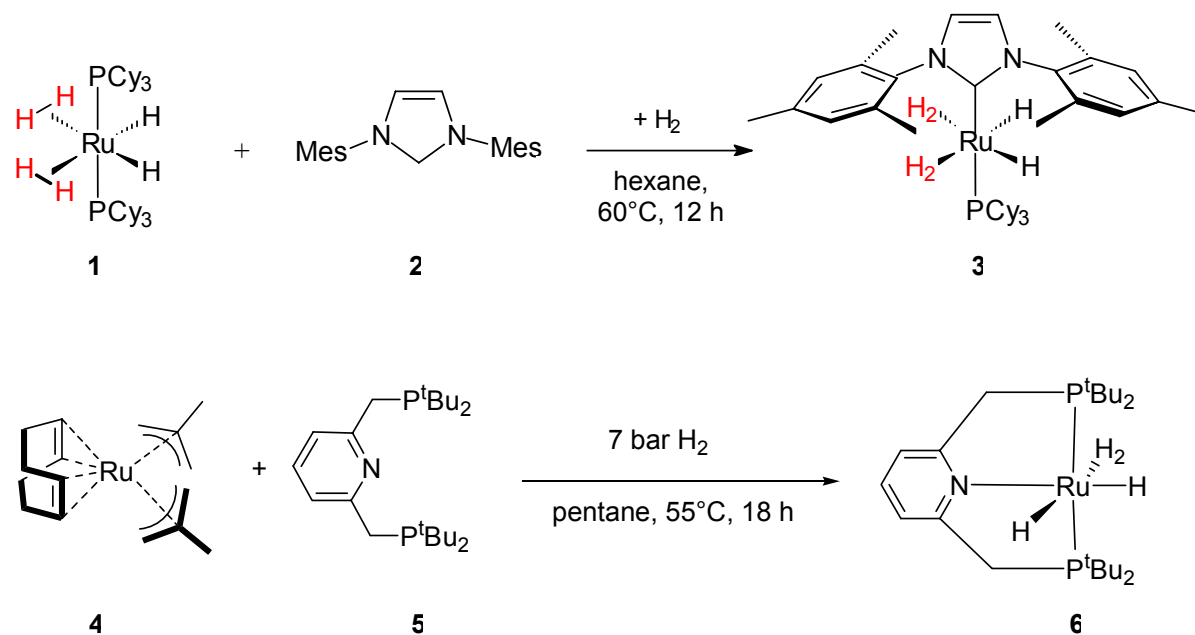
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
RWTH Aachen, Worringerweg 1, 52074 Aachen
Tel.: +49-241-8026480, Fax: +49-241-8022177
e-mail: leitner@itmc.rwth-aachen.de

Motivation und Zielsetzung

Ziel des vorliegenden Projekts war die Entwicklung metallorganischer Komplexkatalysatoren für die Aktivierung und selektive Funktionalisierung aromatischer C-H Bindungen. Hierzu sollten neuartige Rutheniumverbindungen hergestellt und charakterisiert werden, um deren Reaktivität gegenüber prototypischen aromatischen Verbindungen untersuchen zu können. Auf diese Weise sollten u.a. neuartige katalytische Reaktionen für den H/D-Austausch an aromatischen Substraten entwickelt werden. Durch systematische Studien sollten Struktur-/Wirkungsbeziehungen erarbeitet und auf dieser Basis die katalytische Performance gezielt optimiert werden.

Ergebnisse

Im Verlauf der Studien konnten eine Reihe neuartiger Rutheniumhydridkomplexe synthetisiert eingehend mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. In Schema 1 sind exemplarisch die Synthesewege für die als Katalysatoren besonders effektiven Komplexe **3** [1] und **6** [2] gezeigt. Die Synthese erfolgt dabei entweder über Ligandenaustausch am Chaudret-Komplex **1** oder über die im Arbeitskreis erfolgreich etablierte direkte Hydrierung des stabilen und leicht zugänglichen Vorläufers $[(cod)Ru(\eta^3-C_4H_7)_2]$ **4** in Gegenwart der entsprechenden Liganden [3]. Diese Methode liefert gute bis ausgezeichnete Ausbeuten der nicht-klassischen Hydridkomplexe, die als braune, bei Raumtemperatur stabile kristalline Feststoffe isoliert werden können. Bei längerer Lagerung empfiehlt es sich, die Verbindungen unter Wasserstoffatmosphäre aufzubewahren.

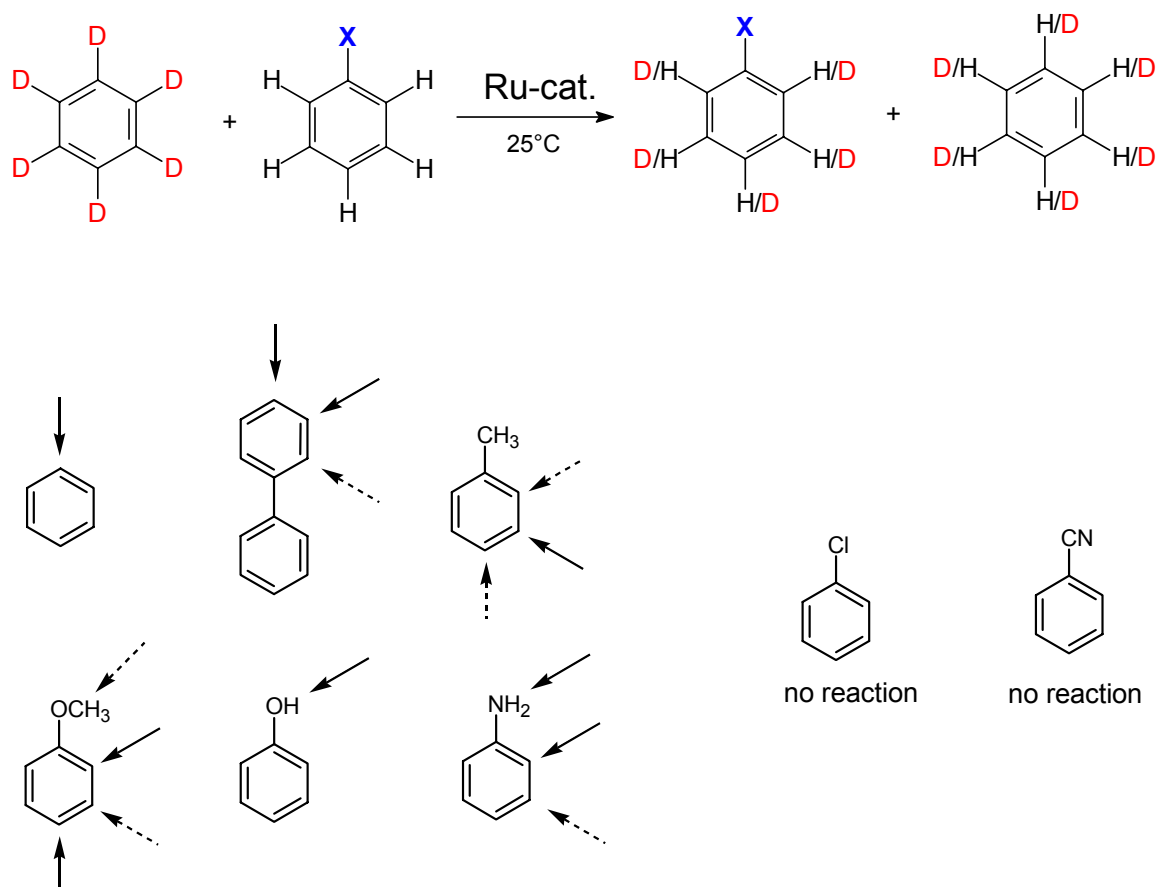


Schema 1. Synthese der nicht-klassischen Rutheniumkomplexe **3** und **6**.

Die Anwesenheit der koordinierten H₂ Liganden in den Komplexen **3** und **6** konnte über die chemische Reaktivität (Austausch gegen N₂), durch NMR-spektroskopische Messungen der T₁-Relaxationszeit, sowie für **3** durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden. DFT Rechnungen erwiesen sich als zuverlässiges Werkzeug zur Analyse der Koordinationsgeometrien und Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen.

Es zeigte sich, dass der Monocarben-Komplex **3** in der Lage ist, den H/D-Austausch zwischen deuterierten und undeuterierten aromatischen Verbindungen zu katalysieren. So wird bereits bei Raumtemperatur aus [D₆]-Benzol Deuterium auf Toluol übertragen, wobei eine erstaunlich hohe Regioselektivität für den Einbau in *meta*-Stellung beobachtet wird [1]. Interessanter Weise ist der analog Bisphosphan-Komplex **1** für diese Reaktion weitgehend inaktiv.

Die hohe Effektivität der C-H Aktivierung und Bindungsknüpfung konnte in systematischen Studien für eine Reihe von aromatischen Substraten nachgewiesen werden. Elektronenarme Substrate erwiesen sich als wenig reaktiv, aber viele andere Substitutionsmuster wurden von dem Katalysator toleriert. Dabei wurden in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am aromatischen Ring zum Teil bemerkenswert hohe Regioselektivitäten für den Deuteriumeinbau beobachtet (Schema 2).



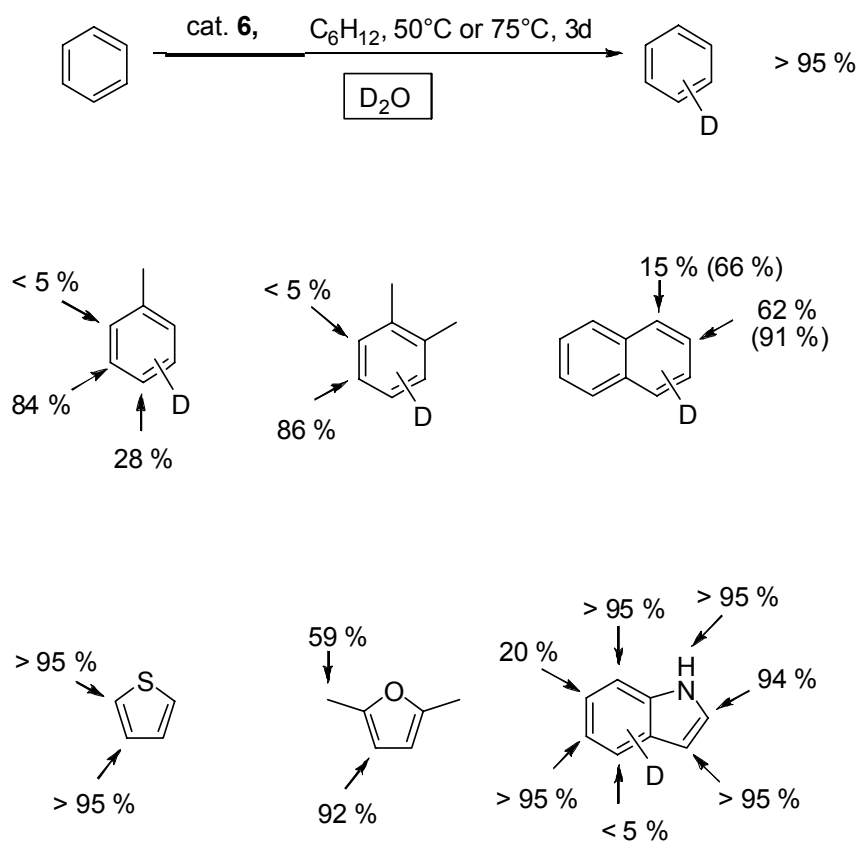
Schema 2. Katalytischer H/D-Transfer von [D₆]-Benzol auf unterschiedlich substituierte aromatische Verbindungen. Die durchgezogenen Pfeile markieren die Stelle des bevorzugten Deuteriumeinbaus.

Aufbauend auf früheren Untersuchungen [4] wurde Komplex **3** ferner intensiv auf seine Aktivität und Stabilität in der Kupplung aromatischer Verbindungen mit Ethylen (Murai-Reaktion) untersucht. Dabei konnten wichtige Informationen über den Deaktivierungsmechanismus der Rutheniumkatalysatoren erhalten werden. Ferner wurde eindeutig nachgewiesen, dass der H/D-Austausch und die Murai-Reaktion nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen [5]. Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich daher zunächst auf den H/D Austausch, wobei durch Variation des Ligandengerüsts eine höhere Aktivität und insbesondere die Nutzung von D₂O als einfachster Deuteriumquelle möglich gemacht werden sollte.

Als besonders fruchtbar erwies sich dabei der Wechsel zu dem dreizähligen Ligandengerüst **5**, das in Komplex **6** eine meridionale Koordinationsgeometrie am Ruthenium erzwingt (Pincer-Ligand) [1]. Diese Entwicklung wurde durch die

Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. David Milstein am Weizman-Institute of Science, Rehovot/Israel, im Rahmen des Förderprogramms Deutsch-Israelische Partnerschaft (DIP) ermöglicht.

Komplex **6** zeigt gegenüber dem H/D Austausch zwischen aromatischen Substraten eine hohe Aktivität und ein ähnliches Substratspektrum wie **3**. Besonders bemerkenswert ist allerdings die bisher präzedenzlose Aktivität schon bei milden Bedingungen für den Austausch zwischen aromatischen Substraten und D_2O . Mit diesem Katalysator gelingt auf diese Weise die Deuterierung unterschiedlicher aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen in einem wässrig-organischen Zweiphasensystem (Schema 3) [6].

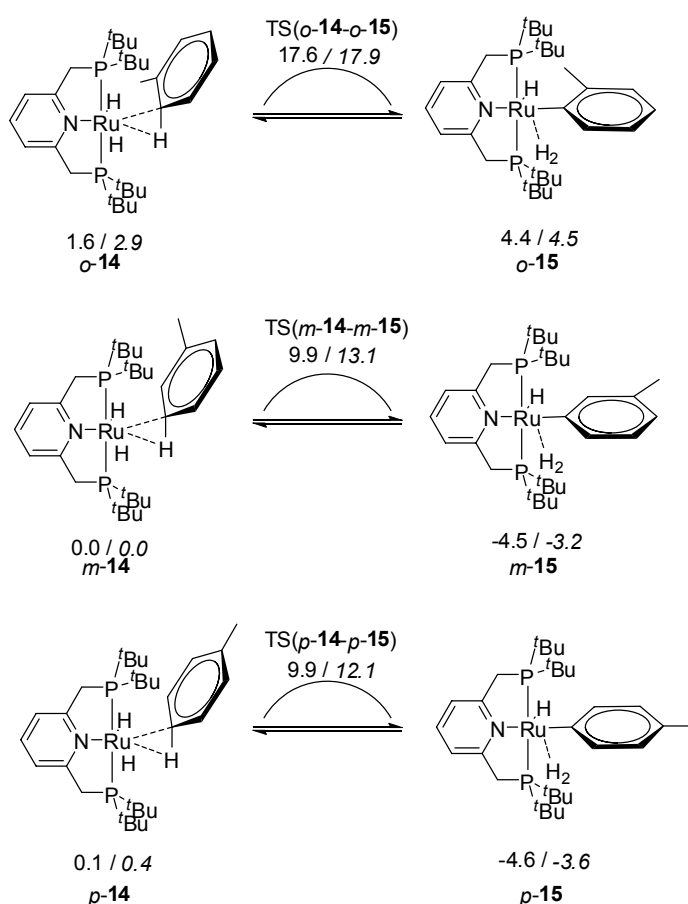


Schema 3. Katalytischer H/D-Transfer zwischen aromatischen Substraten und D_2O im wässrig-organischen Zweiphasensystem.

Der Einbau von Deuterium in Benzol ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen praktisch quantitativ. Wird nach erfolgtem Einbau die D_2O Phase durch H_2O ersetzt, so zeigt der erneute Einbau von Wasserstoff, dass die katalytisch aktive Spezies immer noch aktiv ist. Die Geschwindigkeit des H/D-Austauschs wird durch den

Zusatz von Quecksilber nicht beeinträchtigt, was im Einklang mit einem Katalysekreislauf über metallorganische Zwischenstufen steht.

Die experimentellen Untersuchungen wurden durch computergestützte Modelle auf Basis von DFT Rechnungen begleitet. Dabei wurde unter der Annahme, dass der Schlüsselschritt für den H/D-Austausch im Sinne einer σ -Bindungsmetathese verläuft, eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Aktivierungsenergien und der an substituierten Aromaten beobachteten Regioselektivität erzielt (Schema 4). Die sterisch anspruchsvollen *t*-Butyl-Gruppen an den Phosphordonoratomen spielen dabei eine entscheidende Rolle für die Aktivität und Selektivität des Systems.



Schema 4. σ -Bindungsmetathese als Schlüsselschritt für den H/D-Austausch in der Koordinationssphäre der Rutheniumhydridkomplexe mit Pincer-Liganden .

Zusammenfassung und Ausblick

Nicht-klassische Rutheniumhydridkomplexe zeigen ein viel versprechendes Potenzial für die Aktivierung von C-H Bindungen in aromatischen Verbindungen. Für die C-C-Verknüpfung nach Murai sind diese Komplexe aufgrund ihrer raschen Deaktivierung nur bedingt geeignet. Effiziente Katalysezyklen können jedoch insbesondere für den H/D-Austausch etabliert werden, wobei D₂O unter bislang präzedenzlosen milden Bedingungen als Deuteriumquelle eingesetzt werden kann. Zukünftige Arbeiten können sich auf die Übertragung dieses Reaktionsprofils auf andere mögliche Elektrophile (Borylierung, Silylierung) konzentrieren.

Dank

Die vorliegenden Arbeiten wurden durch die RWTH Aachen, das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung und das Förderprogramm zur Deutsch-Israelischen Partnerschaft (DIP-G7.1) gefördert. Besonderer Dank gilt der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die Gewährung eines Stipendiums an PB.

Literatur

- [1] W. Leitner, M.H.G. Pechtl, Y. Ben-David, D. Giunta, S. Busch, Y. Taniguchi, W. Wisniewski, H. Görls, R.J. Mynott, N. Theyssen, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1539-1546
- [2] D. Giunta, M. Hölscher, C. W. Lehmann, R. Mynott, C. Wirtz, W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1139-1145.
- [3] S. Busch, W. Leitner, *Chem. Commun.* **1999**, 2305-2306.
- [4] S. Busch, W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 192-195.
- [5] P. Buskens, D. Giunta, W. Leitner, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 1969-1974.
- [6] M. H. G. Pechtl, M. Hölscher, Y. Ben-David, N. Theyssen, R. Loschen, D. Milstein, W. Leitner, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, **2007**, *46*, 2269-2272