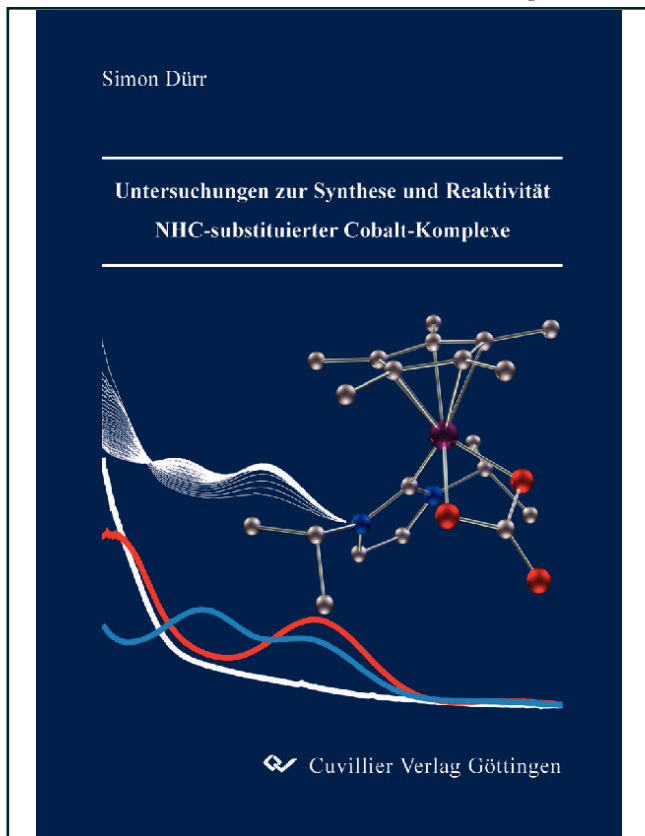




Simon Dürr (Autor)

Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-substituierter Cobalt-Komplexe



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1297>

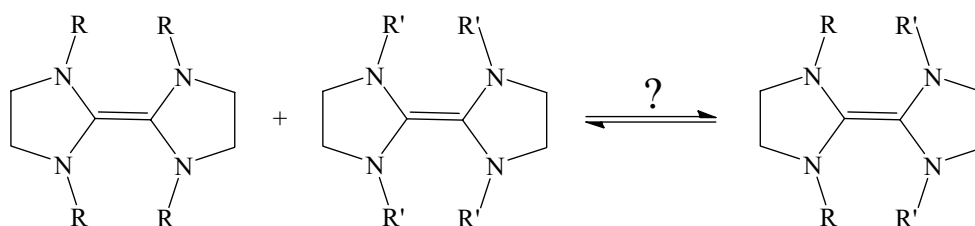
Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Als Pionier in der Carbenchemie ist zweifelslos *J.B. Dumas* anzusehen, der bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts erste Untersuchungen zur Erzeugung freier Carbene anstellte.^[1] Dumas' Versuche aus Methanol durch den Entzug von Wasser das einfachste aller Carbene, das Methylen „ $\text{H}_2\text{C}:$ “, darzustellen, schlugen letztendlich fehl. Das erste freie Carben konnte *A. Geuther* 1862 durch die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Chloroform synthetisieren. Aufgrund der zu dieser Zeit unzureichenden Analysemethoden blieb die eigentliche Entdeckung des erzeugten hochreaktiven Dichlorcarbens jedoch im Verborgenen. Auch in der darauffolgenden Zeit schlugen alle Versuche freie Carbene darzustellen und zu isolieren fehl. Anfang der 60er Jahre postulierte *H.-W. Wanzlick*, dass zwischen Monomeren und Dimeren der durch α -Eliminierung von Chloroform dargestellten Tetraaminoethylene ein Gleichgewicht vorliege.^[2] Die von *D.M. Lemal* angestellten Untersuchungen mit unterschiedlich substituierten Dimeren gemäß Schema 1 brachten keine Kreuzkupplungsprodukte hervor und widersprachen somit der von *Wanzlick* aufgestellten Theorie.^[3] Eine Isolierung der Monomere gelang *H.-W. Wanzlick* wie auch auf unabhängigem Wege *K. Öfele* zu diesem Zeitpunkt jedoch lediglich durch Reaktion der in situ generierte Carbene mit Metallkomplexfragmenten zu den entsprechenden Carbenkomplexen.^[4-6]



Schema 1: Das sog. „Wanzlick-Gleichgewicht“ zwischen Monomeren und Dimeren N-heterocyclischer Carbene konnte bis ins Jahr 2000 nicht belegt werden.

Die tatsächliche Existenz des „Wanzlick-Gleichgewichtes“ zwischen Tetraaminoethylenen und ihren korrespondierenden Carbenen konnte erst im Jahr 2000 von den Gruppen um *F.E. Hahn*^[7] und *D.M. Lemal*^[8] durch die Wahl geeigneter Carbene belegt werden.

Ein Durchbruch auf dem Gebiet der Carbenchemie gelang durch Arbeiten von *A.J. Arduengo, III* Anfang der neunziger Jahre mit der Darstellung des N-heterocyclischen Carbens **A**, welches über 1-Adamantyl-Resten an den Stickstoffatomen stabilisiert wurde.^[9]

Die Stabilität dieses Carbens wurde anfangs unter anderem den sperrigen Substituenten an den Stickstoffatomen und dem aromatischen System des fünfgliedrigen Ringes zugesprochen, jedoch konnten diese Annahmen widerlegt werden. So gelang beispielsweise die Synthese weiterer Carbenverbindungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden wie **B** und **C**.^[10]

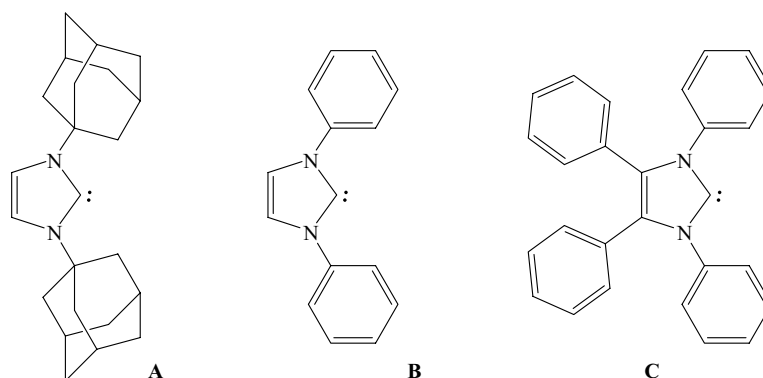


Abbildung 1: Stabile N-heterocyclische Carbene.

Aufgrund eines vermehrt aufkommenden Interesses an dieser Substanzklasse konnte im Folgenden weiterhin gezeigt werden, dass stabile Carbene nicht zwangsläufig ein ungesättigtes Rückgrat besitzen müssen.^[11] Darüberhinaus wurde nicht nur die Substitution eines Rückgratkohlenstoffatoms durch ein zusätzliches Stickstoffatom möglich, was zu den sog. Triazolcarbenen führte,^[12] sondern auch die Substitution eines Stickstoffatoms durch Schwefel, was wiederum Thiazol-Carbene hervorbrachte.^[13] *R. Alder et al.* konnten mit der Synthese des ersten offenen (acyclisch) Carbens zeigen, dass es zum Erhalt stabiler Carbene nicht zwingend eines N-heterocyclischen Ringsystems bedurfte.^[14]

Carbene können mit der allgemeinen Formel $:\text{CR}_2$ beschrieben werden. Dabei lassen sich zwei Arten von Carbenen, insbesondere in ihren elektronischen Eigenschaften und damit verbunden in ihrer Geometrie, unterscheiden. Wären die beiden Reste R des Carbens linear angeordnet, so würde das Carbenkohlenstoffatom in einer sp -Hybridisierung vorliegen. Orthogonal zu den sp_z -Orbitalen entlang der C–R-Bindungsachse (z -Achse, vgl. Abbildung 2) liegen zwei entartete, nicht-hybridisierte p -Orbitale (p_x und p_y) vor. Werden nun die Substituenten gleichmäßig in y -Richtung abgewinkelt, so kommt es zu einer Umhybridisierung am Carben-Kohlenstoffatom unter Einmischung des s -Orbitals in das p_y -Orbital. Daraus resultiert ein sp^2 -artiges Hybridorbital in y -Richtung, welches

üblicherweise als Carben- σ -Orbital, sowie ein p_y -Orbital, welches üblicherweise als Carben- π -Orbital bezeichnet wird. Diese beiden Orbitale sind die Grenzorbitale des Carbens. In Abhängigkeit von der Separation des σ - und des π -Orbitals liegt das Carben in einem Triplett- oder Singulett-Grundzustand vor. So ist beispielsweise für $:\text{CH}_2$ der Triplettzustand 38 kJ/mol energetisch günstiger als der Singulettzustand, für $:\text{CF}_2$ jedoch der Singulettzustand um 204 kJ/mol gegenüber dem Triplettzustand stabilisiert. [15]

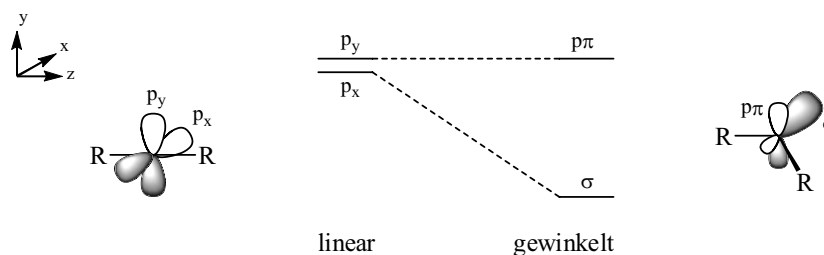


Abbildung 2: Beziehung zwischen Bindungswinkel am Carben und den Grenzorbitalen des Carbenkohlenstoffatoms.

Die außergewöhnliche Stabilität von N-heterocyclischen Carbenen ist auf das Zusammenspielen von verschiedenen Faktoren zurückzuführen. Das Carbenkohlenstoffatom wird hier über ein π -Donor- σ -Akzeptor-System durch die benachbarten elektronegativen Stickstoffatome stabilisiert. Die Polarisation des Elektronenpaars, welches sich in der Bindung zwischen Carbenkohlenstoffatom und den Nachbaratomen befindet, kann durch die Einführung elektronegativer Substituenten (X) am Carbenkohlenstoffatom erreicht werden. Dies führt zu einem verstärkten π -Charakter der C–X-Bindung sowie einem verstärkten s-Charakter des Carben- σ -sp-Orbitals und somit zu einer Absenkung der Orbitalenergie des σ -Orbitals (σ -Polarisation). Der zweite wesentliche Effekt ist die π -Donation des Heteroatoms (X) aus einem besetzten p-Orbital in das Carben- π -Orbital. Im Sinne der Molekülorbitaltheorie entstehen aus dieser Wechselwirkung zwei Kombinationen: zum einen eine bindende bei niedrigen Energien, die großen Orbitalkoeffizienten am Heteroatom und kleine Beiträge am Carben-Kohlenstoffatom aufweisen und zum anderen eine antibindende mit großen Orbitalkoeffizienten am Carben-Kohlenstoffatom und kleinen Beiträgen am Heteroatom. Im Falle der N-heterocyclischen Carbene ist erstere mit Elektronen besetzt, letztere unbesetzt. Beide Effekte führen also zu einer Energielücke zwischen dem Carben- σ - und π -Orbital, die groß genug ist um den Singulett-Grundzustand des Carbens zu bevorzugen.

Im Falle des Imidazol-2-ylidens sind die Elektronen, die für die π -Wechselwirkungen verantwortlich sind, in das aromatische System von sechs π -Elektronen des Fünfringes

eingebettet. Diese Orbitale sind zusammen mit den korrespondierenden Orbitalenergien in Abbildung 3 dargestellt. Analog zum bekannten Cyclopentadienyl-Anion besitzen die besetzten Orbitale keine Knotenebene (Orbital $1b_2$, C_{2v} -Symmetrie, -10.31 eV) oder eine Knotenebene ($1a_2$, -7.20 eV und $2b_2$, -5.60 eV). Die unbesetzten Orbitale weisen dagegen zwei Knotenebenen auf ($2a_2$, -0.13 eV und $3b_2$, $+0.12$ eV). Diese Orbitale sind aufgrund der Heterosubstitution des aromatischen Ringes nicht entartet. Das HOMO des NHCs ist das Carben- σ -Orbital $6a_1$ bei -4.75 eV mit Anteilen von 49.5 % p_z und 33.5 % s des Carbenkohlenstoffatoms. Das Carben- π -Orbital $3b_2$, LUMO +1, weist zu 71.4 % p_y -Charakter am Carbenkohlenstoffatom auf. Die Energielücke zwischen diesen beiden wichtigen Orbitalen beträgt 4.87 eV.

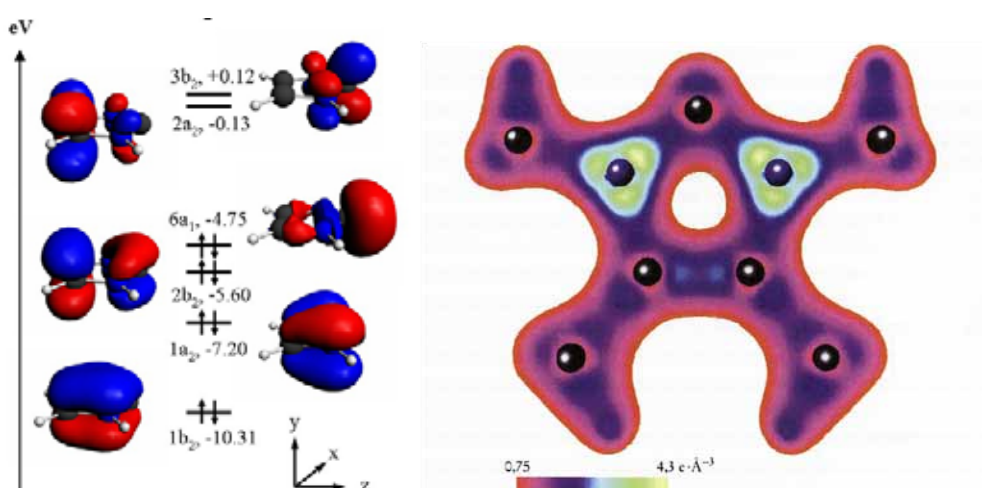


Abbildung 3: Übersicht der wichtigsten Grenzorbitale des N-heterocyclischen Liganden (H_2Im), berechnet durch DFT-Rechnungen (B3LYP, TZVP-Basis, Programmpaket ADF, und auf der rechten Seite die σ -Valenzelektronenverteilung in 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden.

Entsprechend Fukuis Grenzorbitalkonzept^[16] sollten Imidazol-2-ylidene also ausgezeichnete σ -Donor-Liganden mit geringen π -Akzeptoreigenschaften sein. So ist heute allgemein anerkannt, dass N-heterocyclische Carbene im Vergleich zu elektronenreichen Phosphanen die besseren Donorliganden sind. Der π -Rückbindungsanteil in der Metall-Kohlenstoffbindung in Komplexen der NHCs ist in den letzten Jahren kontrovers diskutiert worden. Mittlerweile ist jedoch die π -Akzeptorfähigkeit von NHC-Liganden gut dokumentiert. In jüngster Zeit werden sogar π -Bindungsanteile aufgrund einer Donation vom NHC-Liganden zum Metallatom hin diskutiert, vor allem für Komplexe der d-elektronenarmen Übergangsmetalle.^[17, 18]

Im Falle einer Bindung eines NHC an ein Übergangsmetall in z-Richtung (vgl. Abbildung 3) kommt es zur Ausbildung einer σ -Bindung durch die Wechselwirkung des $6a_1$ -Orbitals des Carbens mit einem Metallorbital geeigneter Symmetrie (dz^2 , s, p_z vgl. Abbildung 4, I). Eine π -Rückbindung kann durch Transfer von Elektronendichte von einem besetzten Metall-d-Orbital in das $3b_2$ -Orbital ausgebildet werden. Die Orbitale $1b_2$ bzw. $2b_2$ weisen ebenfalls signifikante Carbenkohlenstoff- p_y -Anteile auf und sollten so zu einer π -Donation befähigt sein. Da das $1b_2$ -Orbital energetisch jedoch sehr tief liegt, sollte es wohl bei der Bindungsbildung zwischen NHC und Übergangsmetall keine wichtige Rolle spielen. Für eine π -Hinbindung sollte also vor allem das Orbital $2b_2$ eine Rolle spielen (Abbildung 4, III) könnte jedoch auch für eine π -Rückbindung (Abbildung 4, II) geeignet sein.

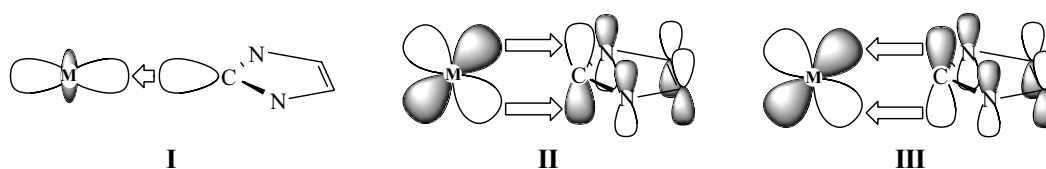


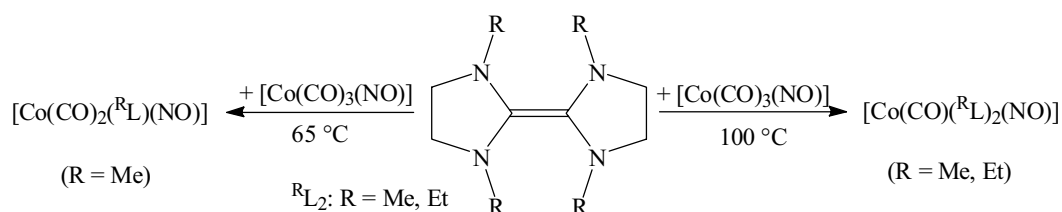
Abbildung 4: Wichtige Orbitalwechselwirkungen in der Bindung zwischen einem Liganden H_2Im und einem Übergangsmetallatom M.

Bereits seit den 1960er Jahren, das heißt bereits lange vor der Entdeckung des ersten stabilen N-heterocyclischen Carbens, sind Übergangsmetall-Carbenkomplexe von Aminocarbenen bekannt.^[19] Nach den Pionierarbeiten von *E.O. Fischer* und *A. Massböl*^[4, 6, 20] wurden zu einem frühen Zeitpunkt schon die ersten, damals noch kaum beachteten Arbeiten der Gruppen um *K. Öfele* und *H.-W. Wanzlick* publiziert, welche die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden beschreiben. Obwohl auch in den darauffolgenden Jahren einige dieser Komplexe synthetisiert wurden, so beispielsweise in der Gruppe um *M.F. Lappert*,^[19] entwickelte sich diese Chemie vor allem nach der Entdeckung des ersten stabilen Carbens durch *A.J. Arduengo* rasant. Als eine Alternative zu Phosphanliganden im Bereich der homogenen Katalyse richtet sich das Interesse heute insbesondere auf N-heterocyclische Carbene. Die höhere thermische Stabilität, die geringere Oxidationsempfindlichkeit sowie die geringere Toxizität im Vergleich zu Phosphanliganden lassen sie als ideale Kandidaten für Katalysereaktionen erscheinen. Ein Großteil der bislang beschriebenen Übergangsmetallkomplexe findet seine Anwendung in der Olefinmetathese oder in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen. Der Erfolg von N-heterocyclischen

Carbenkomplexen in diesen Bereichen trug in großem Maße zur Vergrößerung des Einsatzspektrums der Katalysatoren bei.

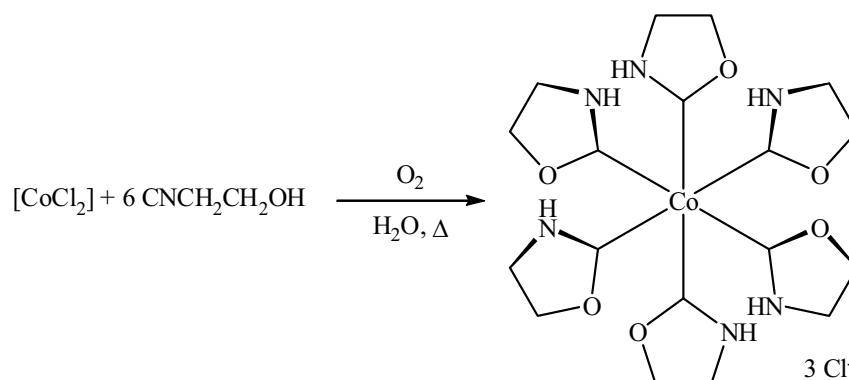
Im Gegensatz zu Verbindungen beispielsweise des Ruthenium, Palladium oder Platin sind Komplexe des Cobalt, die durch N-heterocyclische Carbene stabilisiert werden, vergleichsweise wenig untersucht. Die ersten Cobalt-Carbenkomplexe konnten Anfang der 70er Jahre von *E.O. Fischer et al.* vorgestellt werden. Die Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ mit Lithiumamiden zu Lithiumcarbamoyl-Metallaten und anschließender Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat ($[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$) führte zu den entsprechenden vierfach koordinierten Carbenkomplexen, wie zum Beispiel $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHCH}_3\}]$.^[21] In der darauffolgenden Zeit konnten weitere Carbenkomplexe dargestellt werden, wie beispielsweise neuartige Methylenkomplexe aus der Arbeitsgruppe um *W.A. Herrmann*, die durch Reaktionen Halbsandwich-stabilsierter Cobalt-Carbonylkomplexe mit Diazoalkanen synthetisiert wurden.^[22-24]

Lange bevor *A.J. Arduengo, III* das erste stabile N-heterocyclische Carben^[9] vorstellen konnte, berichteten *M.F. Lappert* und Mitarbeiter von Cobalt-Carbenkomplexen, die gemäß Schema 2 aus der Umsetzung von „Wanzlick-Dimeres“ mit $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ hervorgingen. Daraus resultierten die ersten Cobaltverbindungen, die durch N-heterocyclische Carbene stabilisiert wurden.^[25-27]



Schema 2: Synthese neutraler mono- und bis-Carben-Cobaltkomplexe.

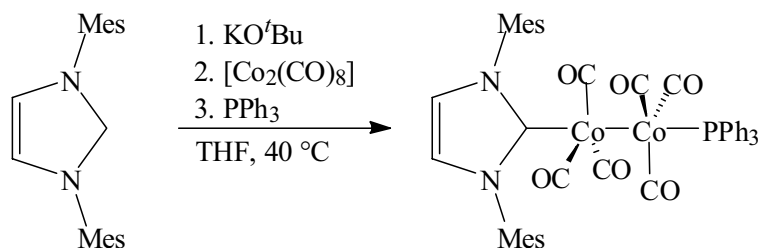
Die Arbeitsgruppe um *W.P. Fehlhammer* konnte durch die Wahl funktionalisierter Isocyanate des Typs $[\text{CNCHRCHR}'\text{OH}]$ heterocyclische Carbenliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen aufbauen, die neben einem Stickstoffatom ein Sauerstoffatom im Fünfring tragen. Die Reaktion mit $[\text{CoCl}_2]$ brachte den ersten homoleptischen Hexakis(oxazolidin-2-yliden)Cobaltkomplex $[\text{Co}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}})_6]\text{Cl}_3$ hervor.^[28, 29]



Schema 3: Aufbau eines heterocyclischen Carbenliganden in der Koordinationssphäre von CoCl_2 .

Weiterhin entwickelten *K. Meyer* und Mitarbeiter^[30] auf der Basis von N-heterocyclischen Carbenen ein tripodales Ligandensystem namens $\text{TIMEN}^{\text{xy1}}$ ($\text{TIMEN}^{\text{xy1}} = \text{tris}[2(3\text{-xylenylimidazol-2-yliden)ethyl]amin}$)^[31-33] und führten diesen Liganden durch die Umsetzung des Hexafluorophosphatsalzes $[\text{H}_3\text{Timen}^{\text{xy1}} \cdot (\text{PF}_6)_3]$ mit $[\text{Co}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ in Komplexe des Cobalts ein. Die daraus abgeleiteten niedervalenten Cobaltverbindungen sind in der Lage kleine Moleküle wie zum Beispiel Sauerstoff zu aktivieren. Das Sauerstoffmolekül ist in der Verbindung $[(\text{TIMEN})\text{Co}(\text{O}_2)]$ in einer *side on*-Koordination am Cobaltatom fixiert und kann für Sauerstoff-Übertragungsreaktionen genutzt werden.

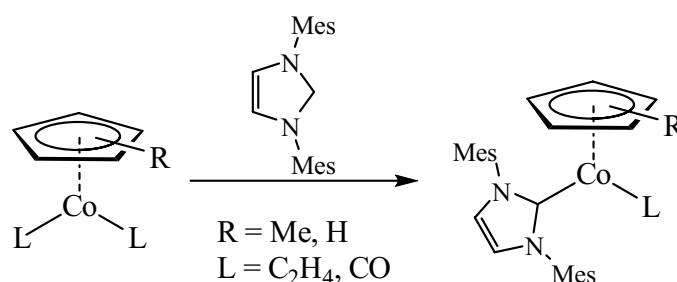
Die ausführlich in der Literatur diskutierten ähnlichen Eigenschaften von NHCs zu den weit verbreiteten Phosphanliganden veranlassten *S.E. Gibson et al.* bereits bekannte Phosphan-stabilisierte Cobaltkomplexe des Typs $[\text{Co}_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_7]$, welche in Pauson-Khand-Reaktionen eingesetzt werden, durch N-heterocyclische Carbenliganden zu ersetzen. Der daraus hervorgegangene Cobaltkomplex $[\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_6]$ konnte mit seiner katalytischen Aktivität jedoch nicht überzeugen.^[34]



Schema 4: Dinuklearer Cobalt-Carbenkomplex zur Katalyse in Pauson-Khand-Reaktionen.

Diese Idee wurde von *H. van Rensburg* und Mitarbeitern wenig später aufgegriffen um Cobalt-Carbenkomplexe zu entwickeln, die als Katalysator in Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt werden können. Wiederum ausgehend von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ konnte aus der Umsetzung mit Im^{Mes} die dinukleare Verbindung $[\{\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})(\text{CO})_3\}_2]$ erhalten werden.^[35] Diese Substanz ist den Autoren zufolge lediglich unter einer CO-Atmosphäre stabil.

M. Tilset et al. konnten 2004 aus Halbsandwich-stabilisierten Bisolefin- bzw. Biscarbonylkomplexen durch die Umsetzung mit Im^{Mes} die entsprechenden Carben-substituierten Cobaltkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{\text{Mes}})\text{L}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$; $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}$) synthetisieren. Der Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen folgten jedoch keine weiteren Untersuchungen zur Reaktivität der Carbenkomplexe, so dass das Potential dieser Verbindungen bislang nicht bekannt ist.^[36]



In jüngster Zeit wurde von den Gruppen um *K. Oshima*, *H. Yorimitsu*,^[37] *T. Yamada*^[38] und *S. Okamoto*^[39] von in situ generierten Cobaltcarben-Komplexen berichtet, die in organischen Katalysen eingesetzt werden können. So katalysiert ein Gemisch aus $[\text{CoCl}_2]$ und dem Imidazoliumsalz $[\text{Im}^{\text{Mes}}\cdot\text{HCl}]$ Kreuzkupplungsreaktionen von 6-Halo-1-Hexenen mit Grignard-Verbindungen. Ferner wurde über die Cobalt-katalysierte Cyclopropanierung sowie die intramolekulare Cyclotrimerisierung von Triinen mit Hilfe von Carbenkomplexen berichtet.

Die hier aufgeführten Beispiele belegen, dass im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen Carben-stabilisierte Komplexe des Cobalt vergleichsweise schlecht untersucht sind. Die zum größten Teil noch ausstehenden Reaktivitätsstudien und Anwendungsmöglichkeiten der bislang vorgestellten Cobaltverbindungen untermauern dies.