Ulrich Jürgen Scheele (Autor)

Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen mit neuartigen Pyrazol-NHC- und Pyridazin-NHC-Hybridliganden

https://cuvillier.de/de/shop/publications/1362

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

A ALLGEMEINER TEIL

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Carbene

1.1.1 Allgemeines

Kohlenstoff, erstes Element der 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besitzt in der Valenzschale vier Elektronen und kann bis zu vier Bindungen eingehen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass nur zwei Bindungen ausgebildet werden und zwei nichtbindende Elektronen am Kohlenstoffatom verbleiben. Ein solches neutrales Kohlenstoffatom mit sechs Valenzelektronen wird als Carben bezeichnet. Carbene können im Singulett-Zustand **I** vorliegen, sie weisen dann ein Elektronenpaar und ein unbesetztes Orbital auf. Im Triplett-Zustand **II** sind beide Orbitale einfach besetzt (Abbildung 1.1).[1]

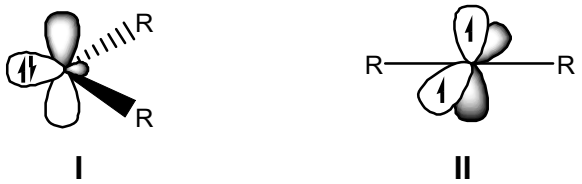


Abbildung 1.1: Singulett-Carben **I** und Triplett-Carben **II**.

1.1.2 Elektronenkonfiguration, Reaktivität und Stabilität

Ein Triplett-Zustand wird beispielsweise im denkbar einfachsten Carben, dem Methylen (R = H), gefunden.[2,3] Das Kohlenstoffatom weist darin eine sp-Hybridisierung auf und besitzt zwei entartete p-Orbitale (p_x, p_y), das Molekül ist deshalb linear. Weitaus häufiger haben Carbene jedoch gewinkelte Strukturen. Das Kohlenstoffatom ist dann sp^2-hybridisiert, für die nichtbindenden Elektronen stehen zwei Orbitale zur Verfügung: das unveränderte, p_π genannte ursprüngliche p_y-Orbital und ein Hybridorbital, das aufgrund seines s-Anteils mit σ bezeichnet wird. Die vier denkbaren Elektronenkonfigurationen sind in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Elektronenkonfiguration eines Carbens gibt Auskunft über dessen Reaktionsverhalten. Triplett-Carbene reagieren radikalisch, da sie zwei ungepaarte Elektronen haben und als Diradikale anzusehen sind. Singulett-Carbene können wegen des doppelt besetzten und des leeren Orbitals als Nukleophile oder Elektrophile reagieren.[1] Ob ein Carben als

(lineares) Triplett oder gewinkeltes Singulett vorliegt, hängt von der energetischen Differenz der σ- und p_π-Orbitale ab. Diese Differenz ist davon abhängig, welchen elektronischen Effekten das Carben-Kohlenstoffatom ausgesetzt ist.

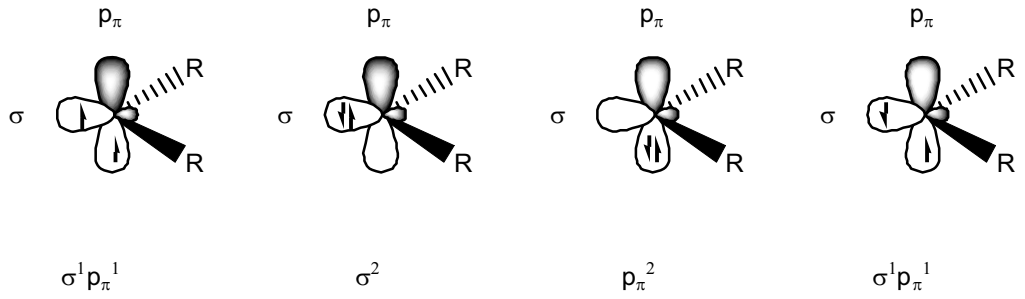


Abbildung 1.2: Elektronenkonfigurationen von Carbenen.

Durch elektronenziehende Substituenten (–I-Effekt) wird das σ-Orbital energetisch abgesenkt und stabilisiert, die Energiedifferenz zum energetisch unveränderten p_π-Orbital wird größer. Die Bevorzugung des Singulett-Zustands ist die Folge. Substituenten mit +I-Effekt führen zu Carbenen mit Triplett-Elektronenkonfiguration.

Außer induktiven spielen auch mesomere Effekte eine Rolle. Ist der Carben-Kohlenstoff an zwei Substituenten mit unbesetztem Orbital (–M-Effekt) gebunden (z. B. Bor), so wird Elektronendichte vom Carben auf die Heteroatome übertragen. Der positive mesomere Effekt führt zur energetischen Anhebung des p_π-Orbitals. Der vergrößerte Abstand der Orbitale erzwingt ein lineares Singulett-Carben **III** (Abbildung 1.3).

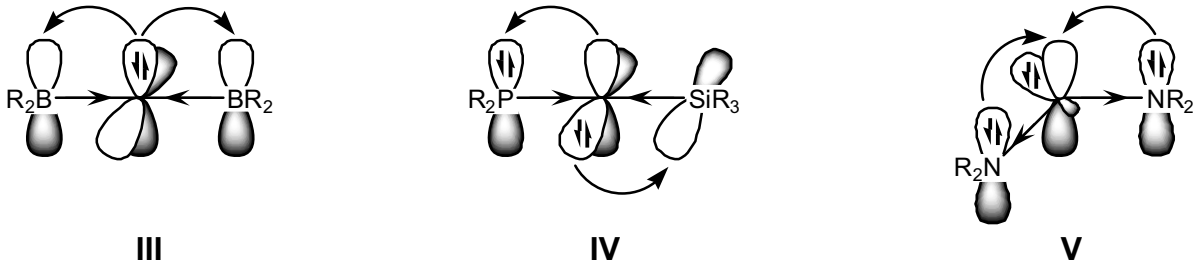


Abbildung 1.3: Elektronische Effekte der Substituenten bei Diboryl- **III**, Phosphinosilyl- **IV** und Diaminocarbenen **V**. Die Pfeile veranschaulichen die induktiven und mesomeren Effekte.

Ist ein Substituent mit –M-Effekt (z. B. SiR_3) und einer mit +M-Effekt (z. B. PR_2) vorhanden, entsteht ein Allen-artiges System **IV**. Zwei Substituenten mit +M-Effekt (z. B. $–NR_2$, –OR, Halogen) können Elektronendichte in das p_π-Orbital übertragen und das Carben **V** dadurch stabilisieren.[1] Die resultierende drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung ist in Abbildung 1.4 anhand zwitterionischer Grenzstrukturen illustriert.

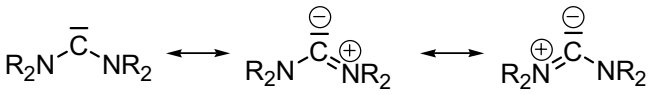


Abbildung 1.4: Mesomere Grenzstrukturen eines Diaminocarbens **V**.

Sterische Effekte sind gegenüber den elektronischen Effekten zweitrangig. Sperrige Reste können aber helfen, Carbene kinetisch zu stabilisieren. Auch die in Imidazol-2-yliden **VI** (Abbildung 1.5) vorhandene Aromatizität trägt zur Stabilisierung bei. *N*-heterocyclische Carbene (NHC) haben sich deshalb zu einer wichtigen Verbindungsklasse entwickelt.

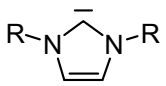
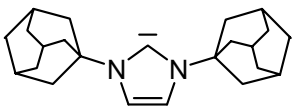


Abbildung 1.5: *N*-heterocyclisches Carben (Imidazol-2-yliden) **VI**.

NHC sind aufgrund der beschriebenen elektronischen Effekte starke Nukleophile und schwache Elektrophile. Ihr Einsatz ist in einer Vielzahl von Reaktionen möglich. Die Bandbreite umfasst dabei 1,2-Umlagerungen, Dimerisierungen, Addition an C–C- und C–X-Doppel- und Dreifachbindungen, Insertion in C–H- und X–H-Bindungen sowie Addition an Lewis-Basen und Lewis-Säuren.[1] *N*-heterocyclische Carbene können deshalb mit sehr vielen Elementen Verbindungen eingehen.[2,4]

1.1.3 Entwicklung der Carben-Chemie

Carbene sind wegen ihrer beiden freien Elektronen hochreaktive Spezies, die oft nicht isoliert werden können. Obwohl sich Chemiker seit über 170 Jahren mit Carbenen beschäftigen,[3] gelang erst 1991 die Isolierung und Charakterisierung eines freien, stabilen Carbens (**VII**, Abbildung 1.6).[5] Diese Entdeckung stellt einen Meilenstein in der Entwicklung der Carben-Chemie dar und führte zu einem rapide wachsenden Interesse an (*N*-heterocyclischen) Carbenen.



VII

Abbildung 1.6: Erstes isoliertes, stabiles NHC.

Komplexe mit Carbenen waren schon früher bekannt. 1964 berichtete Fischer über den Carbenkomplex **VIII** (Abbildung 1.7),[6] der das erste Beispiel einer Verbindungsklasse

darstellt, die später als „Fischer-Carbenkomplexe“ bezeichnet wurden. Das elektrophil reagierende Carben besitzt mindestens einen π-Donor-Substituenten (z. B. $–NR_2$, –OR) und ist an ein spätes Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe gebunden, das gute π-Akzeptorliganden trägt.[7] Demgegenüber zeichnen sich sogenannte „Schrock-Carbenkomplexe“ wie z. B. **IX** durch frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen ohne π-Akzeptor-Coliganden aus. Das nukleophil reagierende Carben trägt keine π-Donor-Substituenten, sondern H-Atome oder Alkylreste. Bei Schrock-Komplexen handelt es sich im engeren Sinn nicht um Carben-, sondern um Alkylidenkomplexe.[8]

Abbildung 1.7: Beispiele für einen Fischer-Carbenkomplex **VIII** und einen Schrock-Carbenkomplex **IX**.

Über die ersten Komplexe mit NHC wurde 1968 berichtet. Die von Öfele[9] und Wanzlick[10] synthetisierten NHC-Komplexe **X** und **XI** sind in Abbildung 1.8 gezeigt.

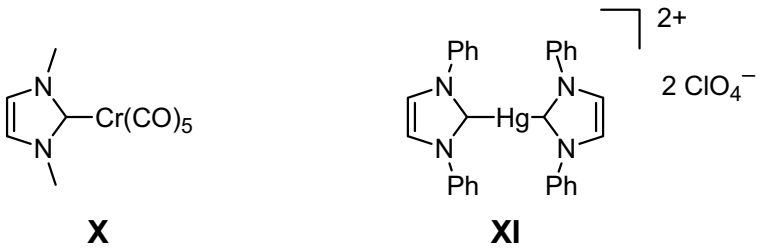


Abbildung 1.8: Erste bekannte NHC-Komplexe.

Der durch die Isolierung des freien Carbens **VII** ausgelöste Boom der NHC-Chemie hält unvermindert an, zu diesem Themengebiet erschienen in den letzten Jahren jeweils mehrere hundert Veröffentlichungen, darunter auch einige Bücher[11,12] und Übersichtsartikel,[13-26] die die Entwicklungen zusammenfassen. Ein wesentlicher Grund für das rege Interesse liegt in den Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene begründet.

1.1.4 Vorteilhafte Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene

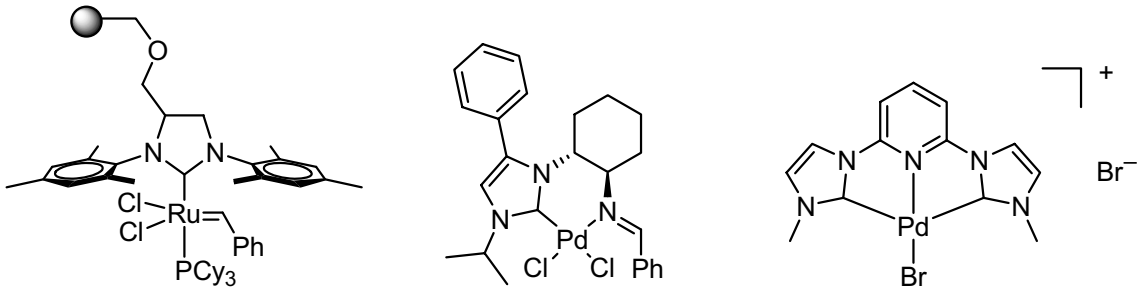
N-heterocyclische Carbene sind ausgeprägte σ-Donoren. Sie sind eher mit Liganden vergleichbar, die über Heteroatome wie N, O oder P binden, als mit klassischen Fischer- oder Schrock-Carbenen. Experimentelle und theoretische Arbeiten belegen, dass der π-Rück-

bindungsanteil in NHC-Komplexen gering, aber nicht vernachlässigbar ist.[27-34] Röntgenstrukturdaten verschiedener Carbenkomplexe zeigen signifikant längere Kohlenstoff-Metall-Bindungen, als in Alkylidenkomplexen mit C=M-Doppelbindungen gefunden werden. Eine freie Drehbarkeit um die Metall-NHC-Bindung legt die Annahme einer Einfachbindung ebenfalls nahe. NHC weisen also einen fast ausschließlichen σ-Donor-Charakter auf.

Der starke σ-Donor-Charakter der NHC führt in Komplexen zu einer Polarisierung von Orbitalen des Metallatoms. Das auf den NHC-Liganden gerichtete p-Orbital des Metalls wird positiv polarisiert, die gegenüberliegende Seite erfährt eine negative Polarisierung. Der *trans*-ständige Ligand wird durch die axiale Polarisierung der Bindung geschwächt, man bezeichnet diese Tatsache als *trans*-Effekt.[35-37]

Als starke σ-Donoren bilden NHC sehr stabile Bindungen zu Metallen aus, eine geringe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der NHC-Komplexe ist die Folge. Diese Eigenschaften und die Möglichkeit, sterisch anspruchsvolle Gruppen an den Stickstoffatomen des NHC einzuführen, stellen einen großen Vorteil gegenüber tertiären Phosphanen dar.[32,38,39]

Die einfache Variierbarkeit der NHC ist generell ein Vorteil. Die ursprünglich verwendeten NHC wurden aus Imidazoliumsalzen mit zwei identischen Kohlenwasserstoff-Resten gewonnen, die über ein Standardverfahren leicht zugänglich sind.[40] Im Lauf der Zeit wurden vielfältige Veränderungen entwickelt, dazu gehören unter anderem Rückgrat-Substitution,[41,42] Immobilisierung,[16,25,43] Verknüpfung mit weiteren direkt oder indirekt an das NHC gebundenen Metallatomen,[44-50] Chiralität[51-53] und Einführung verschiedener *N*-Substituenten, darunter auch solche mit zusätzlichen Donoratomen und/ oder mehreren NHC, die zur Chelatbildung geeignet sind.[51,54-73] Beispiele für Komplexe mit substituierten NHC sind in Abbildung 1.9 gezeigt.



XII **XIII** **XIV**

Abbildung 1.9: Beispiele für funktionalisierte NHC-Komplexe. Rückgrat-Substitution und Fixierung an einem Harz (**XII**), chiraler Pd-NHC-Imin-Chelatkomplex (**XIII**), dreizähniger CNC-Komplex (**XIV**).

Günstig wirkt sich auch aus, dass NHC-Komplexe über viele sehr verschiedene Synthesewege zugänglich sind.[74,75] Die am häufigsten verwendeten Methoden sind der Umsatz von Azoliumsalzen mit basischen Metallsalzen und die Verwendung freier Carbene, die ggf. *in situ* hergestellt werden. Oft ist auch eine Transmetallierung mit Silber-NHC-Komplexen möglich.[19]

1.2 *N*-heterocyclische Carbene und Katalyse

1.2.1 Katalyse

Um Edukte in Produkte überführen zu können, muss die dafür erforderliche Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Ist die Energiebarriere hoch, so verläuft die Reaktion langsam, sie kann aber durch Zugabe eines Katalysators beschleunigt werden. Der Katalysator greift in die Reaktion ein, indem er den Verlauf/ Mechanismus der Reaktion verändert, so die notwendige Aktivierungsenergie verringert und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Der Katalysator nimmt also an der Reaktion teil, geht aber unverändert aus ihr hervor. Die Lage eines chemischen Gleichgewichts wird durch einen Katalysator nicht verändert, da er Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt.

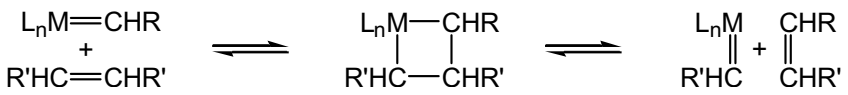
Seit dem Beginn des Lebens auf der Erde vor mehreren Milliarden Jahren hat die Evolution eine faszinierende Vielfalt von Biokatalysatoren hervorgebracht. Diese Enzyme sind in der Lage, schnell und gezielt bestimmte Reaktionen zu katalysieren. Damit erfüllen sie alle Anforderungen, die an einen Katalysator gestellt werden: Sie besitzen eine hohe Aktivität, zeigen große Selektivität bezüglich bestimmter Produkte und haben eine ausreichend lange Lebensdauer. Vom Menschen entwickelte technische Katalyseverfahren bleiben hinter der herausragenden Leistungsfähigkeit von Enzymen oft weit zurück, liefern aber trotzdem einen wertvollen Beitrag, ohne den die heutige hochindustrialisierte und technisierte Gesellschaft nicht denkbar wäre. In den unterschiedlichsten Themenfeldern sind katalytische Prozesse von Bedeutung, diese reichen von der Petrochemie über die Darstellung von Grundchemikalien wie z. B. Ammoniak bis zu umweltrelevanten Anwendungen (Abgasreinigung) oder der Synthese von Materialien (z. B. Polymeren).

Bei Katalyseprozessen wird zwischen homogenen und heterogenen Verfahren unterschieden, abhängig davon, ob Katalysator und reagierende Stoffe in einer einzigen oder in verschiedenen Phasen vorliegen. Beide Verfahren haben Vor- und Nachteile, beispielsweise ist bei der heterogenen Katalyse eine Trennoperation von Produkten und Katalysator nicht nötig oder sehr einfach und die Verluste an Katalysator sind gering. Für homogene Katalysatoren

gilt dies nicht, sie besitzen dafür andere positive Eigenschaften: Aufgrund der definierten Struktur weisen sie oft eine hohe Selektivität auf, sind modifizierbar und können unter milden Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren werden industriell eingesetzt.

Unter den technischen Verfahren mit wirtschaftlicher Bedeutung kommt der Olefinmetathese eine herausragende Bedeutung zu.[76,77] Bekannte Verfahren mit hohen Jahresproduktionen sind der Shell Higher Olefin Process (SHOP), der Phillips-Triolefin-Prozess, der Norsorex-Prozess und das Hüls-Vestenamer-Verfahren. Grundlage all dieser Prozesse ist die Metathese-Reaktion, für deren Entwicklung Chauvin, Grubbs und Schrock mit dem Nobelpreis für Chemie 2005 ausgezeichnet wurden.

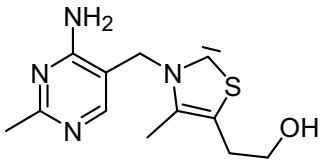
Der Begriff „Metathese“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie Umstellung. Umgestellt bzw. ausgetauscht werden Alkylideneinheiten $=CR_2$. Der Mechanismus der Olefinmetathese wurde von Chauvin aufgeklärt (Schema 1.1). Durch [2+2]-Cycloaddition wird zunächst ein Metallacyclobutan gebildet, aus dem anschließend durch [2+2]-Cycloreversion das Produkt freigesetzt und der Katalysator zurückgebildet wird.[78]



Schema 1.1: Mechanismus der Olefinmetathese (Chauvin-Mechanismus).

1.2.2 *N*-heterocyclische Carbene als Katalysatoren

NHC können z. B. in Cycloadditionsreaktionen und nukleophilen aromatischen Substitutionen als Katalysatoren dienen.[23] Die Umesterung von Enolestern mit primären Alkoholen[23,79] und Polymerisationsreaktionen[80] sind weitere Einsatzgebiete für metallfreie NHC-Katalysatoren. Auch in der Natur werden durch Carbene Reaktionen katalysiert, beispielsweise wird Pyruvat durch das vom Vitamin B_1 abgeleitete Thiamin-Carben **XV** (Abbildung 1.10) decarboxyliert, wobei Acetaldehyd entsteht.[2,3]



XV

Abbildung 1.10: Thiamin-Carben.

1.2.3 NHC-Komplexe als Katalysatoren

Weitaus häufiger werden NHC jedoch nicht selbst als Katalysatoren verwendet, sondern dienen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Ein von Grubbs entwickelter Katalysator für die Olefinmetathese ist **XVI** (Abbildung 1.11). Dieser Komplex kann mit einem NHC umgesetzt werden, wobei ein Grubbs-Katalysator der zweiten Generation (**XVII**) entsteht.[81-83]

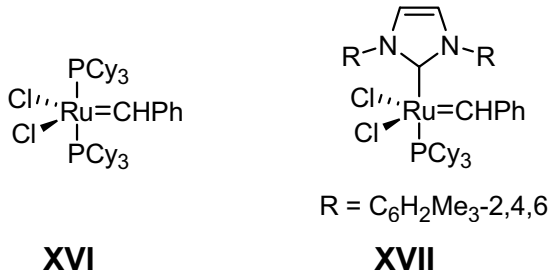


Abbildung 1.11: Grubbs-Katalysator der ersten (**XVI**) und zweiten (**XVII**) Generation.

Vorteil dieses Typs von Komplex sind unter anderem eine deutlich verbesserte Luft- und Feuchtigkeitsstabilität sowie die Möglichkeit der gezielten Einstellung der Komplexeigenschaften durch Variationen am NHC-Liganden.[38,83-85] Allgemein geht man davon aus, dass ein großer Vorteil von NHC deren inertes Reaktionsverhalten ist. Gerade in den letzten Jahren wurden jedoch mehrere Deaktivierungsmechanismen von Ruthenium-NHC-Komplexen gefunden, in denen der NHC-Ligand seine reine Zuschauerrolle verliert und unter C–C- oder C–H-Bindungsaktivierung angegriffen wird.[86-91] Ein Beispiel für einen Katalysator des Hoveyda-Grubbs Typs (**XVIII**) und das daraus durch C–H-Aktivierung gebildete Zersetzungsprodukt **XIX** sind in Abbildung 1.12 dargestellt.

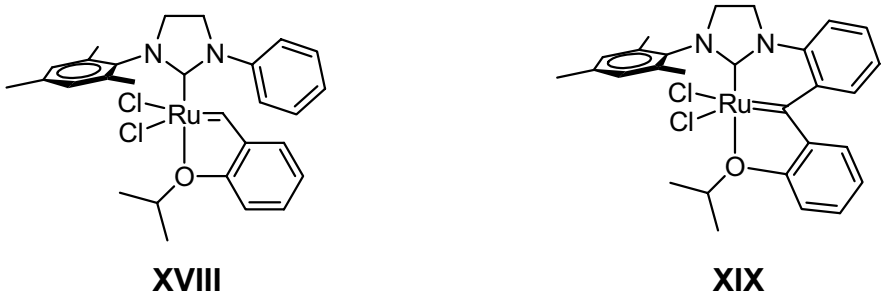


Abbildung 1.12: Hoveyda-Grubbs-Verbindung der 2. Generation **XVIII** und deren Zersetzungsprodukt **XIX**.

Während man für Ruthenium-NHC-Komplexe mittlerweile nicht nur die Mechanismen möglicher Selbstreaktionen kennt, sondern bereits Ansätze zu deren Vermeidung entwickelt wurden,[85,92,93] sind für NHC-Komplexe anderer Metalle entsprechende Zersetzungsprozesse oft nicht bekannt. Eine Ausnahme stellen Palladium-NHC-Komplexe dar, die abgesehen von

einer wohlbekannten reduktiven Eliminierung (s. auch Seite 97) durch Ligand-Austauschreaktionen,[94] Kopplung des NHC an Olefine,[95] Methylgruppenwanderung und -insertion[96] und nukleophilen Angriff von Alkoxiden auf (Allyl)Pd-NHC-Komplexe[97] (s. auch Seite 60) zerstört werden können. Solche Reaktionen sind natürlich nicht gewollt. Um sie gezielt vermeiden zu können, wäre zunächst ihre Erforschung erforderlich. Unabhängig davon kann jedoch auch einfach versucht werden, die Stabilität von NHC-Komplexen zu erhöhen, beispielsweise durch Nutzung von Chelateffekten.[24,25] Eine Vielzahl entsprechender Arbeiten wurde mit NHC-Komplexen verschiedener Metalle durchgeführt, die Bandbreite der dabei genutzten Liganden ist beachtlich. So wurde z. B. über Experimente mit verschiedenen Arten und Anzahlen von zusätzlichen Donoratomen, unterschiedlichen Linkern und die Verknüpfung mehrerer NHC-Einheiten berichtet.[51,54-69]