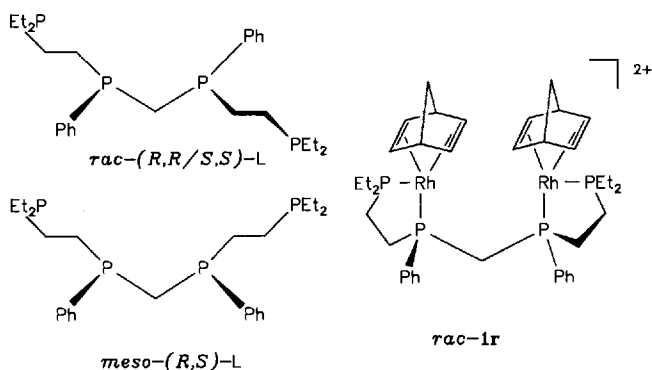


Kooperative Effekte in Rh₂-Komplexen: hohe katalytische Aktivität und hohe Regioselektivität bei der Hydroformylierung von Olefinen

Georg Süss-Fink *

Auf der Suche nach katalytisch aktiven Mehrkernkomplexen ist der Arbeitsgruppe von George G. Stanley im vergangenen Jahr ein wichtiger Schritt gelungen: Mit einem neuen Tetraphosphanliganden L, der in der *R,R*-, *S,S*- und *R,S*-Form existiert und in Racemat (*R,R/S,S*) und Mesoform (*R,S*) getrennt werden kann^[1], wurden durch Umsetzung mit Bis(norbornadien)-rhodiumtetrafluoroborat die zweikernigen Komplex-Kationen *rac*-[Rh₂(nbd)₂L]²⁺ **1r** und *meso*-[Rh₂(nbd)₂L]²⁺ **1m** (nbd = Norbornadien) erhalten, die als Tetrafluoroborate isoliert wurden (Schema 1)^[2]. Der racemische Komplex **1r**, der durch eine

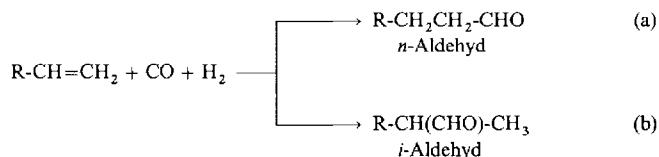


Schema 1. Der Tetraphosphanligand L sowie der hydroformylierungsaktive Dirhodiumkomplex **1r**.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde, ist ein exzellenter Hydroformylierungskatalysator für Olefine wie Propen, 1-Hexen und 1-Octen, der hohe Aktivität mit hoher Regioselektivität verbindet. Dabei wurden bis zu 12000 katalytische Cyclen (10 Cyclen pro Minute) in einem einzigen „batch run“ erzielt, ohne daß die Zersetzung des Katalysators beobachtet wurde; für die Hydroformylierung von 1-Hexen beträgt die Aldehydausbeute 85%, wobei sich ein Verhältnis von unverzweigten zu verzweigtem Produkt (*n/i*-Verhältnis) von 96.5:3.5 ergibt^[2]. Die Kombination von hoher Aktivität und hoher Selektivität kann durch kooperative Effekte der beiden Metallzentren in den katalytisch aktiven Zweikernkomplexen erklärt werden.

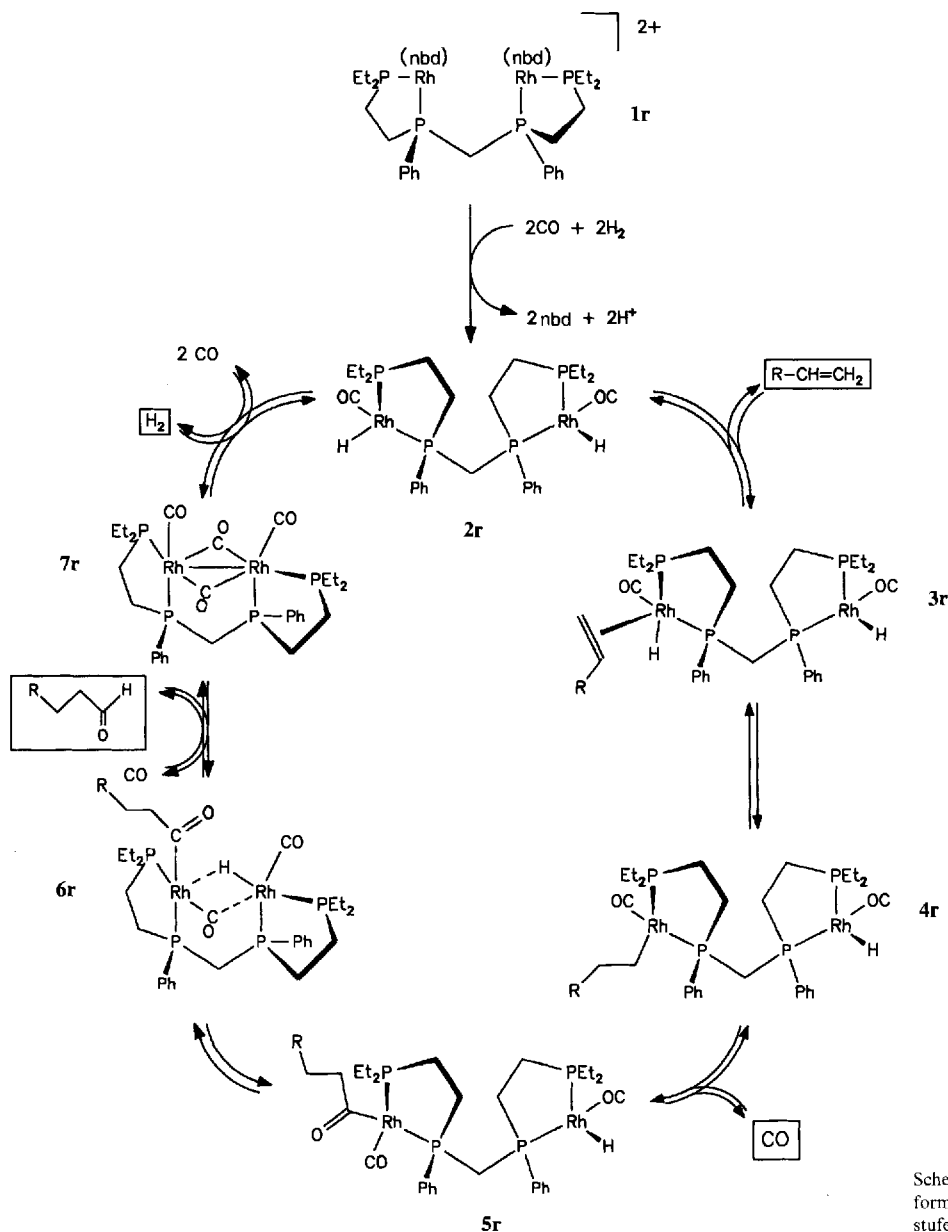
[*] Prof. Dr. G. Süss-Fink
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)
Telefax: Int. + 38/214081

Die Hydroformylierung von Olefinen ist mit mehr als sechs Millionen Jahrestonnen an produzierten Oxoprodukten der weltweit bedeutendste homogen katalysierte industrielle Prozeß^[3]. Bei der Hydroformylierung höherer Olefine stellt sich neben dem Problem der Chemoselektivität die Frage der Regioselektivität, je nachdem, ob die Formylgruppe an das terminale oder an das innere Kohlenstoffatom der Doppelbindung angelagert wird; dies schlägt sich im Verhältnis von linearem Produkt zu verzweigtem Produkt (*n/i*-Verhältnis der gebildeten Aldehyde) nieder [Gl. (a) und (b)]. Die technischen Prozesse arbeiten alle auf der Grundlage einkerniger Cobalt- oder Rhodiumkomplexe.



Seit Übergangsmetallcluster als Katalysatoren diskutiert werden^[4], hat es nicht an Versuchen gefehlt, mehrkernige katalytisch aktive Komplexe zu entwickeln, in denen die Metallzentren beim Aufbau des Zielmoleküls zusammenwirken („cooperativity“), um so Aktivität und Selektivität zu steuern. Mit dem Cluster-Anion [HRu₃(CO)₁₁]⁻ wurde auf diese Weise ein hochselektiver Hydroformylierungskatalysator für Propylen gefunden (*n/i*-Verhältnis der Butyraldehyde 98.6:1.4), seine Aktivität ist aber nur mit 57 katalytischen Cyclen innerhalb von 66 h sehr gering^[5]; die hohe Selektivität und die geringe Aktivität lassen darauf schließen, daß der katalytische Prozeß am sterisch anspruchsvollen intakten dreikernigen Metallgerüst abläuft, wofür es experimentelle Hinweise gibt^[6]. Im Gegensatz zu [HRu₃(CO)₁₁]⁻ liefert der vierkernige Neutralcluster [Rh₄(CO)₁₂] bei der Hydroformylierung von 1-Hexen hohe katalytische Umsätze (84000 Cyclen), die Selektivität ist aber ungünstig (*n/i* 54:46)^[7]; dementsprechend wurden kürzlich Hinweise auf einen katalytischen Weg über einkernige Rhodiumkomplexfragmente gefunden.^[8] Der von Stanley et al. beschriebene Katalysator **1r** ist der bisher einzige Mehrkernkomplex, der beim Vergleich mit den industriell eingesetzten Hydroformylierungskatalysatoren günstig abschneidet.

Die Kombination hoher katalytischer Aktivität und hoher Regioselektivität ergibt sich aus dem Zusammenwirken der beiden Rhodiumzentren von **1r** im Verlauf des Hydroformylier-

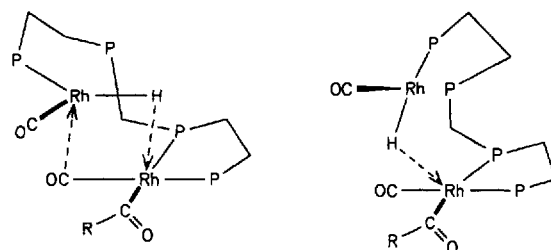


Schema 2. Vorschlag für den Katalysezyklus der Hydroformylierung von Olefinen mit **1r** als Katalysatorvorstufe.

rungezyklus (Schema 2): Unter Synthesegasdruck geht das als Katalysatorvorstufe eingesetzte Komplex-Kation **1r** in den als aktive Spezies angesehenen Neutralkomplex **2r** über; dabei werden Norbornadien und Protonen freigesetzt. Die koordinativ ungesättigte Spezies **2r** (beide Rh-Atome haben 16 Valenzelektronen) reagiert unter Anlagerung eines Olefins zu **3r**, und durch Insertion des Olefinliganden in die Rh-H-Bindung entsteht **4r**. Durch Aufnahme von CO wird der Alkylkomplex **4r** in den entsprechenden Acylkomplex **5r** übergeführt. In dem vermutlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt lagert sich **5r** in **6r** um, in dem ein Hydrido- und ein Carbonylligand semiverbrückend zwischen beiden Rhodiumatomen angeordnet sind. Unter Eliminierung des Aldehyds bildet sich der doppelt carbonylverbrückte Komplex **7r**, der mit Wasserstoff unter Freisetzung von Kohlenmonoxid in die aktive Spezies **2r** zurückgeführt wird, wodurch sich der Zyklus schließt.

Schlüsselschritt des von Stanley et al. vorgeschlagenen Katalysezyklus ist die Übertragung des Hydridoliganden von einem

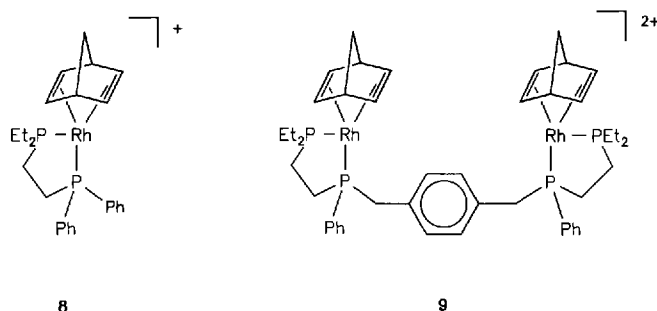
Rhodiumatom auf das andere im zweikernigen Komplex **6r**, worin das Zusammenspiel der beiden Metallzentren gipfelt („cooperativity“) (Schema 3). Wichtigster Hinweis auf diese Annahme ist die Beobachtung, daß, wenn man den zu **2r** diastereomeren Zweikernkomplex **2m** (Mesoform) als Katalysatorvorläufer einsetzt, sowohl die Aktivität als auch die Selektivität



Schema 3. Intramolekularer Hydridtransfer in den Komplexen **6r** (links) und **6m** (rechts). Die Komplexe sind ohne den Aldehydliganden gezeichnet.

drastisch abfällt. In der Mesoform kann sich bei der Hydridübertragung nur eine einfach verbrückte Spezies **6m** bilden, weil die terminale CO-Gruppe am acyltragenden Rh-Atom ungünstig orientiert ist. Es ist anzunehmen, daß die Wechselwirkung der Rh-Zentren über die Carbonylbrücke in **6r** den intramolekularen Hydridtransfer begünstigt. Diese Annahme wurde durch SYBYL-Molekülmodell-Untersuchungen (molecular dynamics minimizations) bestätigt.

In einer virtuos angelegten systematischen Untersuchung haben Stanley et al. versucht, die Hypothese des intramolekularen Hydridtransfers in dem zweikernigen Hydroformylierungskatalysator zu erhärten: Dazu wurden der zu **1r** analoge einkernige Komplex **8** (Halbkomplex) als auch der zu **1r** analoge zweikernige Komplex **9** (Spacerkomplex) sowie weitere ähnliche Komplexe synthetisiert; alle diese Modellkomplexe katalysieren die Hydroformylierung entweder nicht oder nur mit sehr geringer Aktivität und Selektivität. Die Komplexe **8** und **9** haben zwar in bezug auf **1r** vergleichbare elektronische und sterische Gegebenheiten; aber weder im einkernigen Komplex **8** noch im zweikernigen Komplex **9**, in dem die beiden Rh-Atome durch den Phenylenspacer auf großer Distanz gehalten werden, ist ein intramolekularer Hydridtransfer möglich, was den Unterschied in den katalytischen Eigenschaften im Vergleich zu **1r** erklärt. Das Schlußglied in der Argumentationskette von Stanley et al. bildet schließlich die Isolierung und Charakterisierung des im Katalysezyklus postulierten Zweikernkomplexes **7r** aus der Umsetzung von **1r** mit CO und H₂, was auf ein empfindliches Gleichgewicht zwischen **2r** und **7r** schließen läßt.



Die Ergebnisse von Stanley et al. lassen einen Durchbruch bei der Entwicklung maßgeschneiderter Homogenkatalysatoren erwarten: Es scheint nun machbar, zwei oder mehrere kooperierende Metallzentren mit Hilfe einer geeigneten Ligandenmatrix in der für einen bestimmten katalytischen Vorgang notwendigen Geometrie zu fixieren, um Selektivität und Aktivität der Katalyse gezielt zu steuern.

- [1] S. A. Laneman, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5585.
- [2] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784.
- [3] K. Weissmermel, H.-J. Arpe, *Chimie organique industrielle*, 1. Aufl., Masson, Paris, **1981**, S. 113; *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 120.
- [4] B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 43; E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 959; *Science* **1977**, *196*, 839.
- [5] G. Süss-Fink, G. F. Schmidt, *J. Mol. Chem.* **1987**, *42*, 361.
- [6] G. Süss-Fink, G. Herrmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 735.
- [7] R. Lazzaroni, P. Pertici, S. Bertozzi, G. Fabrizi, *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 75.
- [8] C. Fyhr, M. Garland, *Organometallics* **1993**, *12*, 1753.

Oxidationen von schwach aktivierten C-H-Bindungen

Oliver Reiser *

Die selektive Oxidation von Alkanen ist immer noch eine große Herausforderung in der organischen Synthese. Die Entwicklung von ergiebigen Verfahren ist für die Veredlung von Kohlenwasserstoffen von großer technischer Bedeutung. In der Natur können solche Reaktionen von einer Reihe von Enzymen effektiv durchgeführt werden. Die größte Aufmerksamkeit haben die auf Cytochrom P-450 basierenden Systeme erhalten, die beispielsweise in der menschlichen Leber zur Entgiftung von lipidlöslichen Verbindungen dienen^[1].

Das grundsätzliche Problem für die Funktionalisierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen liegt darin, daß deren Bausteine, Kohlenstoff und Wasserstoff, keine freien Elektronenpaare und die Moleküle keine energetisch leicht erreichbaren Orbitale haben. Daher sind, beispielsweise für die Oxidation von Alkanen, normalerweise sehr reaktive Reagentien und/oder drasti-

sche Reaktionsbedingungen nötig. Fast immer sind jedoch dann die Primärprodukte reaktiver als die Ausgangsverbindungen, so daß unerwünschte Folgereaktionen eintreten können.

Weitere Schwierigkeiten tauchen auf, wenn das zu oxidierende Molekül unterschiedliche Arten von C-H-Bindungen enthält. Da tertiäre Radikale und Carbenium-Ionen eine höhere Bildungstendenz haben und auch stabiler sind als deren sekundären und primären Analoga, zeigen Verfahren, die über solche Zwischenstufen verlaufen, meist die Selektivität tertiäres > sekundäres > primäres C-Atom. Aus sterischen Gründen kann jedoch der Angriff von sperrigen Reagentien an primären C-Atomen bevorzugt sein; die besten hierfür bekannten Beispiele sind die oxidativen Additionen von Übergangsmetallkomplexen.

Metallvermittelte Oxyfunktionalisierungen von organischen Verbindungen, insbesondere von Olefinen, gewinnen stetig an Bedeutung^[2]. Metallkatalysatoren, die elementaren Sauerstoff aktivieren und als selektives Oxidationsmittel nutzbar machen, gelten daher als besonders lohnendes Forschungsziel. Inspiriert

[*] Dr. O. Reiser

Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-9475