

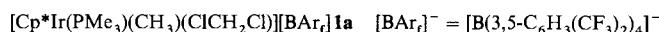
Kationische Iridium(III)-Komplexe: auf dem Weg zu einer synthetisch verwertbaren C-H-Aktivierung

John C. W. Lohrenz* und Heiko Jacobsen*

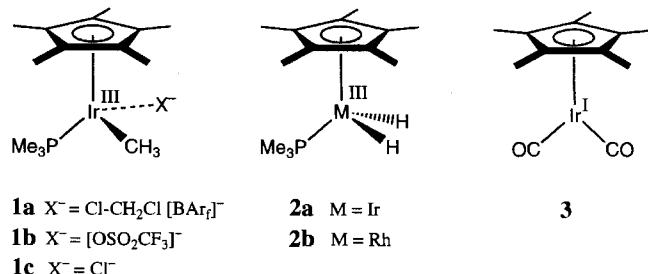
Ein nach wie vor nicht vollständig gelöstes Problem der modernen Chemie ist die Funktionalisierung von unreaktiven Verbindungen. Eine zentrale Rolle kommt hierbei der Aktivierung von C-H-Bindungen in Kohlenwasserstoffen durch Übergangsmetallkomplexe zu^[1]. Die Bedeutung, die man dieser Frage zuschreibt, wird daran erkenntlich, daß die selektive C-H-Aktivierung als „Heiliger Gral der Chemie“ bezeichnet^[1, 2] und jüngst eine Ausgabe des *Journal of Organometallic Chemistry*^[3] diesem Thema gewidmet war.

Trotz ihrer geringen Reaktivität sind C-H-Bindungen nicht gänzlich inert, und seit einiger Zeit sind Umsetzungen mit ausgewählten Übergangsmetallkomplexen bekannt, in denen Alkane erfolgreich gespalten werden konnten. Wünschenswert wäre es, auf diesem Weg die in großen Mengen in Erdöl und Erdgas vorkommenden Verbindungen katalytisch in „wertvollere“ Produkte umwandeln zu können.

Sicherlich ein Meilenstein auf dem Weg zur effizienten C-H-Aktivierung ist eine aktuelle Arbeit von Arndtsen und Bergman^[4], in der eine ungewöhnlich milde und selektive Spaltung von C-H-Bindungen in Alkanen und Arenen durch den Iridiumkomplex **1a** beschrieben wird. Wir möchten hier die Gelegenheit ergreifen und anhand dieser Arbeit jüngste Erfolge in der C-H-Aktivierung mit Komplexen später Übergangsmetalle^[5] zusammenfassen.



Seit den frühen Arbeiten der Gruppen von Graham^[6], Jones^[7] und Bergman^[8] sind deutliche Fortschritte beim Design der Metallkomplexe gemacht worden. Allen Gruppen gemeinsam ist der Einsatz von elektronisch ungesättigten Komplexen später Übergangsmetalle mit freien Koordinationsstellen. Die ersten positiven Ergebnisse hatten 1982 Janowicz und Bergman mit dem Iridiumkomplex **2a** erzielt^[8], wobei vornehmlich aromatische C-H-Bindungen aktiviert wurden. Der analoge Rhodiumkomplex **2b** wurde 1984 von Jones und Feher für die



oxidative Addition an C-H-Bindungen eingesetzt^[7]. Eine Aktivierung von Methan gelang erstmals Graham und Mitarbeitern, die 1983 den Iridiumkomplex **3** verwendeten^[6]. So vielversprechend diese Ergebnisse auch waren, einige entscheidende Nachteile wurden bei allen Systemen offensichtlich. Zum einen müssen die Katalysatoren entweder photochemisch oder thermisch aktiviert werden, zum anderen sind die vorgestellten Komplexe recht unselektiv in bezug auf die zu aktivierende C-H-Bindung. Schließlich können diese Komplexe bis heute nur in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden; sie lassen sich noch nicht zufriedenstellend in einen Katalysecyclus einbauen.

Bei der Photolyse der Verbindungen **2a**, **b** und **3** wird H_2 bzw. ein Äquivalent CO abgespalten, und es entstehen die 16-Elektronen-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{PMe}_3)]$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})]$, welche allerdings noch nicht direkt beobachtet werden konnten (Schema 1). Im nächsten Schritt addiert der Kohlenwasserstoff oxidativ an das Metallzentrum. Im frühen Stadium dieses Prozesses koordiniert vermutlich die C-H-Bindung über eine agostische Wechselwirkung an das Metall^[9]. Das Produkt der Addition kann mit Bromoform aufgearbeitet werden, wobei man das der eingesetzten Verbindung entsprechende Bromalkan erhält.

Ab-initio-MP2-Rechnungen^[10] zur Reaktion des 16-Elektronen-Modellsystems $[\text{CpRh}(\text{CO})]$ mit Methan lieferten in der Tat eine Stabilisierung des agostischen Intermediats von $-14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, was sich gut mit den experimentellen Ergebnissen von Wasserman et al. deckt^[9]. Weiterhin wurde eine moderate Aktivierungsbarriere für die oxidative Addition von $4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhalten. Die Reaktionsenthalpie schließlich errechnete sich zu $-30.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies zeigt sehr schön, wie eine Aktivierung von Kohlenwasserstoffen durch die zuvor angenommenen 16-Elektronen-Intermediate gelingt.

Durch den Übergang zum elektronenarmen Ir^{III} -Komplex **1b** gelangte man zu einer neuen Klasse von extrem reaktiven Ver-

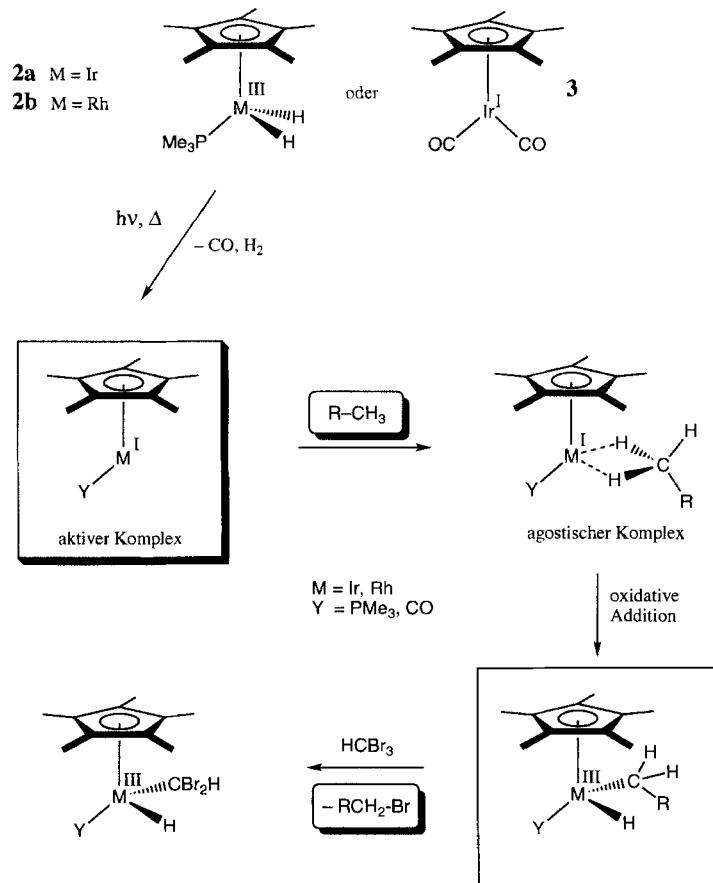
* Dr. J. C. W. Lohrenz

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/361-9895

E-mail: lohrenz@oci.unizh.ch

Dr. H. Jacobsen

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)
E-mail: jacobsen@aci.unizh.ch

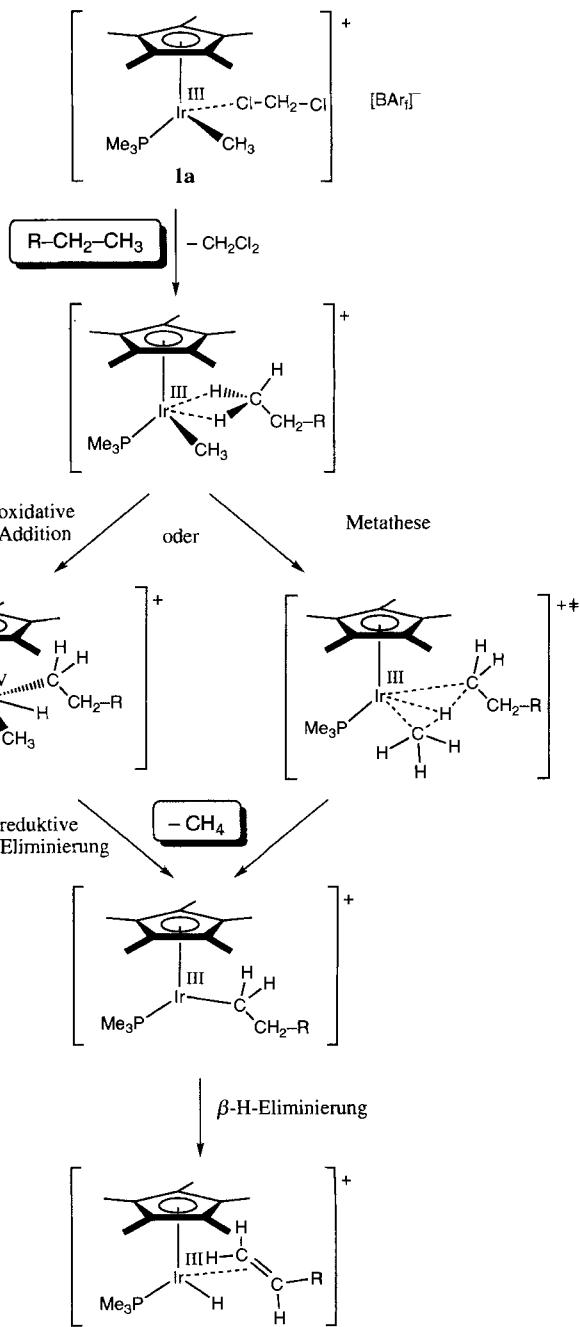


Schema 1. Mechanismus der C-H-Aktivierung durch die Komplexe **2** und **3**.

bindungen^[11], die C-H-Bindungen ohne vorherige photochemische Aktivierung zu spalten vermögen. Die entscheidende Rolle des Gegenions in den Komplexen **1** wird deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß **1c** mit dem stark koordinierenden Chloridion bis 100 °C selbst mit Benzol nicht reagiert, während sich dieses an den Triflatkomplex **1b** bereits bei 25 °C quantitativ addiert. Diese Beobachtungen legen nahe, daß die aktive Spezies das durch Dissoziation des Gegenions gebildete freie Kation ist.

Bei der Reaktion von **1a, b** mit Kohlenwasserstoffen wird Methan freigesetzt. Dies deutet auf die Möglichkeit einer Reaktion über einen σ -Metathese-Mechanismus hin, wie er auch von Komplexen früher Übergangsmetalle bekannt ist (Schema 2, rechter Ast). Eine solche Interpretation wird dadurch gestützt, daß die größere Elektrophilie von **1a, b** (eigentlich dem entsprechenden Kation) dessen Chemie vergleichbar zu der von frühen Übergangsmetallen macht^[11]. Eine Reaktion über eine oxidative Addition mit sich anschließender reduktiver Eliminierung (Schema 2, linker Ast) kann allerdings nicht ganz ausgeschlossen werden.

Die Bemühungen, das kationische Intermediat zu fassen, führten zum sehr aktiven Komplex **1a**, in dem das Triflat-Ion durch das nicht koordinierende $[BAr_f]^-$ -Ion ersetzt wurde^[4]. Wie eine Röntgenstrukturanalyse ergab, wird die freie Koordinationsstelle des 16-Elektronen-Intermediats in **1a** durch ein schwach koordinierendes Dichlormethanmolekül belegt (Abb. 1). Das Gegenion $[BAr_f]^-$ und ein zweites Molekül Di-



Schema 2. Postulierter Mechanismus der C-H-Aktivierung durch den Komplex **1a**.

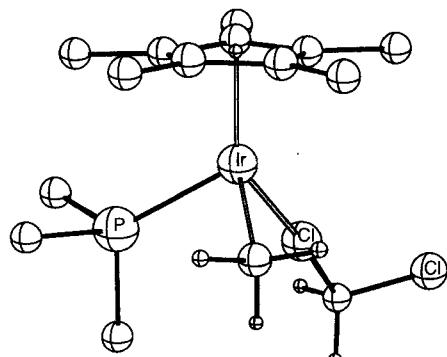
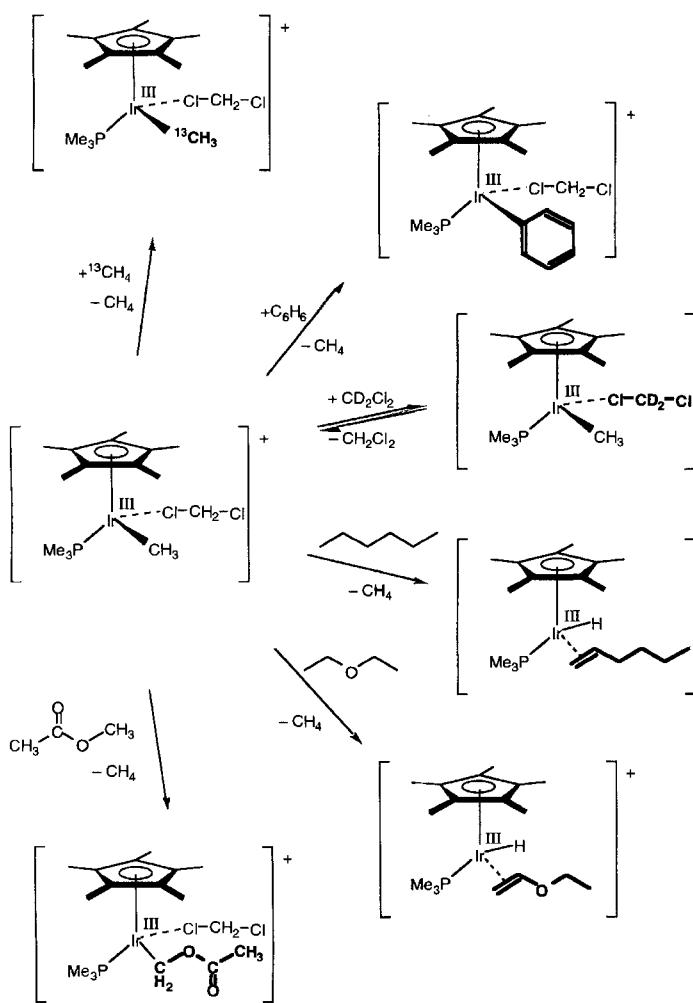


Abb. 1. Struktur von **1a** · CH₂Cl₂ im Kristall [4]. Das Boratgegenion und das zweite Molekül Dichlormethan weisen keine Kontakte zum Kation auf und sind deshalb nicht dargestellt.

chlormethan weisen keine Kontakte zum Kation auf. Im Kristall liegt somit das dissozierte Ionenpaar vor.

1a reagiert mit Benzol bereits bei -30°C und aktiviert Methan bei 10°C . Wie Arndtsen und Bergman vermuten, beruht die extrem hohe Aktivität auf der schwachen Bindung zwischen dem Dichlormethanmolekül und dem Metallzentrum, was $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch einen schnellen Austausch mit CD_2Cl_2 bei -90°C nachgewiesen werden konnte.



Schema 3. Reaktionen des Kations in **1a**.

Ausgewählte Reaktionen des Kations in **1a** sind in Schema 3 dargestellt. Es reagiert besser mit primären als mit sekundären C-H-Bindungen und ergibt in Gegenwart von β -Wasserstoffatomen letztendlich Olefinkomplexe. Hierbei schließt sich wahrscheinlich an den anfänglichen C-H-Aktivierungsschritt eine β -Eliminierung an (Schema 2). Daß **1a** darüber hinaus sehr selektiv ist, verdeutlicht die Umsetzung mit Essigsäuremethylester, in der lediglich die *O*-Methylgruppe reagiert. Dies ist um so bemerkenswerter, als hier eine Methylgruppe in Gegenwart der deutlich acideren Protonen der Acetylgruppe aktiviert wird. Der Komplex **1a** toleriert sogar funktionelle Gruppen und ermöglicht so die gezielte Spaltung von C-H-Bindungen auch in „komplexen“ Molekülen. Beispielsweise reagiert Diethylether, der gegen **1b** noch inert ist, mit **1a** glatt zum entsprechenden Vinyletherkomplex.

Die im letzten Abschnitt geschilderten Beobachtungen zeigen, daß die anfänglich beschriebenen Probleme der Aktivität und Selektivität mit dem Komplex **1a** bereits recht gut kontrolliert werden. Die von Arndtsen und Bergman erarbeitete Methode verlangt allerdings den Komplex immer noch in stöchiometrischer Menge. Die Entwicklung eines katalytischen Prozesses erfordert zusätzlich die simultane Aktivierung eines Oxidationsmittels wie Sauerstoff. Für die Zukunft dürfen wir gespannt sein, ob und wie das nach wie vor ungelöste Problem der *katalytischen* C-H-Aktivierung bewältigt wird.

Stichworte: C-H-Aktivierung · Iridiumverbindungen · Rhodiumverbindungen

- [1] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
- [2] A. J. Bard, G. M. Whitesides, R. N. Zare, F. W. McLafferty, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 92.
- [3] Alle Publikationen in *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 1–152.
- [4] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970–1973.
- [5] C-H-Aktivierungen sind auch mit Komplexen der frühen Übergangsmetalle [I. P. Rothwell in *Selektive Hydrocarbon Activation, Principles and Progress* (Hrsg.: J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, 1990, S. 43–78] sowie mit denen der seltenen Erden bekannt [P. L. Watson, *ibid.* S. 79–112].
- [6] J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7190–7191.
- [7] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650.
- [8] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352–354.
- [9] E. P. Wasserman, C. B. Moore, R. G. Bergman, *Science* **1993**, *255*, 315–318.
- [10] J. Song, M. B. Hall, *Organometallics* **1993**, *12*, 3118–3126.
- [11] P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462–10463.