

Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127535 bis CCDC-127538 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[4] D. Landini, H. Molinari, M. Penso, A. Rampoldi, *Synthesis* **1988**, 953.

[5] D. Albanese, D. Landini, M. Penso, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8865.

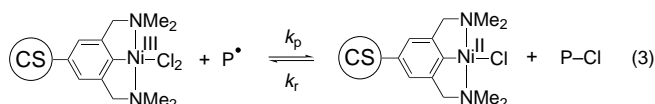
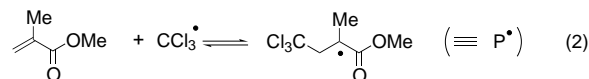
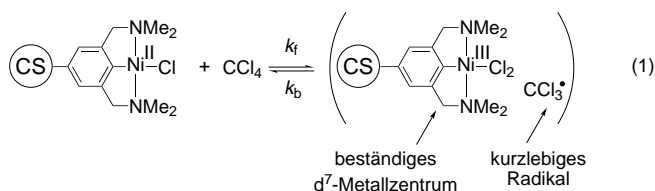
[6] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programme zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.

Der „dendritische Effekt“ in der homogenen Katalyse mit Arylnickel(II)-Katalysatoren auf Carbosilanträgern: Naheinflüsse des aktiven Zentrums bei Atomtransfer-Radikaladditionen**

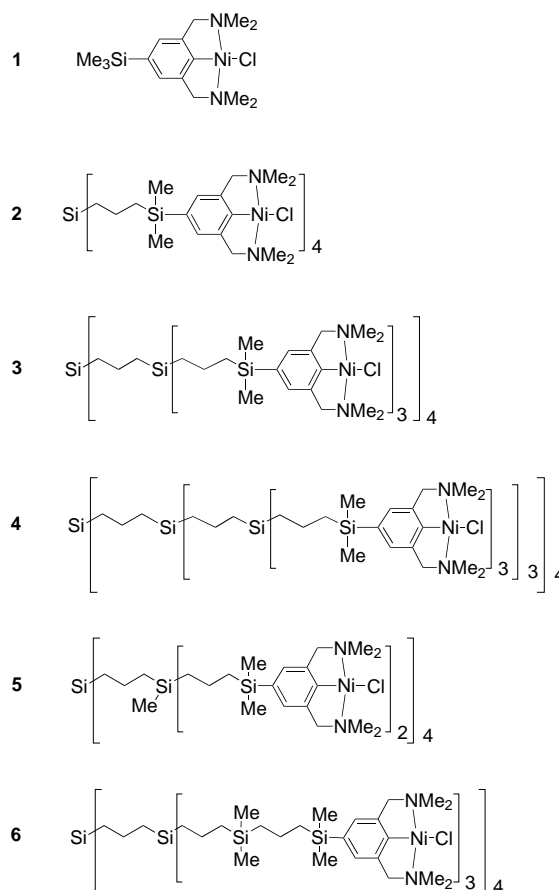
Arjan W. Kleij, Robert A. Gossage,
Johann T. B. H. Jastrzebski, Jaap Boersma und
Gerard van Koten*

Eine viel versprechende Anwendung von (metallo)dendritischen Makromolekülen^[1] ist ihr Einsatz in der homogenen Katalyse.^[2] Sie weisen eine gut definierte Molekülarchitektur auf und können wegen ihrer Größe leicht aus Reaktionsgemischen wiedergewonnen werden; sie vereinen somit die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse. Wir haben solche viele Metallzentren enthaltenden katalytischen Materialien erhalten,^[2a, 3, 4] indem wir potentiell N,C,N-chelatierende Aryldiaminliganden $[\text{C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_2\text{-2,6}]^-$ (im Folgenden NCN abgekürzt)^[5] mit verschiedensten Übergangsmetallen metalliert und an der Außenseite von Carbosilan-Dendrimern angebracht haben. Die nickelhaltigen Katalysatoren sind in Atomtransfer-Radikaladditionen (ATRA)^[6] aktiv, z. B. der Kharasch-Addition.^[7] Bei unserem ursprünglichen Konzept^[2a] waren die katalytischen d⁸- $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NCN})]$ -Stellen durch langkettige Carbamat-Linker an die Carbosilanträger (CS-Träger) gebunden, und jedes Ni-Zentrum fungierte als Einzentren-Katalysator (Schema 1).^[8]

Um die Einflüsse der Art des Linkers und seiner Länge auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, haben wir die Nickel(NCN)-Komplexe direkt an die Siliciumatome des CS-Trägers gebunden und die Struktur des Trägers variiert (Schema 2). Wir stellen hier den ersten direkten Beweis für



Schema 1. Vorgeschlagene Schlüssel(zwischen)schritte in der Kharasch-Addition, die durch $[\text{NiCl}(\text{NCN})]$ -Komplexe katalysiert wird. k_f = Hinreaktion, k_b = Rückreaktion, k_p = Hinreaktion zur Produktbildung, k_r = Rückreaktion zur „Wiederherstellung des Radikals“.



Schema 2. Strukturen der einkernigen Referenzverbindung **1** und der verschiedenen Generationen der katalytisch aktiven, nickelhaltigen Carbosilan-Dendrimere **2–6**.

[*] Prof. G. van Koten, A. W. Kleij, Dr. R. A. Gossage,
Dr. J. T. B. H. Jastrzebski, Dr. J. Boersma
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis
Utrecht University
Padualaan 8, 3584 CH Utrecht (Niederlande)
Fax: (+31)30-2523615
E-mail: g.vankoten@chem.uu.nl

[**] Diese Arbeit wurde vom Rat für Chemische Wissenschaften (CW) der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO) unterstützt (Stipendium für A.W.K.). Wir danken Cees Versluijs und Anca van der Kerk für spektrometrische Untersuchungen sowie Dr. Martin Lutz und Dr. Anthony L. Spek für die kristallographischen Untersuchungen.

die Existenz eines „dendritischen Effekts“ in der Redoxkatalyse^[9] mit Metallkatalysatoren auf CS-Trägern vor.

Die Nickeldendrimere^[10] (Schema 2) wurden durch Polythiierung der CS-Ligandenverbindung und anschließende Transmetallierung mit $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ hergestellt. Man erhielt

so die orangefarbenen, oxidationsempfindlichen Nickelderivate **1–6** (mit Molekulargewichten bis ca. 15 kD) in mäßigen bis guten Ausbeuten (32–86%). Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass nicht alle NCN-Gruppen metalliert werden.^[11]

Wir haben die Verbindungen **1–4** als Katalysatoren für die Kharasch-Addition von CCl_4 an Methylmethacrylat (MMA) unter Standardbedingungen eingesetzt (siehe Tabelle 1 und

Tabelle 1. Katalytische und kinetische Daten für **1** und die dendritischen CS-Nickel(II)-Katalysatoren **2–6** in der Kharasch-Addition von CCl_4 an MMA.^[a]

Verbindung	t [h]	Umsatz ^[b] [%]	TOF ^[c]	TTN (pro Ni)
1	0.25	15	163	277 ^[d]
	2	91		
G0-Ni ₄ 2	0.25	9	98	272 ^[d]
	2	79		
G1-Ni ₁₂ 3	0.25	3	39	56 ^[d]
	2	17		
G2-Ni ₃₆ 4	0.25	0.2	2	9 ^[d]
	2	1.0		
G1'-Ni ₈ 5	0.25	5	47	253 ^[e]
	2	27		
G1''-Ni ₁₂ 6	0.25	8	85	257 ^[e]
	2	54		

[a] In allen katalytischen Durchläufen wurde die Nickelkonzentration konstant gehalten. [b] Die Selektivität der Bildung des 1:1-Addukts von MMA und CCl_4 ist > 99%. Der Umsatz wurde aus der Bildung des 1:1-Additionsprodukts berechnet, die durch GC-Analyse unter Verwendung von Dodecan als internem Standard bestimmt wurde. [c] Pro Ni-Zentrum und pro h; während der ersten 15 min. [d] Nach 4 h. [e] Nach ca. 22 h.

Experimentelles). Die Daten lassen eine auffallende Abnahme der katalytischen Aktivität bei zunehmender Generationenzahl erkennen (Abbildung 1). Während der katalytischen Durchläufe mit G1-Ni₁₂ **3** und G2-Ni₃₆ **4** bildeten sich violette bis braune Niederschläge, die nicht mehr katalytisch aktiv waren.^[12] Wir nehmen an, dass in diesen Niederschlägen die Ni^{II}-Zentren (teilweise) irreversibel zu Ni^{III}-Zentren oxidiert sind ([Ni^{III}X₂(NCN)]-Komplexe sind violett bis braun und viel weniger löslich als die analogen Ni^{II}-Derivate). Die Bildung dieser Niederschläge zeigt, dass die Rückreaktion des Ni^{III}-Zentrums mit dem Produktradikal P[•] (Gleichung (3) in Schema 1) oder mit dem Ausgangsradikal $\cdot\text{CCl}_3$ (Gleichung (1) in Schema 1) mit der Zeit weniger effizient wird. Dieser hemmende Effekt konnte durch die Behandlung der Modellverbindung **1** mit CCl_4 in Abwesenheit von MMA und (Co-)Solvens nachgeahmt werden. Hierbei wird eine paramagnetische, braune Verbindung gebildet, die durch eine Kristallstrukturanalyse als [Ni^{III}Cl₂[C₆H₂-2,6-(CH₂NMe₂)₂-4-SiMe₃]] identifiziert wurde.^[13] Das einzige organische Produkt dieser Reaktion war C_2Cl_6 , das wahrscheinlich durch die Kupplung zweier CCl_3 -Radikale gebildet wurde. Für jedes C_2Cl_6 -Molekül, das auf diese Weise entsteht, bleiben zwei Äquivalente Ni^{III}-Zentren zurück, die in diesem Fall nicht mehr zu Ni^{II} reduziert werden können.

MM2-Kraftfeldrechnungen ergaben, dass die Nickelzentren in **3** viel näher zusammenliegen (kürzeste Abstände ca. 8–11 Å) als in **2** (durchschnittlicher Abstand ca. 19 Å). Sicherlich wird der Ni-Ni-Abstand im [G2]-Dendrimer **4** sogar noch kleiner sein.^[14] Dies legt nahe, dass die bei **3** und **4**

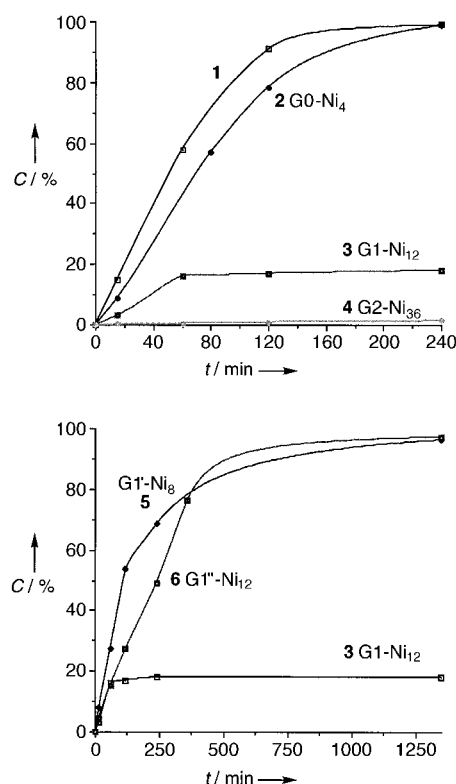


Abbildung 1. Katalytische Aktivität der Nickelverbindungen **1–6** in der Kharasch-Addition von CCl_4 an MMA. C = Umsatz.

beobachtete Desaktivierung des Katalysators durch Naheinflüsse verursacht wird, bei denen Ni^{III}-Zentren eher mit benachbarten Ni^{II}-Zentren wechselwirken (unter Bildung gemischtvalenter Komplexe) als mit kurzlebigen Radikalen aus der Lösung. Ein verwandter „dendritischer Effekt“ wurde kürzlich von Enomoto und Aida beschrieben.^[15]

Um diese Hypothese zu testen, wurden zwei weitere [G1]-Dendrimere synthetisiert: eine G1'-Ni₈-Spezies, die weniger Verzweigungen als **3** enthält (**5**, Schema 2) und eine Spezies mit einer zusätzlichen $(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2$ -Kette, G1''-Ni₁₂ (**6**). In beiden Dendrimern ist die CS-Oberfläche weniger „überfüllt“, und der Naheinfluss zwischen den Ni^{II}-Zentren sollte kleiner sein. Als **5** und **6** unter denselben Standardbedingungen wie zuvor **1–4** (siehe Tabelle 1) getestet wurden, zeigten beide Katalysatoren in der Tat eine auffällige Rückkehr der Aktivität pro Metallatom. Tatsächlich waren die Gesamtdurchsatzzahlen (total turnover numbers, TTN) pro Nickelzentrum vergleichbar mit denen von **1** und **2** (Abbildung 1). Diese Ergebnisse stützen die Annahme, dass die Effektivität der Reaktion zwischen dem Ni^{III}-Zentrum und dem Produktradikal P[•] in der Reihenfolge **2** (G0) > **3** (G1) > **4** (G2) durch die zunehmende Nähe der Ni-Zentren abnimmt. Möglicherweise findet bei **3** und **4** ein konkurrierender Innersphären-Elektronentransfer entlang des CS-Trägers zwischen benachbarten Ni^{II}- und Ni^{III}-Zentren statt (Abbildung 2). Fabbri et al. berichteten über eine verwandte redoxgetriebene, intramolekulare Anionenverschiebung zwischen einem Nickel- und einem Kupferzentrum.^[16] In Verbindungen mit hoher Nickeldichte würde dies zur Bildung von gemischtvalenten Ni-Zentren führen, die eine niedrigere

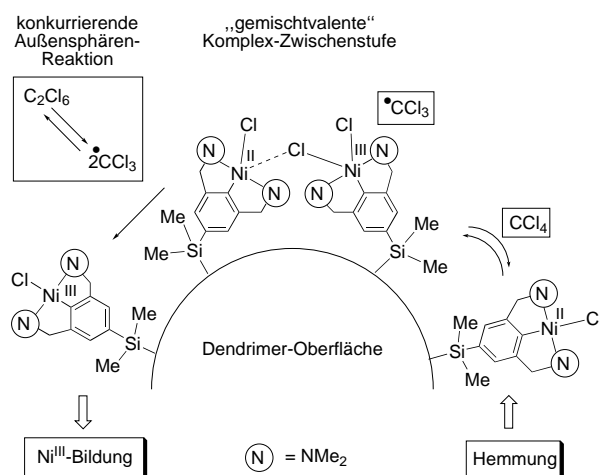


Abbildung 2. Schematische Darstellung des Desaktivierungsprozesses auf der CS-Oberfläche der Dendrimere **3** und **4**.

katalytische Aktivität als solche haben, die ausschließlich Ni^{II} -Zentren enthalten.

Wir haben hiermit gezeigt, dass die katalytische Aktivität der Nickel-Dendrimere **2–6** von der „Überfüllung der Oberfläche“ stark beeinflusst wird und der Carbosilanträger somit eine entscheidende Rolle bei der Zugänglichkeit der aktiven Zentren spielt. Die Abnahme der katalytischen Aktivität, die man bei **3** und **4** beobachtet, wird der Bildung eines gemischtvalenten $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ -Komplexes an der Außenseite des Dendrimers zugeschrieben, die mit der Reaktion mit Substratradikalen konkurriert. Diese Ergebnisse stützen frühere Arbeiten über die Zugänglichkeit von Metallzentren als Schlüssel für die Reaktivität von Metallodendrimern.^[15]

Experimentelles

Standard-Katalysesystem: Vor der Verwendung wurde ein Gemisch aus MMA (28 mmol), CCl_4 (104 mmol) und Dodecan (interner Standard, 8,9 mmol) durch Einfrier-/Abpump-/Auftau-Zyklen gründlich entgast. Dann wurde der Katalysator (ca. 9.1×10^{-5} Mol) in CH_2Cl_2 (ca. 10 mL) bei Raumtemperatur unter Inertgas zugegeben. Die Reaktion wurde durch die Entnahme von GC-Proben in regelmäßigen Zeitabständen verfolgt.

Eingegangen am 20. Juli 1999 [Z13757]

- [1] Übersichtsartikel über dendritische Moleküle: a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules – Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; b) „Dendrimers“: N. Feuerbacher, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 1–18; c) M. A. Hearshaw, J. R. Moss, *Chem. Commun.* **1999**, 1–8.
- [2] Siehe z. B.: a) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. De Wilde, P. W. M. N. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659; b) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526–1529.
- [3] A. W. Kleij, H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1999**, *18*, 268–276.
- [4] A. W. Kleij, H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1999**, *18*, 277–285; b) R. A. Gossage, J. T. B. H. Jastrzebski, J. van Ameijde, S. J. E. Mulders, A. J. Brouwer, R. M. J. Liskamp, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1461–1464.

- [5] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681, zit. Lit.; b) M. P. H. Rietveld, D. M. Grove, G. van Koten, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751.
- [6] Die nickelhaltigen Systeme sind auch aktiv in der kontrollierten Radikalpolymerisation (ATRP). Siehe: a) T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, *272*, 866–868; b) C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576–8582; c) „Controlled Radical Polymerization“: K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* **1998**, 685.
- [7] L. A. van de Kuil, H. Luitjes, D. M. Grove, J. W. Zwikker, J. G. M. van de Linden, A. M. Roelofsen, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 468–477.
- [8] a) L. A. van de Kuil, D. M. Grove, R. A. Gossage, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 4985–4994; b) R. A. Gossage, L. A. van de Kuil, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 423–431, zit. Lit.
- [9] C. Valério, J. L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2588–2589.
- [10] Ähnliche Strategien wurden für die Synthese verwandter, mehrere Platinzentren enthaltender Systeme eingesetzt.^[3] Sowohl die Nickelendrimere **2–6** als auch ihre Ligandenvorstufen wurden durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), Massenspektrometrie (FAB, MALDI-TOF) und Elementaranalyse charakterisiert. Die vollständigen experimentellen Daten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [11] Die Bestimmung der Nickelaufnahme lieferte Werte von 80 bis 89 %. Diese unvollständige Nickelaufnahme (abgeschätzt durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie) kann man der partiellen Hydrolyse der C-Li-Bindungen während der Aufarbeitung zuschreiben. Dieser Aspekt behindert jedoch nicht den Gebrauch dieser Metallodendrimere in katalytischen Anwendungen. Weitere Einzelheiten werden in einer ausführlichen Zuschrift beschrieben werden.
- [12] Die katalytische Desaktivierung von Polymermaterialien mit einer hohen Beladung mit $[\text{NiX}(\text{NCN})]$ -Komplexen wurde ebenfalls beobachtet. Siehe: L. A. van de Kuil, D. M. Grove, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1675–1683.
- [13] Die Kristallstrukturbestimmung von **7** wird in einer ausführlichen Zuschrift beschrieben werden. Die strukturellen Parameter von **7** sind vergleichbar mit verwandten $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{X}_2(\text{NCN})]$ -Spezies. Siehe zum Beispiel: D. M. Grove, G. van Koten, R. Zoet, N. W. Murall, A. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379–1380.
- [14] Es war uns nicht möglich, Molecular-Modeling-Rechnungen für das G2-Derivat **4** mit unserer Software (CACH, MM2) durchzuführen, weil das Molekül dafür zu groß war.
- [15] M. Enomoto, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 874–875.
- [16] L. Fabbri, F. Gatti, P. Pallavicini, E. Zambarrini, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 682–690.