

Auf dem Weg zu neuartigen Katalysatoren: Komplexe von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen vermitteln Reduktionen

Werner R. Thiel*

Stichwörter:

Aldehyde · Homogene Katalyse · Hydrosilylierungen · Oxo-Liganden · Rhenium

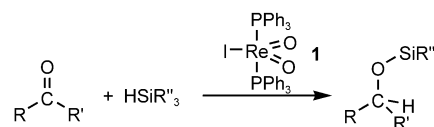
In den vergangenen 40 Jahren hat sich die homogene Katalyse mit Übergangsmetall-Komplexen zu einem wertvollen Werkzeug der Fein- und Großchemikaliensynthese entwickelt. Für eine sinnvolle Klassifizierung der Vielzahl bekannter, katalytisch aktiver Verbindungen würden die meisten Fachleute wohl die jeweils katalysierte Reaktion als vernünftiges Kriterium heranziehen. Wenn man so vorgeht und zunächst andere wichtige Punkte wie den Einfluss der Ligandensphäre außer Acht lässt, kommt man ohne Schwierigkeiten zu einer gedanklichen Skizze des Periodensystems, in der bestimmte Reaktionstypen bestimmten Elementgruppen zugeordnet sind.

Ohne Zweifel steht fest, dass die aktivsten Katalysatoren für Reduktionsreaktionen (Hydrierungen, Hydrosilylierungen, Hydroformylierungen und andere) elektronenreiche späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen als Zentren enthalten. Dementsprechend werden Oxidationsreaktionen im Wesentlichen von elektronenarmen Komplexverbindungen in hohen Oxidationsstufen katalysiert. Diese Feststellungen gelten nicht nur für die homogene sondern auch für die heterogene Katalyse. Sie werfen jedoch eine Frage auf: Ist dieses vereinfachte Bild,

das zweifellos seine didaktische Berechtigung hat, nicht verantwortlich dafür, dass wir uns selbst Grenzen bei der Suche nach neuen Katalysatoren oder katalytischen Reaktionen setzen?

Wenn man dieser Argumentation folgt, wird man feststellen, dass wirkliche Innovationen in der Katalyseforschung in den letzten 10–15 Jahren selten waren. Vielfältige Anstrengungen wurden auf die Verbesserung bekannter Systeme verwendet, was ohne Zweifel gerechtfertigt und in vielen Fällen erfolgreich war. Zu den wenigen wirklich neuen Entwicklungen zählen die Ruthenium-katalysierte Olefinmetathese („Grubbs-Katalysatoren“),^[1] die Olefinpolymerisation mit späten Übergangsmetallen^[2] und die Renaissance von N-heterocyclischen Carbenen als Liganden in der Katalyse.^[3] Je nach den eigenen Interessen kann man dieser Aufzählung weitere Beispiele hinzufügen.

Es ist deshalb sicher von besonderem Interesse, wenn über eine unerwartete katalytische Umsetzung berichtet wird. In einer Publikation und einem Patent beschrieben F. D. Toste und Mitarbeiter vor kurzem die Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen mit dem Rhenium(v)-Komplex $[\text{ReI}(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**1**) als Katalysator (Schema 1).^[4] Dies ist unseres Wissens nicht nur die erste Rhenium-katalysierte Hydrosilylierung, sondern auch das erste Beispiel für einen Hydrosilylierungskatalysator, dessen Zentrum in der Oxidationsstufe +v vorliegt und zwei terminale Oxo-Liganden trägt. Besonders diese letzten beiden Punkte sind bemerkenswert.



Schema 1. Rhenium-katalysierte Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen nach Toste et al.^[4]

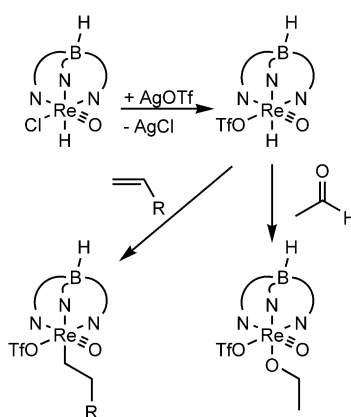
Stabile Rhenium-Hydrido-Komplexe kennt man schon lange.^[5] Die wohl bekannteste Verbindung ist das Nonahydridorhenat(vii), $[\text{ReH}_9]^{2-}$, das man durch Umsetzung von $[\text{ReO}_4]^-$ mit Natrium in Ethanol erhält.^[6] Außerdem gibt es eine Vielzahl Phosphan-stabilisierter Rhenium-Hydrido-Spezies, die durch Reaktion von Halogeno-Rhenium-Phosphan-Komplexen mit Hydridendonoren wie KH , LiAlH_4 , NaBH_4 oder $\text{Li-BEt}_3\text{H}$ zugänglich sind.^[7] Silane wurden aber bisher noch nicht als Hydridquelle verwendet. Einige der Rhenium-Hydrido-Spezies vermitteln Hydrierungen von C-C-Mehrfachbindungen und/oder C-H-Aktivierungen.^[8] Im Unterschied dazu reagiert $[\text{ReH}_7(\text{PPh}_2\text{Pr}_2)_2]$ mit Ethylen in Gegenwart verschiedener Platin-Katalysatoren zum Hydrido-Olefin-Komplex $[\text{ReH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{Pr}_2)_2]$, der bei einem Wasserstoffdruck von 1 atm nicht das Olefin hydriert, sondern den Pentahydrido-Komplex $[\text{ReH}_5(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{Pr}_2)_2]$ ergibt.^[9]

Toste und Mitarbeiter schlugen in ihrer mechanistischen Interpretation des Katalysezyklus der Rhenium-katalysierten Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen die Bildung eines Hydrido-Oxo-Rhenium(v)-Intermediats vor. Verwandte Verbindungen sind seit 1989 bekannt und wurden von den

[*] Prof. Dr. W. R. Thiel
Institut für Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62
09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49) 371-5311833
E-mail:
werner.thiel@chemie.tu-chemnitz.de

Gruppen um J. M. Mayer und A. Wojcicki eingehend untersucht. Sie sind über unterschiedliche Syntheserouten zugänglich: 1) Decarboxylierung von $[\text{ReO}(\text{HCO}_2)(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2]$,^[10] 2) spontane Umlagerung (Tautomerie) der Hydroxo-Komplexe $[\text{Re}(\text{OH})(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_3]$, die durch Deprotonierung der entsprechenden Aqua-Komplexe erhalten sind, zu Komplexen des Typs $[\text{ReO}(\text{H})(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2]$,^[11] 3) Reaktion von $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{OMe})_2]$ (Tp^* = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat) oder $[\text{TpReO}(\text{OEt})\text{Cl}]$ (Tp = Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat) mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ zu $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{H})_2]$ bzw. $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{H})\text{Cl}]$ ^[12] und 4) Umsetzung von $[\text{Re}(\text{H}_2)\text{H}_4\text{-Cyttp}]\text{SbF}_6$ zu Fluoro-Hydrido-Komplexen $[\text{ReO}(\text{F})(\text{H})\text{Cyttp}]\text{SbF}_6$ (Cyttp = $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2$) durch Erhitzen unter Rückfluss in Toluol/Aceton.^[13]

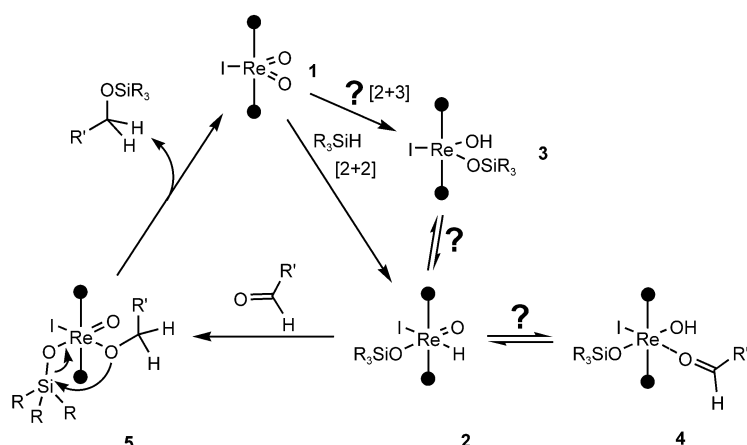
Hier soll nur auf die Synthese von $[\text{ReO}(\text{H})(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2]$ (Punkt 2) und die Reaktivität des Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat-Komplexes $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{H})\text{Cl}]$ (Punkt 3) näher eingegangen werden. Das milde Hydridübertragungsreagens Bu_3SnH bietet eine Alternative für die Synthese von $[\text{ReO}(\text{H})(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2]$. Dagegen führt die Umsetzung von $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2]$ mit den Silanen Et_3SiH oder Et_2SiH_2 nur zu geringen Ausbeuten.^[10] $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{H})\text{Cl}]$ kann durch Umsetzung mit AgOTf in den entsprechenden Triflat-Komplex $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{H})(\text{OTf})]$ überführt werden, in dessen Re-H-Bindung Acetaldehyd oder terminale Olefine



Schema 2. Insertion von Alkenen und Aldehyden in die Re-H-Bindung von $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{H})(\text{OTf})]$. Die Hydridotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat(Tp^*)-Liganden sind vereinfacht dargestellt.

inserieren können. Dabei entstehen $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{OEt})(\text{OTf})]$ bzw. $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{OTf})]$ (Schema 2).^[12]

Diese Reaktionen entsprechen der Insertion eines Aldehyds oder Ketons in die Re-H-Bindung des Rhenium(v)-Hydrido-Intermediats, das von Toste und Mitarbeitern bei der Addition von Silanen an den Rhenium-Komplex **1** beobachtet wurde. Bei der Reaktion von **1** mit Silanen in Abwesenheit eines geeigneten Substrats tritt im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 6.60$ ppm eine Resonanz für die Hydrido-Rhenium-Spezies **2** auf (Schema 3). Die Lage dieses Signals stimmt überein mit den ^1H -NMR-spektroskopischen Daten von $[\text{Tp}^*\text{ReO}(\text{H})\text{Cl}]$ ($\delta = 8.64$ ppm) und

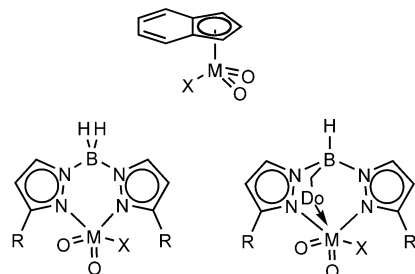


Schema 3. Mechanismus der Rhenium-katalysierten Hydrosilylierung von Aldehyden. Die Reaktion von **1** mit R_3SiH führt zu **2**, möglicherweise über **3** als Primäraddukt. Durch Koordination des Aldehyds und Insertion in die Re-H-Bindung entsteht **5**. Der Katalysezyklus schließt sich durch Freisetzung des Produkts und Rückbildung von **1**. ● = PPh_3 .

$[\text{ReO}(\text{H})(\text{Et}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Et})_2]$ ($\delta = 6.05$ ppm). Der OH-Ligand des tautomeren Rhenium(III)-Hydroxo-Komplexes $[\text{ReI}(\text{OH})(\text{OSiR}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ (**3**) sollte dagegen eine Resonanz bei höherem Feld zeigen ($[\text{Re}(\text{OH})(\text{Et}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Et})_3]$: $\delta = 2.53$ ppm). Zurzeit ist noch nicht bekannt, ob das Silan in einer [2+2]-Addition unter Bildung einer H-Re^V-OSi-Struktur (**2**) an eine der Re=O-Bindungen addiert, oder ob durch [2+3]-Addition an die O=Re=O-Einheit ein HO-Re^{III}-OSi-Primäraddukt (**3**) entsteht, das in der Folge rasch tautomerisieren sollte. Diese Frage wird vermutlich am besten mit quantenchemischen Rechnungen zu beantworten sein. Ein HO-Re^{III}-OSi-Intermediat könnte auch bei der Addition des Aldehyds oder Ketons eine Rolle spielen, da es das Substrat über eine freie Koordinationstelle binden könnte (**4**). Die abschließende Eliminierung des Produkts (**5**→**1**) verläuft langsam: Das Intermediat **5** konnte ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse von Toste und Mitarbeitern werden sicherlich Anlass zur Diskussion darüber geben, ob **1** ein vereinzelt Beispiel für einen Komplex mit Übergangsmetallzentrum in hoher Oxidationsstufe bleibt, der eine Reduktion katalysiert. Meiner Meinung nach werden weitere, verwandte Systeme bald folgen. Anhand der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von **1** kann man ohne Schwierigkeiten eine Reihe weiterer aussichtsreicher Kandidaten identifizieren: Diese Verbindungen müssen eine Koordinationszahl von fünf oder weniger aufweisen, die durch die Addition der Si-H-Einheit auf sechs erhöht wird (**1**→**2**). Das Metallzentrum sollte in einer stabilen hohen Oxidationsstufe vorliegen, eine Reduktion um zwei Einheiten durch milde Reduktionsmittel, namentlich Silane, sollte ausgeschlossen sein. Die Anwesenheit mindestens eines Oxo-Liganden wäre von Vorteil, da die Addition der Si-H-Einheit durch die Bildung einer stabilen Si-O-Bindung begünstigt wird. Es sollten aber auch M=S- und M=N-Motive in Betracht gezogen werden.^[4b] Verbindungen des Typs $[\text{CpM}(\text{O})_2\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Halogen}$), deren Zentralmetalle dem Rhenium im Periodensystem direkt benachbart sind, könnten aussichtsreiche Kandidaten sein. Die

Koordinationszahl sechs, die bei diesen Komplexen vorliegt, sollte sich durch den Austausch des Cyclopentadienyl- gegen einen Indenyl-Liganden intermediär verringern lassen (Schema 4), da Indenyl-Liganden leichter einen Wechsel von η^5 - zu η^3 -Koordination eingehen.



Schema 4. Beispiele für Oxo-Komplexe mit Metallzentren in hohen Oxidationsstufen, die als Kandidaten für Hydrosilylierungskatalysatoren infrage kommen. M = Mo, W; Do = optionale Donorfunktion.

Alternativ können einfach negativ geladene zweizählige Liganden eingesetzt werden. Schema 4 (unten) zeigt zwei Komplexe mit Bispyrazolyl-Liganden, die bei Bedarf noch mit einer dritten, labilen Donorfunktion versehen werden können.

Dies ist nur eine knappe und durchaus subjektive Zusammenstellung von möglichen Katalysatoren, die durch weitere Komplexe der Gruppen 5, 8 oder 9 in mittleren bis hohen Oxidationsstufen sowie zwei- und mehrkernige Komplexe komplettiert werden kann. Variationen

in der Ligandsphäre von **1** werden zu einer weiteren Verbesserung der katalytischen Eigenschaften dieser Verbindung führen. Über die Einführung N-heterocyclischer Carbenliganden oder chiraler (chelatisierender) Phosphanliganden zur enantioselektiven Hydrosilylierung wird sicherlich in Kürze berichtet werden.

- [1] a) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859; b) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856–9857; c) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [2] a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268; b) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415; c) E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, I. R. Gould, *Chem. Commun.* **1999**, 1333–1334; d) G. J. P. Birtovsek, V. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850; e) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447.
- [3] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [4] a) J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056–4057; b) R. H. Grubbs, F. D. Toste (Cal. Inst. Tech., USA), US 2002-16178, **2002**.
- [5] G. G. Hlatky, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 1–48.
- [6] a) A. P. Ginsberg, C. R. Sprinkle, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2112–2114; b) J. G. Floss, A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *9*, 318–319.
- [7] a) D. Guisto, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1972**, *6*, 91–110; b) J. Chart, R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1966**, 545–546; c) M. A. Green, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 695–696; d) D. M. Lunder, M. A. Green, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4527–4531; e) D. Alvarez, Jr., E. G. Lundquist, J. W. Ziller, W. J. Evans, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8392–8398.
- [8] a) D. G. DeWit, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Organometallics* **1985**, *4*, 1149–1153; b) M. Dubeck, R. A. Schell, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1757–1760; c) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 606–607.
- [9] N. J. Hazel, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1663–1664.
- [10] E. Spaltenstein, T. K. G. Erikson, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, M. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 617–623.
- [11] S. K. Tahmassebi, R. R. Conry, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7553–7554.
- [12] a) Y. Matano, S. N. Brown, T. O. Northcutt, J. M. Mayer, *Organometallics* **1998**, *17*, 2939–2941; b) Y. Matano, T. O. Northcutt, J. Brugman, B. K. Bennett, S. Lovell, J. M. Mayer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2781–2790.
- [13] a) D. E. Rende, Y. Kim, C. M. Beck, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 435–439; b) Y. Kim, J. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8600–8602.