

Rutheniumkomplexe mit kooperativen PNP-Liganden: bifunktionale Katalysatoren für die Dehydrierung von Aminboran**

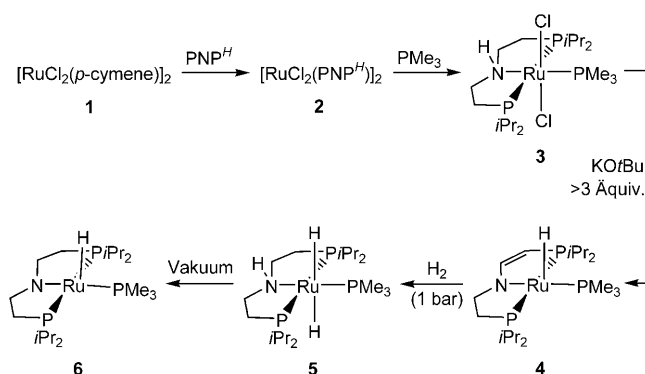
Martina Käß, Anja Friedrich, Markus Drees und Sven Schneider*

Die Suche nach alternativen Energiequellen hat großes Interesse an der Entwicklung chemischer Wasserstoffspeicher hervorgerufen.^[1] Ein vielversprechender Ansatz ist die reversible (De-)Hydrierung von kleinen Molekülen, z. B. von Alkoholen oder von Aminboran ($\text{H}_3\text{B-NH}_3$), das wegen seines besonders hohen Wasserstoff/Masse-Verhältnisses vorgeschlagen wurde.^[2,3] Während übergangsmetallvermittelte, homogenkatalytische Hydrierungen in der organischen Synthese und industriellen Prozessen weit verbreitet sind, wurde erstaunlich wenig über effiziente Dehydrierungskatalysatoren berichtet. In den letzten Jahren wurden jedoch einige homogene und kolloidale Übergangsmetallkatalysatoren entwickelt, die aus Aminboran bis zu 2.8 Äquivalente H_2 unter milden Bedingungen freisetzen.^[4]

Effiziente bifunktionale Katalysatoren mit kooperativen, durch reversible Umwandlungen in den Katalysekreislauf eingebundenen Aminoliganden wurden von Noyori et al. für die Hydrierung und Transferhydrierung (TH) polarer Doppelbindungen entwickelt.^[5,6] Dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität folgend, könnte mit diesen Katalysatoren auch die Dehydrierung von polaren funktionellen Gruppen möglich sein. Bifunktionale Katalysatoren wurden bisher allerdings nicht für derartige Reaktionen eingesetzt.^[7]

Hier präsentieren wir neue Ruthenium(II)-Komplexe mit PNP-Amidochelatliganden und zeigen, dass der Ligand sowohl am Stickstoffatom als auch im Ethylenrückgrat reversible (De-)Hydrierungen eingehen kann. Die Reaktivität der Rutheniumkomplexe lässt sich für die homogene, katalytische Dehydrierung von Aminboran mit zuvor nicht erreichter Katalysatoraktivität nutzen.^[7]

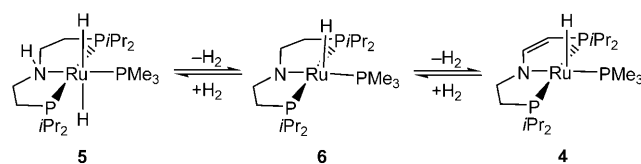
trans- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNP}^H)]$ (**3**) wird in zwei Stufen nahezu quantitativ ausgehend von $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**1**) erhalten (Schema 1).^[8] Die Reaktion mit 3.3 Äquivalenten KOtBu ergibt den dunkelgrünen, sehr luftempfindlichen Komplex **4** in 95 % Ausbeute an isoliertem Produkt. Die Reaktion läuft rasch ab, und es werden keine Zwischenprodukte im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert. Beim Einsatz von weniger als drei Äquivalenten KOtBu ist die Umsetzung



Schema 1. Synthese des Amidokomplexes **6** ($\text{PNP}^H = \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)$).

unvollständig. Die Bildung von **4** wird auf die N-Deprotonierung von **3** mit anschließender β -H-Eliminierung zurückgeführt. **4** würde aus der Deprotonierung eines intermediären Hydridochloroiminokomplexes resultieren, die in α -Position zur erwartungsgemäß relativ aciden Iminogruppe stattfindet.^[9] Der neuartige Ligandtyp von Enamidokomplex **4** ist ein aliphatisches Analogon zum Liganden des Komplexes $[\text{RuH}(\text{CO})\{\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CHP}i\text{Pr}_2)(\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)\}]$ von Milstein et al., der durch Deprotonierung eines Pyridin-basierten PNP-Pinzettenkomplexes erhalten wurde.^[10]

Die Reversibilität der Dehydrierung des Ligandrückgrats wird durch die Umsetzung von **4** mit H_2 dokumentiert. Der resultierende Aminokomplex **5** eliminiert bei der Aufarbeitung teilweise H_2 und konnte daher nicht analysenrein isoliert werden. Durch Anlegen eines dynamischen Vakuums bei Raumtemperatur lässt sich der dunkelrote, sehr luftempfindliche Amidokomplex **6** analysenrein in Ausbeuten von 85 % über alle fünf Stufen isolieren. Während **6** in Lösung unter H_2 -Atmosphäre quantitativ Wasserstoff addiert, verliert es unter Argon bei Raumtemperatur über mehrere Tage hinweg langsam H_2 , was bedeutet, dass die heterolytischen H_2 -Aktivierungsreaktionen in Schema 2 reversibel sind. Die reversible (De-)Hydrierung von Ethylenbrücken in Amidochelatkomplexen, die häufig bei Hydrierungen eingesetzt



Schema 2. (De-)Hydrierungsgleichgewichte zwischen Amino- (**5**), Amido- (**6**) und Enamidokomplex (**4**).

[*] M. Käß, A. Friedrich, Dr. M. Drees, Dr. S. Schneider
Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 892-891-3473
E-Mail: sven.schneider@ch.tum.de

[**] Wir danken Prof. W. A. Herrmann für großzügige Unterstützung sowie Dr. F. Kraus und Dr. G. Raudaschl-Sieber für die Aufnahme des Diffraktogramms und MAS- ^{11}B -NMR-Spektrums. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Emmy Noether-Programms der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHN950/2-1) finanziert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805108> zu finden.

werden, war unseres Wissens bislang nicht direkt beobachtet worden.^[11]

Die chemischen Verschiebungen ($\delta = -8.00$ und -8.52 ppm) und $^2J(\text{H,P})$ -Kopplungskonstanten ($^2J(\text{H,P}) = 16.7\text{--}24.3$ Hz) der beiden Hydridsignale von **5** schließen eine *trans*-Anordnung der Hydride zum Amin- oder einem Phosphandonor aus.^[11] Aus der resultierenden *trans*-Dihydridkonfiguration ergibt sich eine meridionale Anordnung des PNP^H-Chelats. Die chemische Verschiebung des Hydridoliganden von **4** ($\delta = -31.68$ ppm) und dessen $^2J(\text{H,P})$ -Kopplungskonstante mit dem PMe₃-Liganden ($^2J(\text{H,P}) = 47$ Hz) weisen darauf hin, dass eine deutlich andere Geometrie vorliegt als beim Amidokomplex **6** ($\delta = -24.18$ ppm; $^2J(\text{H,P}) = 54$ Hz).

Wegen ihrer äußerst hohen Löslichkeit konnten bisher keine Einkristalle von **4** und **6** gewonnen werden, weshalb DFT-Modelle der beiden Komplexe berechnet wurden (Abbildung 1).^[8] Während das Rutheniumzentrum im Enamid **4**

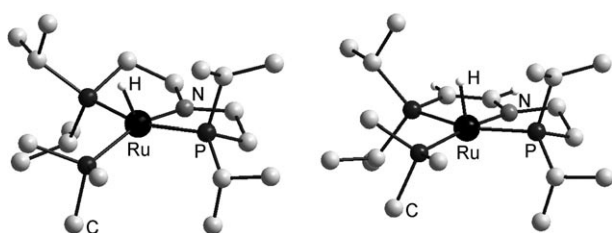
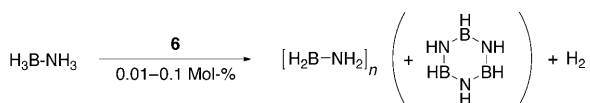


Abbildung 1. Minimumstrukturen von **6** (links) und **4** (rechts) aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31 + G**); H-Atome außer Hydride und Vinylprotonen nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungswinkel von **6**: N-Ru-PMe₃ 159.8°, N-Ru-H_{Hydrid} 120.9°, Me₃P-Ru-H_{Hydrid} 79.3°; und von **4**: N-Ru-PMe₃ 172.6°, N-Ru-H_{Hydrid} 102.5°, Me₃P-Ru-H_{Hydrid} 84.6°.

leicht verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert ist, kann Amidokomplex **6** besser als trigonal-bipyramidal mit Y-förmiger Verzerrung beschrieben werden. Der resultierende, deutlich kleinere H-Ru-PMe₃-Winkel in **6** erklärt die Befunde der NMR-Spektroskopie. Die Y-förmige Koordination in **6** wird typischerweise in fünffach koordinierten d⁶-Komplexen mit einem starken π -Donorliganden vorgefunden.^[12] Die Molekülstruktur von **4** wird daher als Indikator für eine Abschwächung der N→Ru- π -Wechselwirkung durch Dehydrierung des Ligandrückgrats angesehen und lässt auf die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom von **4** in die Vinylengruppe schließen.^[13]

Amidokomplex **6** wurde als Katalysator zur Dehydrierung von Amminboran eingesetzt (Schema 3).^[8] Bei Zugabe des Katalysators zu einer THF-Lösung von H₃B-NH₃ (0.54 M) bei Raumtemperatur wurde sofort heftige H₂-Entwicklung und Eintrübung der Lösung beobachtet. Selbst mit sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen (0.01 Mol-% **6**)



Schema 3. Katalytische Dehydrierung von Amminboran.

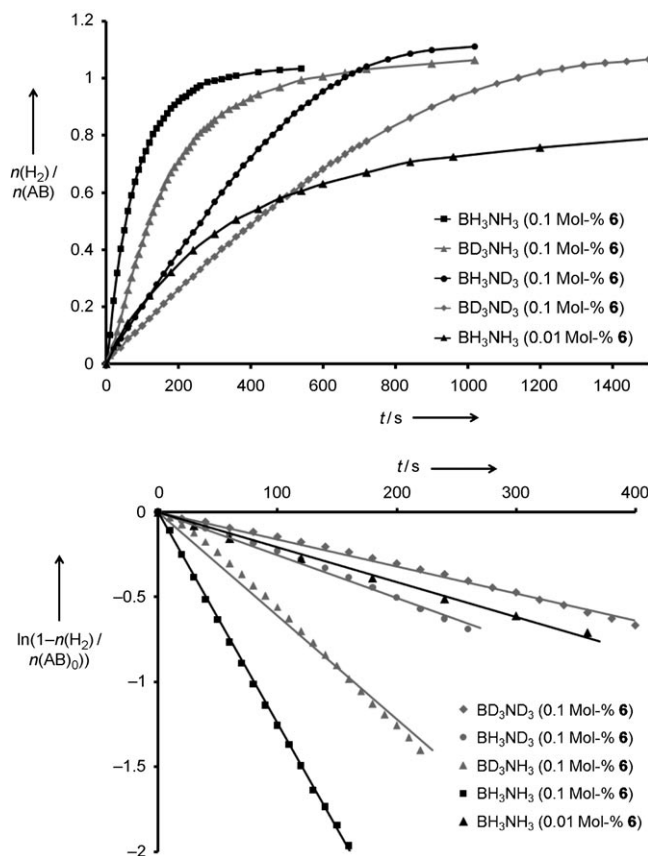


Abbildung 2. Zeit-Umsatz-Kurven (oben) und logarithmische Auftragung (unten) für die Dehydrierung von Amminboran (AB) mit **6** in THF bei Raumtemperatur. Die Geraden wurden durch lineare Regressionsanalyse der Messwerte erhalten.

wurden hohe Aktivitäten erzielt (Abbildung 2). Aus den Zeit-Umsatz-Kurven wurden Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von 0.013 (0.1 Mol-% **6**) und 0.0021 s⁻¹ (0.01 Mol-% **6**) ermittelt (TOF = 13–21 s⁻¹). Während mit größeren Katalysatorbeladungen wenig mehr als ein Äquivalent H₂ pro Amminboran entwickelt wird, beträgt die Ausbeute mit 0.01 Mol-% **6** noch 0.83 Äquiv. an H₂ (TON = 8300). Die Zugabe von Hg zur Reaktionsmischung beeinträchtigt weder die Aktivität des Katalysators noch die H₂-Ausbeute. **6** ist somit der unseres Wissens aktivste bekannte Homogenkatalysator für die Dehydrierung von Amminboran.^[7] Pulverdiffraktogramm, MAS-¹¹B-NMR und IR-Spektren des gebildeten Niederschlags sind in Einklang mit der Bildung eines polymeren Dehydrokupplungsprodukts (BH₂NH₂)_n.^[4] Mit ¹¹B-NMR-Spektroskopie wurden kleine Mengen an Borazin in der Reaktionslösung nachgewiesen, was die H₂-Ausbeute von etwas über 1 Äquiv. bezogen auf Amminboran erklärt.

Um weitere Informationen über den Mechanismus zu erhalten, wurde die Reaktion mit deuterierten Substraten durchgeführt. Mit 0.1 Mol-% Katalysatorbeladung wurden große kinetische Isotopeneffekte (KIE) von 2.1 (D₃B-NH₃), 5.2 (H₃B-ND₃) und 8.1 (D₃B-ND₃) relativ zu H₃B-NH₃ erhalten.^[8] Zum Vergleich: Für die Dehydrierung von Amminboran mit einem Nickelcarbenkomplex wurden KIEs von

1.7 ($\text{D}_3\text{B-NH}_3$), 2.3 ($\text{H}_3\text{B-ND}_3$) und 3.0 ($\text{D}_3\text{B-ND}_3$) gefunden.^[4e] Die KIEs sind in Einklang mit einem konzertierten Mechanismus, bei dem sowohl N-H- als auch B-H-Bindungen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebrochen werden, analog zur TH mit Noyori bifunktionalen Rutheniumkatalysatoren.^[14,15] Zu Beginn der Katalyse (20 Mol-% **6**) wird nur Aminokomplex **5** im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.^[16] Der sehr langsame H_2 -Verlust von **5** zeigt jedoch, dass spontane H_2 -Eliminierung aus **5** unter Rückbildung von **6** nicht am Katalysezyklus beteiligt sein kann.

Wir haben hier Ruthenium(II)-Verbindungen präsentiert, deren PNP-Chelatliganden nicht nur am Stickstoffatom, sondern auch am Ligandrückgrat in reversible, heterolytische H_2 -Aktivierungsprozesse eingebunden sein können. NMR-spektroskopische Befunde und DFT-Rechnungen zeigen, dass der neuartige kooperative Enamidoligand von **4** deutliche elektronische Unterschiede zum Amidoanalogon **6** aufweist. Diese Ergebnisse belegen, dass die $\text{N} \rightarrow \text{Ru}-\pi$ -Donation durch das Amidostickstoffatom über reversible chemische Transformationen im Chelatrückgrat gesteuert wird. Amidokomplex **6** zeigt bisher unerreichte Aktivitäten und Wechselzahlen bei der Dehydrierung von Amminboran unter milden Bedingungen mit sehr niedrigen Katalysatorbeladungen. Die bisherigen Untersuchungen sind in Einklang mit einem bifunktionalen Noyori-Morris-Mechanismus, bei dem Hydrid (B-H) und Proton (N-H) vom Substrat konzertiert auf den Katalysator übertragen werden.^[5,14] Unsere Ergebnisse lassen erwarten, dass bifunktionale Dehydrierungskatalysatoren auch für die effiziente Wasserstoffproduktion aus anderen Molekülen mit polaren E-H-Bindungen geeignet sein könnten. Erste Versuche zeigen, dass **6** gute Aktivitäten bei der akzeptorfreien Dehydrierung von Alkoholen aufweist.

Online veröffentlicht am 29. Dezember 2008

Stichwörter: π -Wechselwirkungen · Dehydrierungen · Kooperative Effekte · PNP-Liganden · Ruthenium

- [1] J. J. Romm, *Der Wasserstoff-Boom*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [2] H. Junge, B. Loges, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 522–524.
- [3] a) US Department of Energy Report, „Basic Research Needs for the Hydrogen Economy“, http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/NHE_rpt.pdf, 2004; b) T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116–8118.
- [4] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962–963; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J.

- Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424–9434; c) T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9582–9583; d) M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12048–12049; e) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1844–1845; f) F. Cheng, H. Ma, Y. Li, J. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 788–794; g) J. F. Fulton, J. C. Linehan, T. Autrey, M. Balasubramanian, Y. Chen, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11936–11949; h) D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297–3299; i) A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6308–6311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6212–6215.
- [5] Übersichtsartikel: a) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 40–75; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40–73; b) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201–2237; c) K. Muñoz, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6780–6785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6622–6627.
- [6] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1838–1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1814–1818.
- [7] Während der Erstellung dieses Manuskripts ist eine Arbeit erschienen, die den gleichen Ansatz verfolgt. Der TH-Katalystor $[\text{RuCl}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]/\text{KOtBu}$ ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$) weist vergleichbare Aktivitäten bei der Dehydrierung von $\text{H}_3\text{B-NH}_3$ auf wie **6**. Basierend auf der Analogie zur TH und DFT-Rechnungen wurde ein bifunktionaler (Noyori-Morris-)Mechanismus postuliert: N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14034–14035.
- [8] Synthesen, Charakterisierung, Katalyseergebnisse und quantenchemische Details siehe Hintergrundinformationen.
- [9] V. F. Kuznetsov, K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14388–14396.
- [10] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1131–1133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1113–1115.
- [11] R. Abbel, K. Abdur-Rashid, M. Fraatz, A. Hadzovic, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1870–1882.
- [12] Y. Jean, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [13] Die starke Beteiligung von Vinylenkohlenstoff-p-Orbitalen an den MOs, die die Ru-N- π -Bindung beschreiben (HOMO, HOMO–2), bestätigen diese Interpretation (siehe Hintergrundinformationen).
- [14] K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15104–15118.
- [15] a) C. P. Casey, J. B. Johnson, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1998–2001; b) J. B. Johnson, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7681–7684.
- [16] **5** könnte auch durch heterolytische Addition von freigesetztem H_2 an **6** gebildet werden und muss daher nicht zwingend am Katalysekreislauf beteiligt sein.