

BestMasters

Christoph Schlepphorst

Ruthenium- NHC-katalysierte asymmetrische Arenhydrierung

Entwicklung neuer effektiver
homogener Hydrierkatalysatoren



Springer Spektrum

BestMasters

Mit „BestMasters“ zeichnet Springer die besten Masterarbeiten aus, die an renommierten Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz entstanden sind. Die mit Höchstnote ausgezeichneten Arbeiten wurden durch Gutachter zur Veröffentlichung empfohlen und behandeln aktuelle Themen aus unterschiedlichen Fachgebieten der Naturwissenschaften, Psychologie, Technik und Wirtschaftswissenschaften.

Die Reihe wendet sich an Praktiker und Wissenschaftler gleichermaßen und soll insbesondere auch Nachwuchswissenschaftlern Orientierung geben.

Christoph Schlepphorst

Ruthenium- NHC-katalysierte asymmetrische Arenhydrierung

Entwicklung neuer effektiver
homogener Hydrierkatalysatoren

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Frank Glorius

 Springer Spektrum

Christoph Schlepphorst
Münster, Deutschland

BestMasters

ISBN 978-3-658-08966-5

ISBN 978-3-658-08967-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-658-08967-2

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2015

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Fachmedien Wiesbaden ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Geleitwort

Herr Christoph Schlepphorst hat seine Masterarbeit zum Thema „Synthese neuartiger chiraler N-heterocyclischer Carbene und deren Anwendung als Liganden für Ru-katalysierte asymmetrische Hydrierungsreaktionen“ erfolgreich in meiner Arbeitsgruppe durchgeführt.

Herr Schlepphorst ist einer der besten Studierenden seines Semesters (Bachelor 1.5) und legt auch hier eine wirklich herausragende, wissenschaftlich bedeutende Arbeit vor! Vor drei Jahren konnten wir erfolgreich ein neues Ru-NHC-System als Katalysator für herausfordernde asymmetrische Aromatenhydrierung entwickeln, welches wir in der Zwischenzeit in der asymmetrischen Hydrierung zahlreicher Substrate (Benzofurane, Furane, Benzothiophene, Thiophene, Chinoxaline...) anwenden konnten. Leider gelang es bisher nicht, die Ligandenstruktur erfolgreich zu variieren. Ziel der Arbeit von Herrn Schlepphorst war daher die Synthese verschiedener unsymmetrischer NHC-Liganden und die Untersuchung ihrer Eignung in der asymmetrischen Aromatenhydrierung.

Gekonnt führt Herr Schlepphorst zunächst in Eigenschaften und Synthese von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) ein, gefolgt von der Darstellung des wissenschaftlichen Standes des Gebiets der asymmetrischen Aromatenhydrierung.

Das von uns ursprünglich entwickelte Erfolgs-NHC-system ist C₂-symmetrisch und abgeleitet von zwei Naphthylethylamin-Einheiten. Es liegt eine Kristallstrukturanalyse des Ru-Komplexes mit zwei dieser NHCs vor. Aus der Analyse dieser Struktur schloss Herr Schlepphorst, dass ein unsymmetrischer Ligand, der nur eine Naphthylethylamin-Einheit beibehält und den anderen Substituten variiert eine gute Plattform für explorative Ligandenvariation sein könnte. Zunächst einmal musste hierfür die Synthese ausgearbeitet werden. Herrn Schlepphorst gelang die Synthese dreier NHCs (**14a-c**), mit tert-Butyl-ethyl-amin-abgeleiteter Einheit (**a,b**) und mit Adamantyl-amin-abgeleiteter Einheit (**c**). Bei den Systemen **14a** und **14b** handelt es sich interessanterweise um Diastereomere!

Mit diesen Liganden in Händen testete Herr Schlepphorst verschiedene Hydrierreaktionen. In der herausfordernden Hydrierung von Phenylpyrazin erzielte **14b** sehr gute Ergebnisse (Schema 20). Ich glaube, dass Herr Schlepphorst hier ein sehr wertvolles Designelement identifiziert hat, mit dem wir in naher Zukunft verbesserte Katalysatoren herstellen können.

Der praktische Teil und die Charakterisierung sind sorgfältig verfasst. Insgesamt zeichnet sich die Arbeit von Herrn Schlepphorst durch ein hohes Maß an Unabhängigkeit, Sorgfalt und Qualität aus. Ich bin sehr zufrieden!

Frank Glorius

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Frank Glorius für die interessante und herausfordernde Themenstellung, seine Unterstützung und Motivation sowie das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Prof. Dr. Armido Studer danke ich für seine Bereitschaft das Zweitgutachten zu übernehmen. Den Mitarbeitern der zentralen Serviceabteilung danke ich für die Durchführung sowie bereitwillig erteilte fachkundige Hilfe.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis Glorius, für eine immer gute Arbeitsatmosphäre, praktische und theoretische Hilfe und Unterstützung sowie konstruktive Kritik an meiner Arbeit. Im Speziellen möchte ich an dieser Stelle Daniel Paul und Jędrzej Wysocki nennen, die mir mit ihrer großen Hilfsbereitschaft maßgeblich geholfen haben und mit denen zu arbeiten immer eine Freude war.

Jonas Börgel und Daniel Paul danke ich für die Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit. Ohne die Unterstützung meiner Familie hätte ich diese Arbeit vermutlich gar nicht erstellen können, vielen Dank für alles.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Sandra, für einen ganz anderen Blick auf meine Arbeit, das Interesse und die Begeisterung dafür, die mich immer motivieren konnten. Danke für das gemeinsame Beschreiten dieses Weges, und allen die noch kommen werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Carbene.....	1
1.2	N-heterocyclische Carbene (NHCs).....	2
1.3	NHCs in der Übergangsmetallkatalyse.....	4
1.4	Synthese von N-heterocyclischen Carbenen.....	6
1.5	Hydrierung.....	13
1.6	Asymmetrische Hydrierung (hetero-)aromatischer Verbindungen.....	15
2	Synthese neuartiger NHCs.....	25
2.1	Zielsetzung.....	25
2.2	Synthese unsymmetrischer NHCs durch eine Mehrkomponentenreaktion.....	26
2.3	Synthese unsymmetrischer NHCs ausgehend von Chloroacetylchlorid.....	27
2.4	Synthese unsymmetrischer NHCs durch Einführung des zweiten Substituenten im letzten Reaktionsschritt.....	32
2.5	Anwendung der NHCs in der Ru-katalysierten asymmetrischen Hydrierung aromatischer Verbindungen.....	37
3	Asymmetrische Hydrierung von Pyrazinen.....	43
3.1	Zielsetzung.....	43
3.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen für die asymmetrische Hydrierung von Pyrazinen.....	44
3.2.1	Allgemeines.....	44
3.2.2	Variation der Temperatur.....	44
3.2.3	Variation des Wasserstoffdrucks.....	45
3.2.4	Variation des Lösungsmittels.....	47
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	51
5	Experimenteller Teil.....	53

5.1	Allgemeine Anmerkungen.....	53
5.1.1	Arbeitstechniken und Lösungsmittel	53
5.1.2	Geräte und Methoden	53
5.2	Versuchsvorschriften	56
5.2.1	Synthese von NHCs durch Multikomponentenreaktion	56
5.2.2	Synthese von NHCs nach der Kotschy-Methode	57
5.2.3	Synthese von NHCs durch die Fürstner-Methode.....	62
5.2.4	Synthese von NHCs durch einen gemeinsamen Vorläufer	63
5.2.5	Ligandenscreening.....	64
5.2.6	Pyrazinhydrierung	68
6	Anhang.....	71
6.1	Kristallographische Daten	71
6.2	Abkürzungsverzeichnis.....	80
7	Literaturverzeichnis	81