

Arbeitstitel: Synthese neuer Grubbs-Katalysatoren – Untersuchung reversibler Ligand-Substrat-Wechselwirkungen zur selektiven Cross-Metathese

Fachgebiet: Physikalische Chemie/Katalyse

Betreuer: Prof. Robert Geitner, M.Sc. Henrike Zacher

1. Hintergrund und Motivation

Grubbs-Katalysatoren spielen eine zentrale Rolle in der Olefinmetathese und sind insbesondere für Ring-Closing- und Cross-Metathesen weit verbreitet. Obwohl viele Systeme eine hohe Aktivität bei Substraten mit einer einzigen Doppelbindung zeigen, ist die gezielte Kontrolle der Selektivität und Aktivität bei komplexeren Substraten, z. B. mit mehreren reaktiven Zentren, nach wie vor eine Herausforderung.

Ein Ansatz zur Erhöhung der Reaktionsspezifität könnte in der gezielten Ausnutzung nicht-kovalenter Wechselwirkungen zwischen Substituenten am Liganden des Katalysators und funktionellen Gruppen im Substrat liegen. So könnten beispielsweise Carbonylgruppen in Substraten über reversible Wechselwirkungen (z. B. H-Brückenbindungen) als temporäre Ankerpunkte genutzt werden, um die benachbarte Doppelbindung gezielt in der Nähe des Katalysatorzentrums zu positionieren und damit die Reaktivität und Selektivität der Metathese zu beeinflussen.

2. Zielsetzung

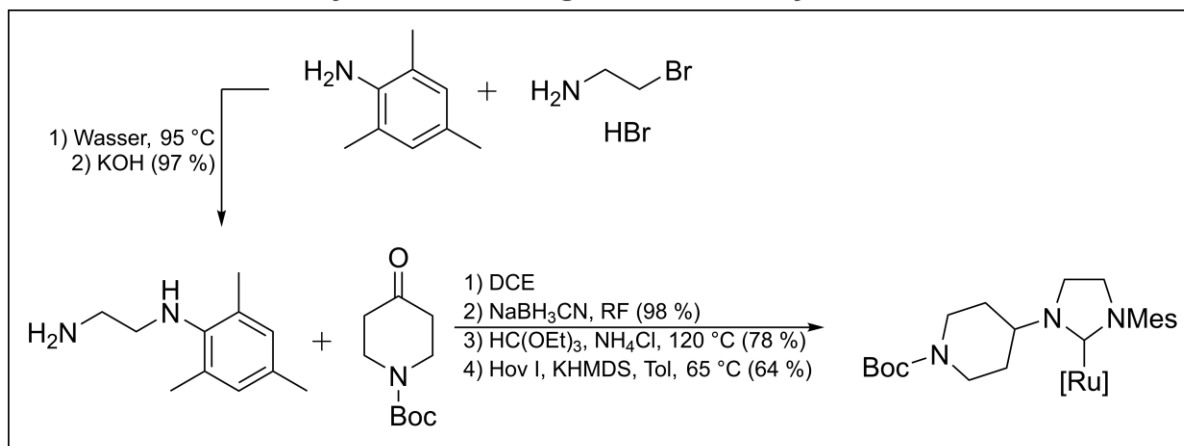
Ziel der Arbeit ist es, auf bekannten Boc-geschützten Grubbs-Vorläuferkatalysatoren aufzubauen, die bisher vor allem im Kontext biokompatibler Katalysatoren Anwendung fanden, und diese gezielt funktionell zu modifizieren.¹ Diese funktionalisierten Katalysatoren sollen verwendet werden, um den Einfluss reversibler Ligand-Substrat-Wechselwirkungen mit Carbonylgruppen auf die Selektivität und Aktivität der Olefinmetathese zu untersuchen.

Dazu sollen systematisch unterschiedliche funktionelle Gruppen am NHC-Liganden eingeführt und die resultierenden Katalysatoren in einer standardisierten Modellreaktion² getestet werden. Es soll zusätzlich bewertet werden, ob beobachtete Aktivitätsunterschiede auf gezielte Wechselwirkungen mit dem Substrat zurückzuführen sind oder primär sterische bzw. elektronische Effekte dominieren.

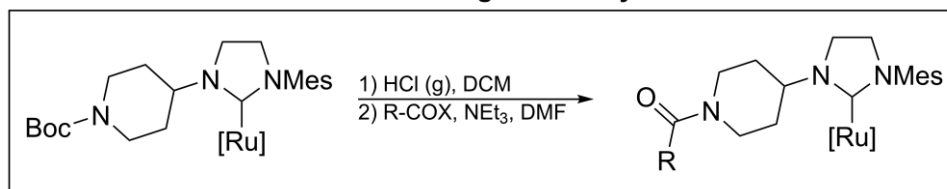
3. Methoden

3.1 Synthesen¹

Synthese des Boc-geschützten Katalysators

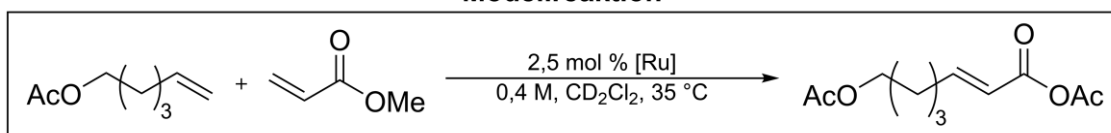


Funktionalisierung des Katalysators



3.2 Modellreaktion und Analytik²

Modellreaktion



Die Effizienz der Katalysatoren wird durch Entnahme von Aliquoten während der Reaktion untersucht. Der Verbrauch des Startmaterials sowie die Bildung des Produkts über die Zeit sollen mittels NMR analysiert werden.

Literatur

- (1) Kajetanowicz, A.; Chatterjee, A.; Reuter, R.; Ward, T. R. Biotinylated Metathesis Catalysts: Synthesis and Performance in Ring Closing Metathesis. *Catal Lett* **2014**, *144* (3), 373–379. DOI: 10.1007/s10562-013-1179-z.
- (2) Ritter, T.; Hejl, A.; Wenzel, A. G.; Funk, T. W.; Grubbs, R. H. A Standard System of Characterization for Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **2006**, *25* (24), 5740–5745. DOI: 10.1021/om060520o.