

Arbeitstitel: Analyse von Rhodium-Komplexen mit DOSY-NMR bei photoinduzierten C–H-Aktivierungen

Fachgebiet: Physikalische Chemie / Katalyse

Betreuer: Prof. Robert Geitner, M.Sc. Jasmin Hack

1. Hintergrund und Motivation

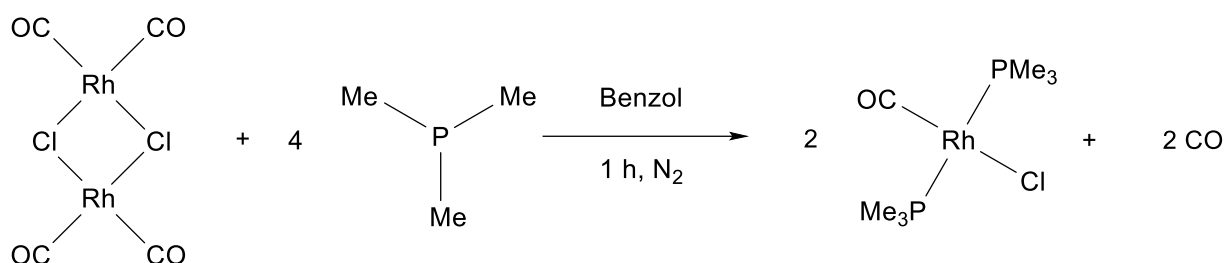
Die Aktivierung von C–H-Bindungen durch Übergangsmetallkatalysatoren hat ein großes Potenzial, da sie eine direkte und selektive Funktionalisierung von C–H-Bindungen ermöglicht, ohne dass vorfunktionalisierte Substrate erforderlich sind. Unter den verschiedenen Übergangsmetallen hat sich insbesondere Rhodium als leistungsfähiger Katalysator erwiesen. Ein bekanntes Beispiel ist der photoaktive Rhodium(I)-Komplex $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, der unter UV-Bestrahlung die Umsetzung von Benzol zu Benzaldehyd katalysieren kann. Trotz intensiver Forschung ist der katalytische Zyklus dieser Reaktion nicht vollständig aufgeklärt, insbesondere da während der Umsetzung verschiedene intermediäre Rhodium-Spezies/Phosphor-Spezies gebildet werden, die bisher nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Diese Unklarheit erschwert das Verständnis des Reaktionsmechanismus und damit auch die gezielte Weiterentwicklung effizienterer Katalysatoren. Eine Möglichkeit zur Identifizierung der bislang unbekannten Rhodium-Spezies/Phosphor-Spezies bietet der Einsatz der Diffusions-Ordered Spectroscopy (DOSY-NMR). Die Methode erlaubt eine Auftrennung verschiedener Spezies anhand ihrer Diffusionskoeffizienten und kann somit wertvolle strukturelle und mechanistische Informationen liefern.

2. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, ein tieferes Verständnis der Reaktionsmechanismen der Rhodium-katalysierten C–H-Aktivierung zu erlangen. Zu diesem Zweck werden die DOSY-NMR-Methoden eingesetzt, um die Identifizierung und Unterscheidung intermediärer Rhodium-Spezies zu untersuchen. Ziel ist die Analyse der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der katalytisch aktiven Rhodiumsysteme, um ein tieferes Verständnis der Systeme zu erlangen. Dadurch wird die Entwicklung selektiverer und nachhaltigerer Katalysatoren über einen längeren Zeitraum gefördert.

3. Methoden

Zunächst wird der Rhodium-Katalysator $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ nach der Vorschrift von Sakakura et al. synthetisiert (vgl. Reaktionsgleichung). Anschließend erfolgt die Herstellung der Bestrahlungsproben.



Die Probenpräparation erfolgt unter Inertbedingungen in Young-Tubes, welche direkt für die NMR-Messungen verwendet werden. Zunächst werden klassische ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (evtl. auch ^{103}Rh -Spektren) aufgenommen. Darauf aufbauend werden Diffusions-Ordered Spectroscopy (DOSY)-Experimente durchgeführt, bei denen die entsprechenden Diffusionsparameter gesetzt werden. Diese Methode ermöglicht die Unterscheidung der verschiedenen Rhodium-Spezies/Phosphor-Spezies und erlaubt Rückschlüsse auf den Aufbau intermediärer Produkte (z. B. Monomer- oder Dimerformen).

Durch Bestrahlung mit einer Quecksilber-Xenon-Dampflampe wird die katalytische C-H-Aktivierung initiiert, wobei gleichzeitig neue Rhodium-Spezies entstehen, die anschließend mittels DOSY-NMR charakterisiert werden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionseigenschaften lassen sich die gebildeten Spezies voneinander abgrenzen und hinsichtlich ihrer Struktur untersuchen.

4. Literatur

A.-K. Kreyenschmidt, Weiterentwicklung diffusionsspektroskopischer NMR-Methoden für metallorganische Schlüsselverbindungen, 2023.

T. Sakakura, T. Sodeyama, K. Sasaki, K. Wada, M. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 7221.

Jasmin Hack, Bachelorarbeit, Ilmenau, 2023.