

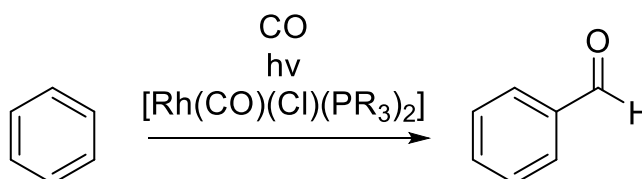
Arbeitstitel: Synthese symmetrischer Bisphosphane für die Anwendung in C-H Aktivierungskatalysatoren

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.



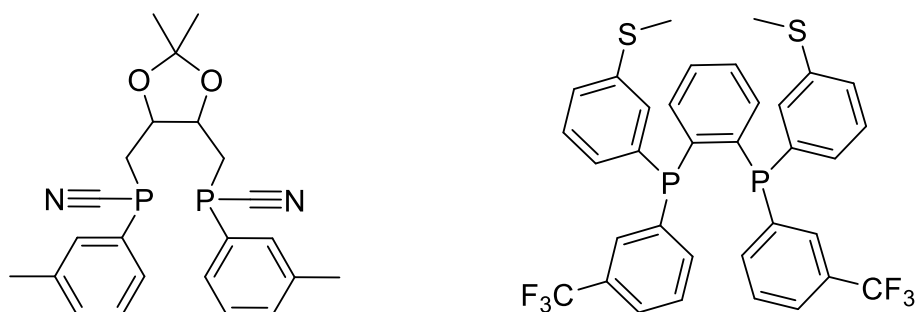
Die Reaktionskontrolle wird dabei entscheidend von den Phosphanliganden am Rh-Komplex gesteuert, weswegen diese gezielt optimiert werden müssen, um die Ausbeute zu erhöhen und die Kinetik der zu beschleunigen. Dazu wurden mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen und verschiedenen Modellen vielversprechende Strukturen vorhergesagt.

2. Zielsetzung

Das Ziel der Arbeit besteht darin, diese vielversprechenden Bisphosphane herzustellen und in der katalytischen C-H Aktivierung zu untersuchen.

3. Methoden

Bei der Betrachtung der synthetischen Zugänglichkeit der vorgeschlagenen Strukturen lässt sich feststellen, dass die Liganden zwar auf den ersten Blick komplex erscheinen, ihre Synthese jedoch realistisch durchführbar ist.



Sowohl das Linker-Fragment als auch der substituierte Phosphan-Teil können unabhängig voneinander hergestellt werden. So kann beispielsweise der 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bisbutyl-Linker nach dem Verfahren von Kagan und Dang synthetisiert werden, während die unsymmetrischen Phosphane nach Singh und Nicholas zugänglich sind. Damit sind die in vorgeschlagenen Strukturen prinzipiell synthetisierbar.

4. Literatur

T. Sakakura, T. Sodeyama, K. Sasaki, K. Wada, M. Tanaka, *Carbonylation of hydrocarbons via carbon–hydrogen activation catalyzed by $RhCl(CO)(PMe_3)_2$* , Journal of the American Chemical Society **1990**, 112, 7221–7229. doi:10.1021/ja00176a022

T. Huang, R. Geitner, A. Croy, S. Gräfe, *Tailoring phosphine ligands for improved C–H activation: insights from Δ -machine learning*, Digital Discovery **2024**, 3, 1350–1364. doi:10.1039/D4DD00037D

H. B. Kagan, T.-P. Dang, *Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. I. Catalytic system of rhodium(I) with (–)-2,3-O-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane, a new chiral diphosphine*, Journal of the American Chemical Society **1972**, 94, 6429–6433. doi:10.1021/ja00772a036

S. Singh, K. M. Nicholas, *A novel synthesis of unsymmetrical tertiary phosphines: selective nucleophilic substitution on phosphorus(III)*, Chemical Communications **1998**, 149–150. doi:10.1039/A707061H