

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

Name: Sebastian Ahrens

(e-mail: Sebastian.Ahrens@catalysis.de)

Rational Design and Synthesis of Phosphine Ligands and Their Application in Transition Metal-Catalyzed Reactions

Deutsche Zusammenfassung

Die Entwicklung nachhaltiger chemischer Transformationen stellt einen zentralen Ansatz für einen ressourcenschonenden Umgang mit Rohstoffen dar. Durch den Verzicht auf stöchiometrische Aktivierungsreagenzien und hohe externe Energiezufuhr leisten Katalysatorsysteme einen wesentlichen Beitrag zur Verringerung des CO₂-Ausstoßes in der chemischen Industrie. Ein entscheidender Aspekt ist dabei die gezielte Modifikation der Katalysatoren: Neben dem aktiven Zentrum – dem Metall – spielt in der homogenen Katalyse insbesondere die Struktur der verwendeten Liganden eine entscheidende Rolle für die Aktivität und Selektivität. Gezielte Synthesen und Optimierungen von Ligandenstrukturen und den resultierenden Katalysatorsystemen ermöglichen hohe Ausbeuten bei gleichzeitig reduziertem Katalysatoreinsatz.

In dieser Arbeit wird die Synthese neuartiger Benzofurylphosphin-Liganden sowie die Entwicklung darauf basierender Cobalt-Katalysatoren beschrieben, welche die Isomerisierung von Allylaminen zu Enaminen mit einer Aktivität ermöglichen, die der von industriell genutzten Rhodium-Katalysatoren entspricht. Darüber hinaus konnte das entwickelte Cobalt-Katalysatorsystem erfolgreich auf eine Reihe von Allylaminen angewendet und umfassend mechanistisch untersucht werden. Die neuartigen Benzofurylphosphin-Liganden fanden zudem Anwendung in der Palladium-katalysierten Telomerisierung von 1,3-Butadien, wobei die neuartigen Katalysatorsysteme sowohl eine ausgezeichnete Aktivität als auch hohe Ausbeuten erreichten.

Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit Ruthenium-Katalysatorsysteme entwickelt, die eine gezielte Isotopenmarkierung von 2-Propylbenzimidazol-Derivaten ermöglichen. Im Forschungsprojekt kam zudem ein Ansatz des maschinellen Lernens zum Einsatz, der auf Grundlage der generierten Daten präzise Prognosen zu Aktivitäts- und Selektivitätsbeziehungen der Ruthenium-Katalysatoren lieferte. Die resultierenden Katalysatorsysteme erzielten gute bis sehr gute Ergebnisse bei der Deuterium-Markierung. Die allgemeine Relevanz der Methode wurde zudem durch die erfolgreiche Isotopenmarkierung von Arzneistoffen belegt. Darüber hinaus wurde der Reaktionsmechanismus der neuartigen Ruthenium-Katalysatoren mithilfe spektroskopischer Methoden und Kontrollexperimenten eingehend untersucht.

Englische Zusammenfassung

The development of sustainable catalytic methodologies is essential to minimizing the resource and energy demands of modern chemical synthesis. By avoiding stoichiometric activating agents and decreasing overall energy consumption, catalytic processes can substantially reduce CO₂ emissions and environmental impact. In homogeneous catalysis, performance is governed not only by the intrinsic properties of the metal center but also by the steric and electronic characteristics of the ligand environment. Through rational design and systematic optimization, ligand frameworks can be tailored to achieve high activity and selectivity while maintaining low catalyst loadings.

This work reports the synthesis of novel benzofurylphosphine ligands, and the development of cobalt-based catalytic systems derived from them, which enable the isomerization of allylamines to enamines with activities comparable to those of rhodium catalysts currently employed in industry. The cobalt catalyst developed herein efficiently converted a wide range of allylamines, and its reaction pathway was elucidated through comprehensive mechanistic studies. Moreover, the newly synthesized benzofurylphosphine ligands were applied in the palladium-catalyzed telomerization of 1,3-butadiene, where the resulting catalytic systems exhibited both excellent activity and high yields.

In addition, this study presents the development of ruthenium catalyst systems that enable the site-selective isotopic labeling of 2-propylbenzimidazole derivatives. A machine learning approach was applied to the generated dataset to predict activity-selectivity relationships of the ruthenium catalysts. The developed systems achieved good to excellent results in deuterium labeling. Furthermore, the general applicability of the method was demonstrated through the successful labeling of pharmaceutical compounds. Finally, the reaction mechanism of the ruthenium catalysts was elucidated using spectroscopic methods and control experiments.