

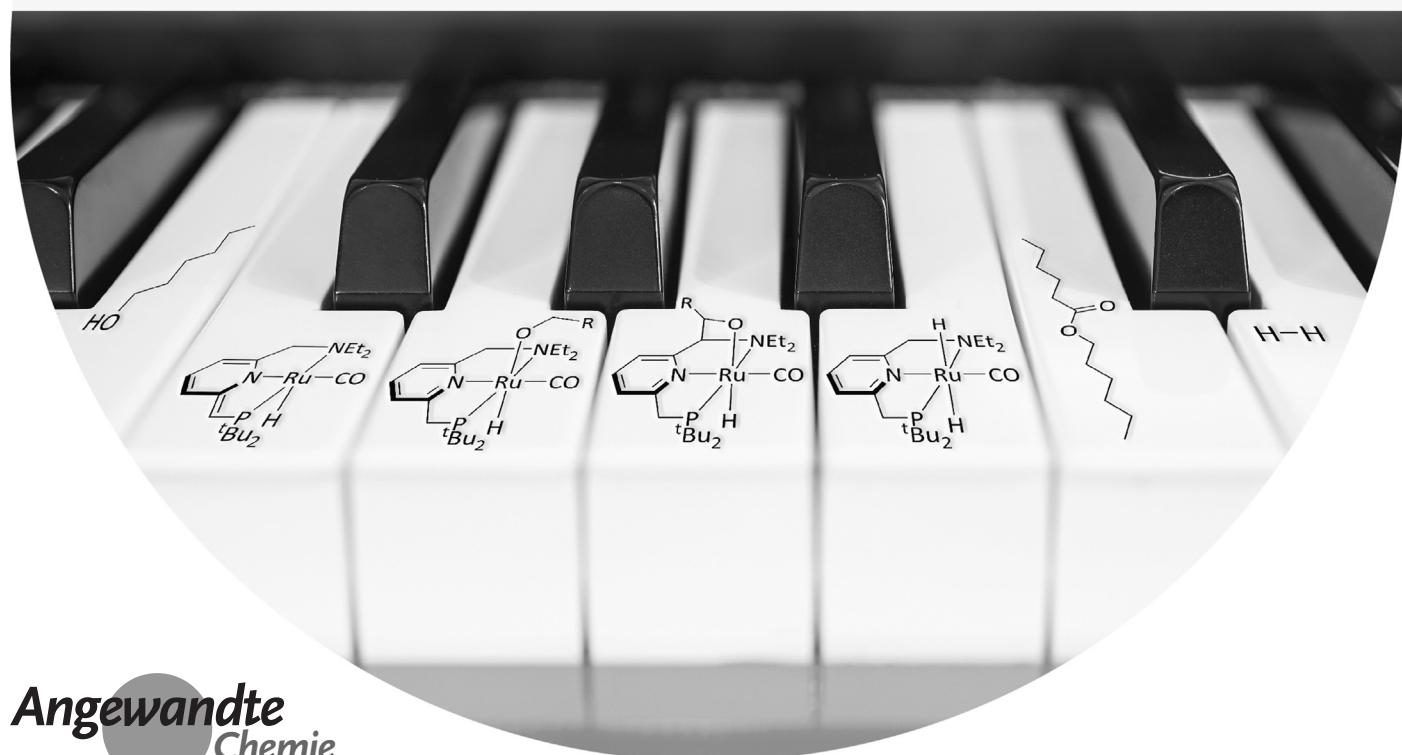
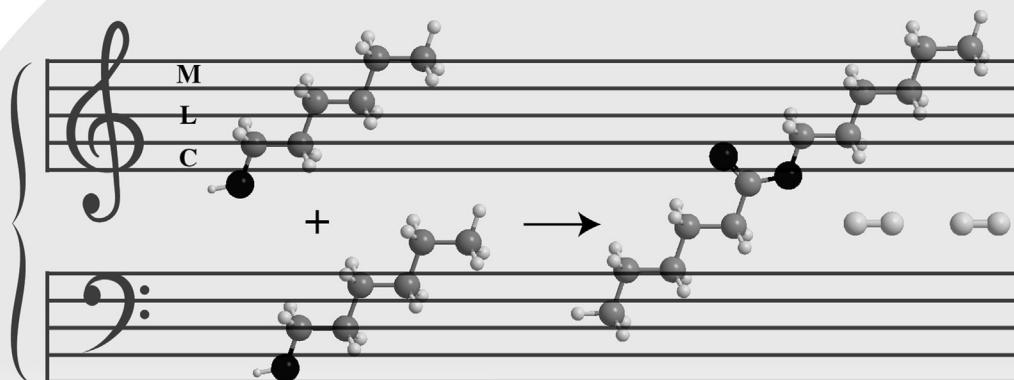
Metall-Ligand-Kooperation

Julia R. Khusnutdinova und David Milstein*

Stichwörter:

Homogene Katalyse ·
Kooperative Liganden ·
Metallkomplexe

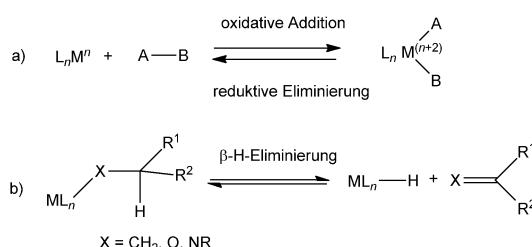
Catalizzatore Virtuoso



Die Metall-Ligand-Kooperation (MLC) hat sich zu einem wichtigen Konzept in der Übergangsmetallkatalyse in synthetischen und biologischen Systemen entwickelt. MLC bedeutet, dass sowohl das Metall als auch der Ligand direkt an der Bindungsaktivierung beteiligt sind, im Gegensatz zur klassischen Übergangsmetallkatalyse, wo der Ligand (z.B. Phosphor) nur als „Zuschauer“ agiert und sämtliche Schlüsseltransformationen am Metallzentrum ablaufen. In diesem Aufsatz diskutieren wir Beispiele von Metall-Ligand-Kooperationen, bei denen 1) sowohl das Metall als auch der Ligand im Verlauf der Bindungsaktivierung chemisch modifiziert werden und 2) die Bindungsaktivierung zu unmittelbaren Änderungen in der ersten Koordinationsschale führt, selbst wenn das reaktive Zentrum im Liganden nicht direkt an das Metall bindet. Die Bedeutung der Metall-Ligand-Kooperation für effiziente Katalyseprozesse, aber auch für die Katalysatordeaktivierung, wird besprochen.

1. Einführung

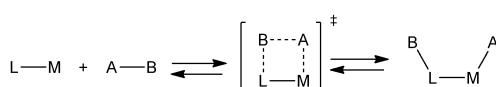
Die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren hat die Bandbreite an Reaktivitäten organischer Verbindungen drastisch erweitert, da Übergangsmetalle an zahlreichen Reaktionsarten teilnehmen können, beispielsweise der oxidativen Addition, der reduktiven Eliminierung und der β -Hydrid-Eliminierung (Schema 1 a,b). In vielen klassischen Beispielen



Schema 1. a) Oxidative Addition/reduktive Eliminierung und b) β -H-Eliminierung. Man beachte, dass diese Prozesse die Dissoziation und Assoziation von Liganden umfassen können.

von homogenen Katalysen laufen diese Transformationen am Metallzentrum ab, während die Liganden im Verlauf der Reaktion unverändert bleiben.

In Enzymen allerdings verläuft die Bindungsaktivierung auf eine andere Art. Hier sehen wir eine fein abgestimmte Ligandenumgebung, die kooperativ mit dem Metall zusammenwirkt und an der Bindungsaktivierung teilnimmt. Sowohl Ligand als auch Metallzentrum werden im Verlauf der Reaktion chemisch modifiziert (Schema 2). Zum Beispiel ver-



Schema 2. Bindungsaktivierung durch Metall-Ligand-Kooperation.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	12407
2. Metall-Ligand-Kooperation durch M-L-Bindungen	12408
3. Metall-Ligand-Kooperation durch Aromatisierung/Dearomatisierung	12419
4. Zusammenfassung und Ausblick	12441

läuft die H₂-Aktivierung in [FeFe]-, [NiFe]- und [Fe]-Hydrogenasen über eine Kooperation zwischen dem Liganden und dem Metall. Es erfolgt eine heterolytische H₂-Spaltung über der Metall-Ligand-Bindung, ohne dass sich der Oxidationszustand des Metalls ändern würde. Die Entdeckung solcher Systeme inspirierte neue Ansätze für das Liganden-Design und erweiterte das Arsenal katalytischer Transformationen, einschließlich der jüngsten Entdeckungen mehrerer umwelt-schonender und energiebezogener Reaktionen.

Dieser Aufsatz diskutiert verschiedene Arten der Metall-Ligand-Kooperation (MLC) in Bindungsbildungen und -spaltungen, die in der 1. Koordinationsschale des Metalls ablaufen (d.h. Liganden, die direkt am Metall gebunden sind, werden infolge der Bindungsbildung oder -spaltung chemisch modifiziert). Die Literatur bis Februar 2015 ist berücksichtigt. Wir führen die Diskussion anhand ausgewählter Beispiele, die folgende Kriterien erfüllen:

- 1) Sowohl das Metall als auch der Ligand nehmen an Bindungsbildungs- oder Bindungsspaltungsschritten teil.
- 2) Sowohl das Metall als auch der Ligand werden bei der Bindungsaktivierung chemisch modifiziert.
- 3) Die Koordinationsweise des kooperativen Liganden unterliegt einer signifikanten Veränderung in der ersten Koordinationsschale infolge der Bindungsaktivierung.

Darüber hinaus werden wir auf Beispiele fokussieren, in denen der Ligand nicht als permanente Abgangsgruppe agiert, da dies eine wichtige Bedingung für katalytische Anwendungen ist. Mechanistische Studien werden diskutiert,

[*] Prof. Dr. D. Milstein

Department of Organic Chemistry, Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

E-Mail: david.milstein@weizmann.ac.il

Assist. Prof. Dr. J. R. Khusnutdinova

Coordination Chemistry and Catalysis Unit
Okinawa Institute of Science and Technology

1919-1 Tancha, Onna-son, Kunigami-gun, Okinawa, 904-0495
(Japan)

welche die Beteilung einer Metall-Ligand-Kooperation am Bindungsaktivierungsprozess bestätigen. Im Verlauf von Metall-Ligand-Kooperationen auftretende Strukturänderungen werden ebenfalls illustriert. Da es nicht immer möglich ist, einen Mechanismus zweifelsfrei auszuschließen oder zu bestätigen, werden auch einige kontroverse Beispiele diskutiert, die mehrere mechanistische Szenarien umfassen können.

Folgende Fälle werden in diesem Aufsatz nicht behandelt:

- 1) Systeme mit redoxaktiven Liganden, in denen der Ligand nur am Elektronentransport zum/vom Metall teilnimmt, nicht aber an einer Bindungsbildung oder -spaltung.
- 2) Hemilabile Liganden, deren Funktion hauptsächlich darin besteht, einen koordinativ ungesättigten Zustand am Metallzentrum herzustellen, während die Bindungsaktivierung in erster Linie am Metall stattfindet.
- 3) Beispiele, in denen Metall-Ligand-Kooperation nur in der zweiten Koordinationsschale auftritt (z.B. Liganden mit nichtkoordinierten funktionellen Gruppen, die als interne Brønsted- oder Lewis-Basen wirken).

Mit Blick auf das letzte Kriterium werden Beispiele von Liganden, die die H₂-Aktivierung durch [FeFe]-Hydrogenase mit einer anhängenden Amingruppe nachahmen, hier nicht diskutiert, da das Amin sowohl in der Ausgangsverbindung als auch im Produkt der H₂-Aktivierung weitgehend in der zweiten Koordinationsschale des Metalls verbleibt. Diese Beispiele wurden in mehreren anderen Beiträgen und Übersichtsartikeln behandelt.^[1–3] Wichtig ist, diese Fälle von solchen zu unterscheiden, in denen die Modifizierung des Ligandenrückgrats (formal in der zweiten Koordinationsschale) zu signifikanten Änderungen der Liganden in der ersten Koordinationsschale führt; dies ist insbesondere für N-heterocyclische Liganden wichtig, die in mehreren tautomeren Formen mit unterschiedlichen Donoreigenschaften der N-Atome vorliegen können (siehe Abschnitt 3).

Der Aufsatz ist in zwei Hauptteile gegliedert. Abschnitt 2 behandelt Bindungsaktivierungen über einer Metall-Ligand-Bindung (siehe Schema 2), Abschnitt 3 behandelt Systeme, in denen die Bindungsaktivierung durch Metall-Ligand-Kooperation zur Trennung/Wiederherstellung des konjuguierten Systems des Liganden führt.

2. Metall-Ligand-Kooperation durch M-L-Bindungen

In diesem Abschnitt werden Beispiele von Bindungsbildungen und -spaltungen über M-L-Bindungen (Schema 2) mit verschiedenen Donoratomen (N, O, S, B und C) sowie einige katalytische Anwendungen diskutiert.

2.1. Metall-Stickstoff-Bindung

Die Aktivierung von H-H- und H-Heteroatom-Bindungen durch Metallamide oder -amine gehört zu den am besten untersuchten und am häufigsten eingesetzten Prozessen in der Katalyse. Mehrere Arten von Bindungsaktivierungsprozessen, die über Metall-Ligand-Kooperation in Amid- oder Aminkomplexen ablaufen, werden hier anhand ausgewählter Beispiele diskutiert. Das Ziel dieses Abschnitts ist nicht, alle derzeitig bekannten Systeme abzuhandeln, vielmehr sollen häufige Muster von Bindungsbildung und -spaltung und ihre Mechanismen aufgezeigt werden. Die katalytischen Anwendungen von Metallamid- und Metallaminkomplexen und ihre mechanistischen Studien wurden in mehreren neueren Übersichtartikeln detailliert beschrieben.^[2–8]

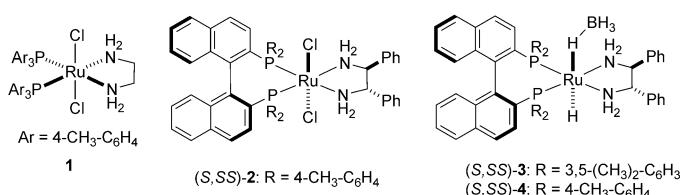
Bei der Suche nach reaktiven Ru-Katalysatoren für Ketonhydrierungen mit H₂-Gas oder 2-Propanol (Transferhydrierung) entdeckte Noyoris Gruppe, dass Diamin- oder Ethanolamin-Additive, die mindestens eine NH-Gruppe enthalten, einen starken Einfluss auf die Reaktivität der Ru-Katalysatoren haben.^[4–6] Insbesondere erwies sich [RuCl₂(PPh₃)₃] in Verbindung mit Ethylendiamin und KOH als ein wirkungsvoller Katalysator für die Hydrierung von Acetophenon; ohne Ethylendiamin oder KOH wurde eine deutlich geringere Turnoverfrequenz beobachtet.^[5,9] Wichtig ist, dass zumindest eine primäre oder sekundäre Amingruppe im Amin-Additiv vorhanden sein sollte. *N,N,N',N'*-Tetramethylenthylethylenediamin (TMEDA) war beispielsweise nicht wirksam unter analogen Bedingungen.^[5] Infolge dieser Beobachtungen wurde eine Familie von hoch aktiven Katalysatoren für Ketonhydrierungen mit Bisphosphan- und 1,2-Diaminliganden entwickelt (Schema 3).^[4–6] Dichlorokomplexe wie **1** und **2** (in Verbindung mit einer Base: KOH, KO*t*Bu, NaO*i*Pr) oder Hydrido-Borohydrido-Komplexe **3** und **4** mit chiralen BINAP- und chiralen Diaminliganden (entweder unter basefreien Bedingungen oder in Gegenwart einer Base) wirken als Präkatalysatoren in hoch effizienten enantioselektiven Ketonhydrierungen (Schema 4).^[10]



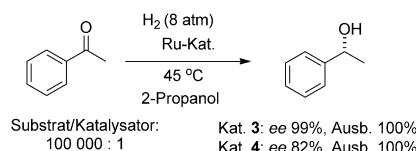
Julia Khusnutdinova promovierte an der University of Maryland und absolvierte ein Postdoktorat an der Washington University in St. Louis. 2012 schloss sie sich der Gruppe von Prof. Milstein am Weizmann Institute als Dean of Faculty an, um Ru-katalysierte Aminreaktionen in Wasser und die CO₂-Hydrierung zu MeOH zu erforschen. Sie ist derzeit Assistant Professor am Okinawa Institute of Science and Technology (OIST) und leitet die Coordination Chemistry and Catalysis Unit.



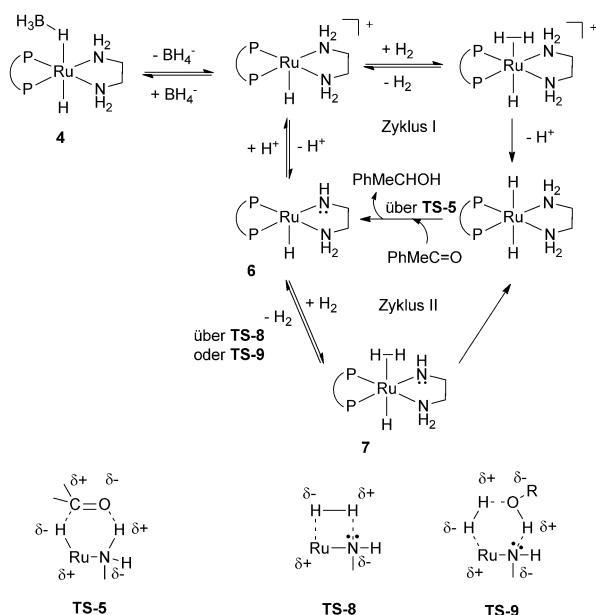
David Milstein ist der Israel Matz Professor of Chemistry und Direktor des Kimmel Center of Molecular Design am Weizmann Institute of Science. Er promovierte 1976 bei Prof. Blum an der Hebrew University und absolvierte ein Postdoktorat an der Colorado State University bei Prof. Stille. 1979 wurde er Forschungsleiter bei DuPont CR&D, bevor er 1986 an das Weizmann Institute wechselte, wo er 1996–2005 dem Department of Organic Chemistry vorstand. Er erhielt mehrere Auszeichnungen, darunter 2012 den Israel Prize.



Schema 3. Difunktionelle Bisphosphandiamin-Katalysatoren für die Keton-Hydrierung.



Schema 4. Enantioselektive Hydrierung von Acetophenon.



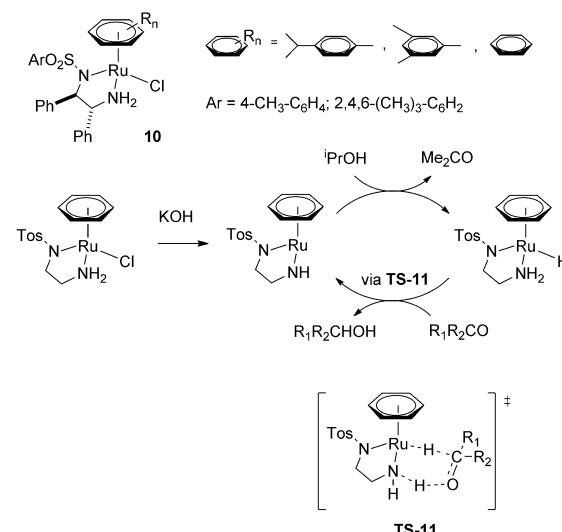
Schema 5. Mechanismus der Acetophenon-Hydrierung mit dem Katalysator 4. Die Arylgruppen des Diamin-Rückgrats und des Diphosphans sind zur klareren Darstellung weggelassen.

Mechanistische Studien der Ketonhydrierung führten zu dem vorgeschlagenen dualen Reaktionsweg in Schema 5. Der relative Beitrag der Zyklen I und II hängt jeweils von den Reaktionsbedingungen ab. Es wurde vorgeschlagen, dass die Ketonhydrierung über einen Außensphärenmechanismus mit dem sechsgliedrigen pericyclischen Übergangszustand **TS-5** verläuft (Schema 5).^[10] Nach diesem Mechanismus werden das Proton vom Aminliganden und das Hydrid vom Metall simultan auf eine C=O-Gruppe übertragen, um einen formalen 16e⁻-Amidkomplex **7** zu bilden.^[11] Bergens et al. schlugen später vor, dass im Übergangszustand eine partielle Ru-O-Bindung oder eine starke H-Bindung zwischen der NH- und der Alkoxidgruppe vorliegt, basierend auf der be-

obachteten Bildung eines Alkoxid-Intermediats bei tiefen Temperaturen.^[12]

Es wurde postuliert, dass die kooperative Aktivierung von H₂ durch **7** in Zyklus II entweder über den viergliedrigen Übergangszustand **TS-8**^[13] oder über einen Alkohol-unterstützten Reaktionsweg mit dem sechsgliedrigen Übergangszustand **TS-9** verläuft (Schema 5).^[10]

Noyori, Ikariya et al. entwickelten Transferhydrierungen mit den Ru-Aren-Komplexen $\{[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Aren})_2]\}$ als Katalysatoren.^[4,7,14] Ähnlich wie beim Phosphansystem wurde eine erhebliche Beschleunigung der Transferhydrierung von Ketonen beobachtet, wenn dem Ru-Aren-Komplex Ethanolamin oder andere Additive mit zumindest einem primären oder sekundären Amine zugesetzt wurden („NH-Effekt“).^[4,14,15] Die Prækatalysatoren **10**, die chirale Aminsulfonylamid-Liganden tragen, katalysieren in Gegenwart einer Base die enantioselektive Transferhydrierung von Ketonen. Ähnlich wurde vorgeschlagen, dass der Wasserstofftransfer auf das Keton über einen konzentrierten Reaktionsweg mit simultanem Transfer des NH-Protons und des RuH-Hydrids auf eine Carbonylgruppe stattfindet (**TS-11**) (Schema 6).^[4,16]

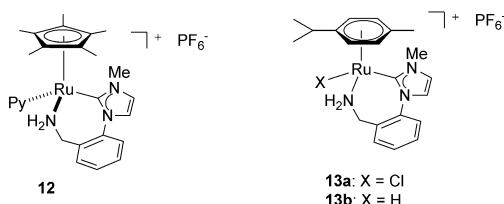


Schema 6. (Aren)Ru-basierte difunktionelle Katalysatoren für die enantioselektive Transferhydrierung von Ketonen und der vorgeschlagene Mechanismus (Ph-Gruppen des Diamins sind zur Klarheit weggelassen).

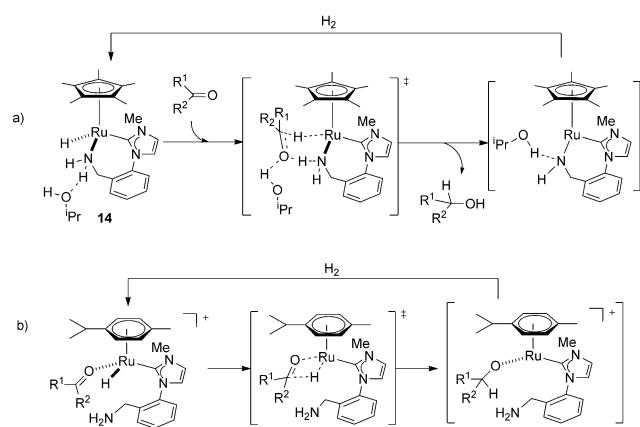
Der Außensphärenmechanismus wurde auch für andere Ru-, Rh- und Ir-Systeme vorgeschlagen und durch Messung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE) und Computerstudien ausführlich studiert.^[16–18] Zum Beispiel wurden für die Reaktion von [(*p*-Cymol)Ru(HNCHPhCHPhNTs)] mit Isopropylalkohol mit (CD₃)₂CHOH, (CD₃)₂CDOH, (CD₃)₂CHO und (CD₃)₂CDOD die KIEs gemessen. Der KIE für den Wasserstofftransfer von OH zu N war 1.79, und der KIE für den Wasserstofftransfer von CH zu RuH 2.86. Der KIE für den Wasserstofftransfer von einem doppelt markierten Substrat, (CD₃)₂CDOD, war 4.88, was ungefähr dem Produkt der

beiden individuellen KIEs entspricht, im Einklang mit einem konzertierten Transfer.^[17]

Die Gegenwart der NH-Gruppe und des Metallhydrids in einem Hydrierungskatalysator besagt nicht notwendigerweise, dass ein Außensphärenmechanismus der C=O-Hydrierung stattfindet. Die Hydrizität des Ru-H und die Azidität des NH sowie die Hemilabilität der Liganden haben ebenfalls einen wichtigen Einfluss darauf, welcher Reaktionsweg beschritten wird. Zum Beispiel untersuchten Morris et al. die Mechanismen der Ketonhydrierung mit Ru-Komplexen, die N-heterocyclische Carbenliganden (NHCs) mit primären Aminsubstituenten aufwiesen (Schema 7). Für die vom Präkatalysator **12** katalysierte Ketonhydrierung wurde ein Alkohol-unterstützter Außensphärenmechanismus vorgeschlagen, demzufolge der Wasserstofftransfer – ähnlich wie bei den Noyori-Systemen – von einer in situ gebildeten neutralen Ru-Hydrid-Spezies **14** erfolgt (Schema 8, Weg a). Ein Außensphärenmechanismus wurde auch für die durch **12** katalysierte Es-



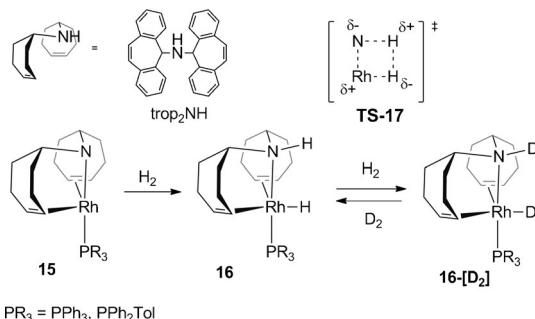
Schema 7. Ru-Präkatalysatoren mit NHC-substituierten Aminen.



Schema 8. Vorgeschlagene Außensphären- (a) und Innensphärenmechanismen (b) der Keton-Hydrierung mit **12** bzw. **13** als Katalysatoren.

terhydrierung postuliert.^[20] Andererseits besagen experimentelle und Computerstudien, dass ein analoger Außensphärenmechanismus für den Komplex **13b** ungünstig ist, wahrscheinlich wegen der verringerten Nukleophilie der kationischen Hydridspezies.^[21] Basierend auf kinetischen und KIE-Studien sowie theoretischen Untersuchungen wurde ein Innensphärenmechanismus vorgeschlagen (Schema 8, Weg b).^[21]

Grützmacher et al. entwickelten Diolefinamin-Liganden, welche die konzertierte heterolytische Spaltung von H₂ über der Metall-Amid-Bindung unterstützen (Schema 9). Zum



Schema 9. Heterolytische H₂-Aktivierung durch Diolefin-Amid-Rh-Komplexe.

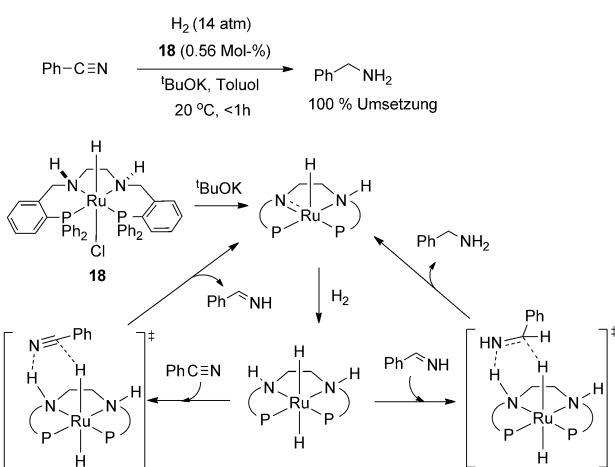
Beispiel aktiviert der Rh-Komplex **15** heterolytisch H₂ (1 atm) – selbst bei -78°C – und ergibt den Hydrido-Amin-Komplex **16**.^[22] Anders als in der klassischen oxidativen Addition bleibt der Oxidationszustand des Metalls (Rh^I) während der konzertierte H₂-Heterolyse unverändert. Diese Reaktion ist reversibel, und setzt man **16** D₂-Gas aus, findet ein selektiver H/D-Austausch unter Bildung von **16-[D₂]** statt. Die umgekehrte Reaktion von **16-[D₂]** mit H₂ wurde ebenfalls beobachtet und NMR-spektroskopisch verfolgt. Aus den Messungen wurde geschlossen, dass der Austausch simultan an den Rh-H- und NH-Positionen stattfindet.^[22] Diese Studien verweisen auf eine konzertierte heterolytische H₂-Spaltung über einen viergliedrigen Übergangszustand **TS-17**. Der Metall-Ligand-kooperative Mechanismus wurde durch DFT-Studien untermauert, die außerdem ergaben, dass die klassische oxidative Addition von H₂ an ein Rh^I-Zentrum in **15** unter Bildung von Rh^{III}-Dihydrid ein ungünstiger endothermer Prozess ist.^[22] Die Diolefinamid-Komplexe dieses Typs erwiesen sich als aktive Katalysatoren für eine Vielzahl von direkten Hydrierungen, Transferhydrierungen und Dehydrierungen, einschließlich der Hydrierung von Ketonen und Iminen, der dehydrierenden Kupplung von Alkoholen mit MeOH, Aminen, Wasser (Esterbildung), Amiden und Carboxylaten.^[23]

Ein Außensphärenmechanismus wurde auch für die Hydrierung von Nitrilen mit dem Ru-Katalysator **18** mit einem vierzähligen PNNP-Liganden vorgeschlagen. Die Umsetzung umfasst die sequenzielle Hydrierung der CN-Dreifachbindung des Nitrils und der CN-Doppelbindung des Imins (Schema 10).^[24]

Morris et al. berichteten über die effiziente asymmetrische Transferhydrierung von Ketonen mit Fe-Katalysatoren mit einem aliphatischen vierzähligen PNNP-Liganden. Die mechanistischen Studien sprechen ebenfalls für einen Außensphärenmechanismus.^[25]

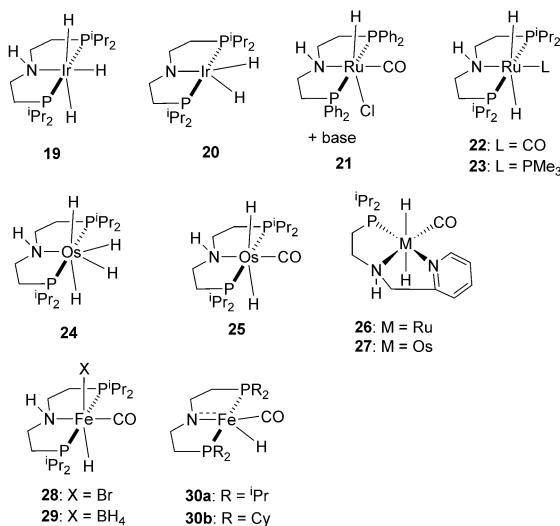
Die Verwendung von Aminophosphan-Ru-Komplexen für die katalytische Dehydrierung von Boran-Amin-Addukten wurde von Fagnou et al. vorgestellt.^[26]

Die aliphatischen dreizähnigen Pinzettengliganden mit einem zentralen Amid- oder Amin-Stickstoffdonor bieten eine vielseitige Plattform für die Untersuchung von Metall-Ligand-Kooperationen in der Katalyse. Die ersten Beispiele für die reversible heterolytische Spaltung von H₂, in denen Disilylamido-PNP-Komplexe später Übergangsmetalle ein-



Schema 10. Vorgeschlagener Mechanismus der Nitril-Hydrierung mit **18** als Katalysator.

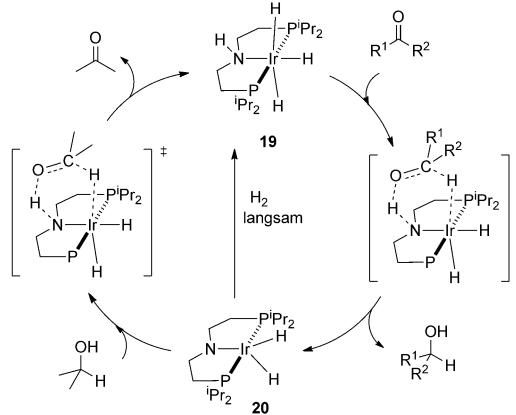
gesetzt wurden, erforschten Fryzuk et al. ab Anfang der 80er Jahre.^[27] Die katalytische Alkenhydrierung mit solchen Komplexen wurde ebenfalls studiert.^[27] Zahlreiche Beispiele von katalytischen Anwendungen von Ru-, Ir-, Os- und Fe-Komplexen (Schema 11) mit aliphatischen PNP- und PNN-Liganden (Schema 10) sind beschrieben.



Schema 11. Komplexe mit aliphatischen PNP-Pinzeltenliganden für die katalytische Hydrierung, Transferhydrierung und Dehydrierung.

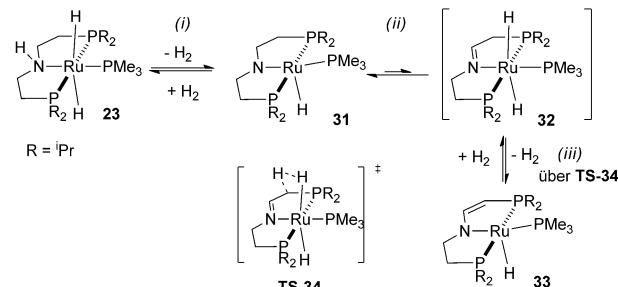
Liganden in der Hydrierung und Transferhydrierung wurden kürzlich beschrieben.^[28–30] Zum Beispiel sind die Ir-Komplexe **19** und **20** (Schema 11) Katalysatoren der direkten Hydrierung und Transferhydrierung von Ketonen und Iminen und für die Hydrierung von CO₂ zu Formiat.^[31] Die Ru-Komplexe **21**, **22** und **23** wurden für die Transferhydrierung von Ketenen,^[32] die Hydrierung von Estern^[33] und Aziden^[34] sowie die Dehydrierung von Alkoholen^[35] und Amin-Boran-Addukten^[36] eingesetzt. Experimentelle und Computerstudien ergeben, dass Metall-Ligand-Kooperation über eine Metall-

Amid- oder Metall-Amin-Bindung eine wichtige Rolle in diesen Reaktionen spielen könnte. Für die Ir-katalysierte Transferhydrierung von Ketonen wurde ein Außenosphärenmechanismus für den Wasserstofftransfer von Ir-H/N-H zum Carbonyl vorgeschlagen, ähnlich dem Noyori-Morris-Mechanismus (Schema 12).^[37] Für die PNN-Komplexe **26** und **27** wurden sowohl Innen- als auch Außenosphärenmechanismen als plausibel eingestuft, basierend auf der Gegenwart eines potentiell hemilabilen Pyridin-Arms.^[38]



Schema 12. Vorgeschlagener Mechanismus der (PNP)Ir-katalysierten Keton-Hydrierung.

Interessanterweise können Komplexe mit aliphatischen PNP-Liganden auch eine andere Art der H₂-Eliminierung zeigen, nämlich unter Beteiligung des Ligandenrückgrats. Zum Beispiel geht der Komplex **23** eine doppelte H₂-Eliminierung zu **33** ein, das ein ungesättigtes Ligandenrückgrat aufweist (Schema 13). Mechanistische Studien besagen, dass

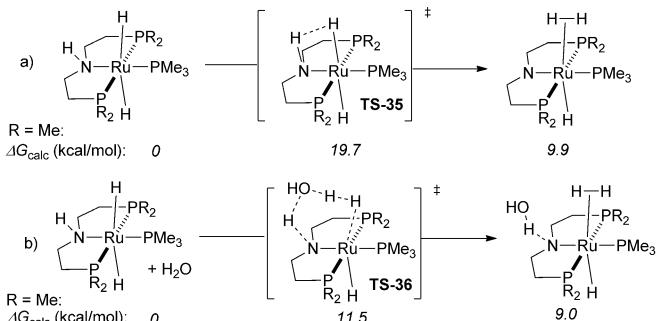


Schema 13. Doppelte H₂-Eliminierung aus **23**.

die erste H₂-Eliminierung über den Transfer des NH-Protons zum Metallhydrid verläuft (Schritt (i) in Schema 13; siehe auch Schema 14).^[39] Die entstehende Amidspezies **31** geht eine β-Hydrid-Eliminierung zu einem instabilen Imin-Intermediat **32** ein (Schritt (ii)), das durch Protonentransfer von einem C-H im Ligandenrückgrat zum Hydridliganden weiteres H₂ eliminiert (Schritt (iii) in Schema 11, über **TS-34**). Diese Reaktivität erinnert an die H₂-Eliminierung aus aro-

matischen PNP-Ru-Komplexen, die in Abschnitt 3.1 diskutiert wird.

Die H₂-Eliminierung in Schritt (i) (Schema 13) könnte die direkte Kupplung des NH-Protons mit einem Ru-H über einen viergliedrigen Übergangszustand **TS-35** in Abwesenheit protischer Lösungsmittel beinhalten, ähnlich wie bei den oben diskutierten Amidkomplexen (Schema 14, Weg (a)).



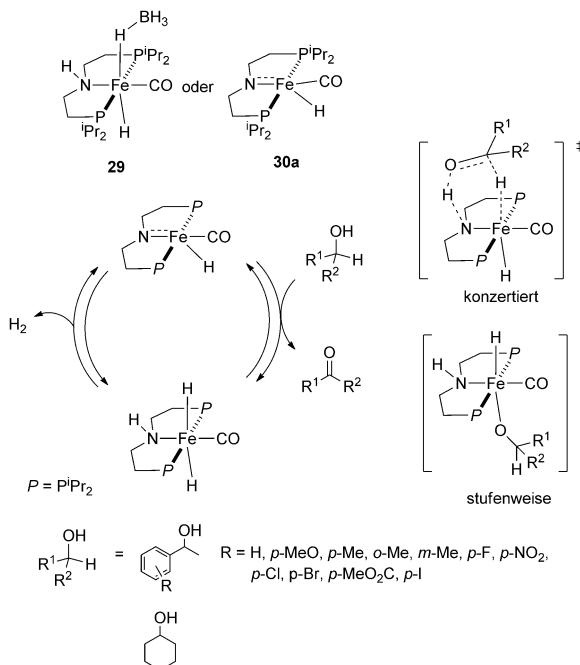
Schema 14. Vorgeschlagene Reaktionswege der H₂-Eliminierung aus **29** und berechnete freie Energien (kcal mol⁻¹).

Ein alternativer Mechanismus ist in Gegenwart von Wasser möglich, das als Protonenüberträger zwischen NH und einem Hydrid agieren kann. Nach DFT-Studien des Modellsystems (R = Me in Schema 14) ist die Reaktionsbarriere (ΔG^\ddagger) des wasserkatalysierten Weges (b) über das Intermediat **TS-36** um 8 kcal mol⁻¹ niedriger als für den Weg (a).^[28,39] Protoneaustausch-NMR-Studien offenbarten außerdem einen stereoselektiven Austausch zwischen Wasser und Ru-H, im Einklang mit dem wasser vermittelten Weg (b). Die Bedeutung von protischen Lösungsmitteln als Protonenüberträger zwischen Liganden und Metall wurde außer für die Metall-Amid- und Metall-Amin-Kooperation auch für viele andere Ligandengerüste vorgeschlagen, die in bindungsaktivierenden Metall-Ligand-kooperativen Systemen teilnehmen (siehe Abschnitt 3).

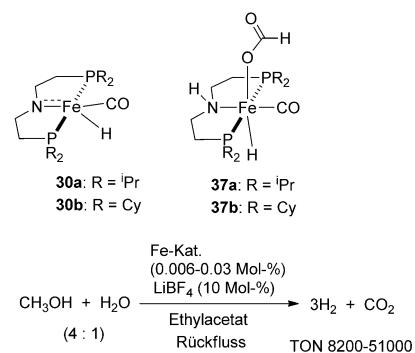
Die Fe-Komplexe **29** und **30a** mit aliphatischem PNP-Liganden erwiesen sich als katalytisch aktiv in der Dehydrierung von Alkoholen unter basefreien Bedingungen.^[40] Sowohl konzertierte (über Metall-Ligand-Kooperation) als auch stufenweise Mechanismen wurden betrachtet, die sich anhand der experimentellen Daten aber nicht unterscheiden ließen (Schema 15).

Basierend auf DFT- und NMR-Studien wurde für die Hydrierung von Estern zu Alkoholen mit **29** als Katalysator ein Außensphärenmechanismus (konzertierte) vorgeschlagen.^[30]

Beller et al. berichteten, dass der Eisenkomplex **29** auch die Dehydrierung von MeOH in Gegenwart von KOH katalysiert.^[41] Kürzlich wurde gefunden, dass die Fe-Komplexe **30a,b** und **37a,b** unter basefreien Bedingungen in der Gegenwart von LiBF₄ als Lewis-Säure-Kokatalysator katalytisch aktiv sind (Schema 16).^[42] Mechanistische Studien der Reaktion und DFT-Analysen besagen, dass Metall-Ligand-Kooperation wahrscheinlich eine Rolle spielt und ein konzenterter Außensphärenmechanismus vorliegt.

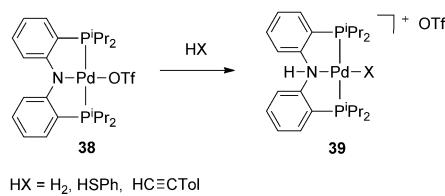


Schema 15. Vorgeschlagene Mechanismen der Fe-katalysierten akzeptorfreien Dehydrierung von Alkoholen.



Schema 16. Fe-katalysierte Dehydrierung von MeOH in Gegenwart eines Lewis-Säure-Kokatalysators.

Im Vergleich zu den aliphatischen PNP-Liganden ist der Amid-Stickstoff in Diarylamid-PNP-Komplexen deutlich weniger basisch, und es ist unwahrscheinlich, dass Metall-Ligand-Kooperation eine größere Rolle in solchen Systemen spielt. Zum Beispiel berichteten Ozerov et al., dass der Palladiumkomplex **38** mit einem Diarylamid-PNP-Liganden die heterolytische Spaltung von H-X-Bindungen (HX = H₂, terminales Alkin, Thiol) unter Bildung von **39** bewirkt (Schema 17).^[43] Obwohl diese Reaktionen letztlich zu einer Addition der H₂-Bindung an die Pd-Amid-Bindung führen, wurde der direkte Transfer eines Protons von H₂ zum Amid-Stickstoff als unwahrscheinlich eingeschätzt. Der für die H₂-Aktivierung vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit der Koordination von H₂ an das Pd-Zentrum zur Bildung von [(PNP)Pd(H₂)]⁺. Daran schließt sich ein intermolekularer Protonentransfer vom koordinierten H₂ zum Amid-Stickstoff

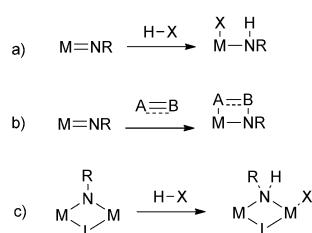


HX = H₂, HSPh, HC≡CTol

Schema 17. Heterolytische HX-Spaltung durch den Pd-Diarylamid-Komplex.

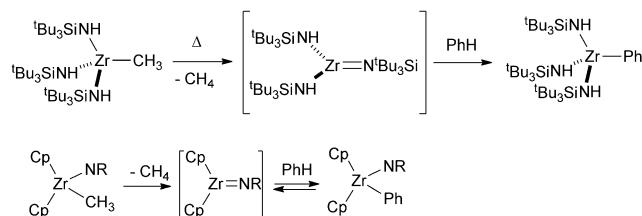
an, der durch eine externe Brønsted-Base (Triflat oder Lösungsmittel) unterstützt wird. Die Aktivierung von B-B- und B-H-Bindungen durch (PNP)Pd-Komplexe mit schwach koordinierenden Anionen wurde ebenfalls beschrieben, und es wurde die Möglichkeit einer oxidativen Addition unter Bildung eines Pd^{IV}-Intermediats vorgeschlagen. Allerdings erhielt man keine schlüssigen experimentellen Hinweise, die für die Bildung von Pd^{IV}-Intermediaten in dieser Reaktion sprächen.^[44]

Die kooperative Bindungsaktivierung in einkernigen Imid-Komplexen ist ebenfalls gut bekannt. Die Anwendung solcher Systeme in der Katalyse ist jedoch problematisch, vor allem weil die Bindungsaktivierung durch hoch reaktive Metallimide irreversibel ist (Schema 18a,b). Es ist bekannt,



Schema 18. Metall-Ligand-Kooperation in einkernigen Imido- und zweikernigen Imido-verbrückten Komplexen.

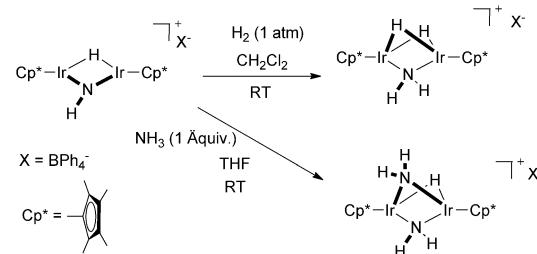
dass einkernige Imido-Komplexe von frühen Übergangsmetallen C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen über einen 1,2-Additionsmechanismus spalten (Schema 18a) und mit der M-Imid-Bindung Cycloadditionen an C-C- und C-Heteroatom-Doppel- und -Dreifachbindungen eingehen (Schema 18b).^[45,46] Zum Beispiel spalten Zirconium(IV)-Imido-Komplexe die C-H-Bindung von Benzol und ergeben einen Phenylamido-Komplex (Schema 19).^[45] Eine katalytische Nutzung dieser Reaktivität ist jedoch schwierig, da die entstehenden Produkte stabil und daher kaum in der Lage sind,



Schema 19. C-H-Bindungsaktivierung durch Zr-Imido-Komplexe.

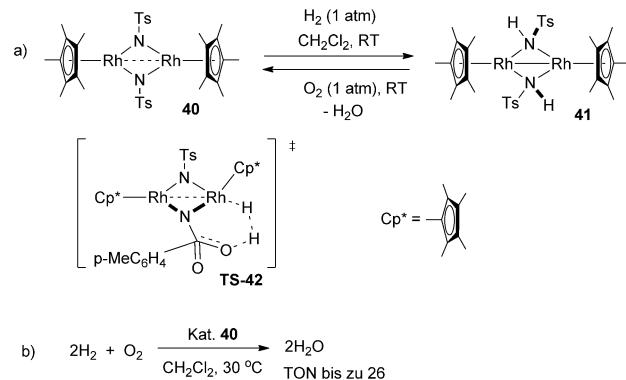
weitere Funktionalisierungen einzugehen (insbesondere findet in Gegenwart eines d⁰-Metallzentrums keine reduktive Eliminierung statt).

Verbrückte zweikernige Imido-Komplexe können als difunktionelle Lewis-Säure/Lewis-Base-Systeme die heterolytische Spaltung von H-H- und H-X-Bindungen bewirken (Schema 18c).^[47] Als ein Beispiel beschrieben Ikariya, Kuwata et al. die heterolytische Spaltung von H₂ und NH₃ (Schema 20); diese Reaktivität könnte für die N₂-Fixierung mit zweikernigen Komplexen später Übergangsmetalle relevant sein.^[48]



Schema 20. H-H- und N-H-Bindungsspaltung durch einen Imido-verbrückten Diiridium-Komplex.

Der zweikernige Bis(tosylimido)-verbrückte Rh^{III}-Komplex **40** bewirkt die heterolytische Spaltung von H₂ zum Bis(amido)-verbrückten Rh^{II}-Komplex **41** (Schema 21a).^[49] Eine DFT-Studie zeigt, dass ein plausibler Reaktionsmechanismus mit der Sulfonyl-vermittelten heterolytischen H₂-Spaltung beginnt (**TS-42** in Schema 21), gefolgt von einem Protonen-



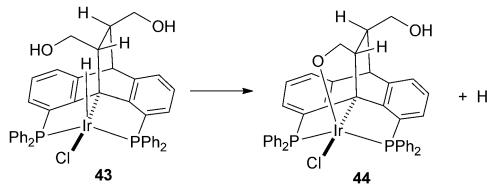
Schema 21. H₂-Aktivierung durch einen zweikernigen Rh-Tosylimido-Komplex.

transfer vom Sulfonyl-Sauerstoff zum Imid-Stickstoff und der Protonenwanderung von Rh-H zu einem weiteren Imid. Experimentelle Hinweise auf Rh-Hydrid-Intermediate wurden erhalten. Interessanterweise kann das Ausgangsmaterial durch die Reaktion mit O₂ zurückgewonnen werden, was die katalytische Oxidation von H₂ mit O₂ zu Wasser in der Gegenwart von **40** ermöglicht (Schema 21b).^[49]

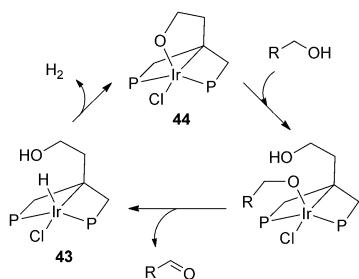
2.2. Metall-Sauerstoff-Bindung

Verglichen mit Metallamid- und Metallamin-Komplexen kommt es bei Metallalkoxid- und Metall-Alkohol-Komplexen weit weniger häufig zur Metall-Ligand-Kooperation. Der Grund ist die geringere Basizität von koordinierten Alkoxiden bzw. die höhere Labilität von koordinierten Alkoholen in Komplexen später Übergangsmetalle.

Gelman et al. beschrieben einen Pinzettenskomplex **33** mit einem Dibenzobarrelen-basierten PCP-Pinzettensliganden, der die akzeptorfreie Dehydrierung von Alkoholen zu Ketonen und Estern katalysiert. Eine versuchte Kristallisation von **43** resultierte in der Freisetzung von H₂-Gas, vermutlich verursacht durch die intramolekulare Wechselwirkung von Ir-H mit einem verfügbaren OH-Proton. Die Reaktion liefert den Komplex **44** mit einem koordinierten Alkoxid-Henkel (Schema 22). Ein solcher H₂-Freisetzungsschritt wurde für die katalytische Dehydrierung von Alkoholen vorgeschlagen. Im Unterschied zu den Noyori-Systemen wurde postuliert, dass die Alkohol-Dehydrierung über einen Innensphärenmechanismus unter Koordination und β-Hydrid-Eliminierung des Alkoxids verläuft (Schema 23).^[50]



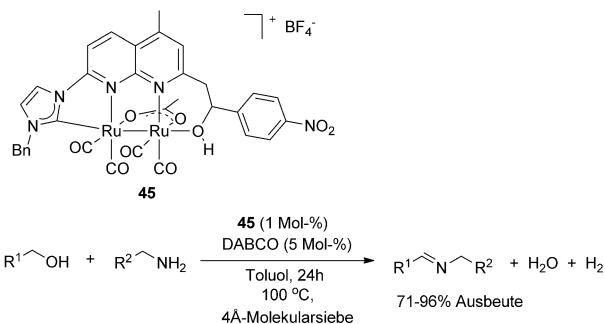
Schema 22. H₂-Extrusion aus dem [(PCP)IrH(Cl)]-Komplex **43** mit flexiblem OH-Arm.



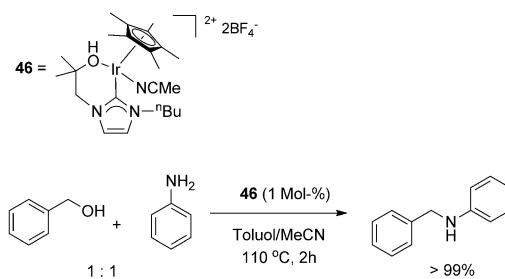
Schema 23. Vorgeschlagener Mechanismus der Alkohol-Dehydrierung zu Ketonen mit **33** oder **34** als Katalysator.

Ein Ru-Komplex mit einem analogen Dibenzobarrelen-PCP-Liganden erwies sich als Katalysator für die akzeptorfreie Dehydrierung von Alkoholen und die akzeptorfreie dehydrierende Kupplung von Alkoholen mit Aminen zu Iminen. Für die Freisetzung von H₂ wurde ein ähnlicher Reaktionsweg unter Beteiligung von Ru-H/OH-Wechselwirkungen vorgeschlagen.^[51]

Ein ähnlicher Reaktionsweg der H₂-Eliminierung könnte auch in der dehydrierenden Kupplung von Aminen mit Alkoholen zu Iminen mit dem zweikernigen Komplex **45** in Gegenwart einer Base beschriften werden, obwohl der Me-



Schema 24. Dehydrierende Kupplung von Aminen mit Alkoholen mit einem zweikernigen Ru-Komplex als Katalysator.



Schema 25. Alkylierung von Anilinen mit Benzylalkohol mit dem Katalysator **46**.

chanismus der H₂-Eliminierung nicht näher untersucht wurde (Schema 24).^[52]

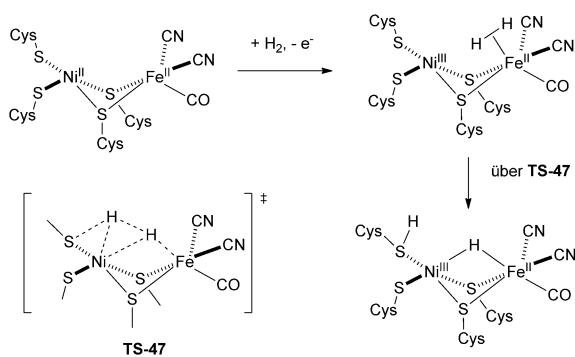
Der Iridiumkomplex **46** mit einem NHC-verknüpften Alkohol katalysierte die Alkylierung von Aminen mit Alkoholen (Schema 25). Der Mechanismus wurde nicht untersucht, und sowohl Innen- als auch Außensphärenmechanismen wurden für dieses System als plausibel angesehen.^[53] Die kooperative Si-H-Bindungsspaltung durch einen Diphosphan-Dialkoxid-Fe^{II}-Komplex einhergehend mit der Silylierung eines der Alkoxidliganden wurde kürzlich von Rauchfuss et al. beschrieben.^[54]

Insgesamt gesehen bewirkt die größere Labilität der Alkohol- im Vergleich zu Aminliganden, dass in Hydrierungen oder Transferhydrierungen von Carbonylverbindungen Innenosphärenmechanismen (über die β-Hydrid-Eliminierung aus Alkoxid-Intermediaten) möglich sind und mit Außenosphärenmechanismen konkurrieren können.

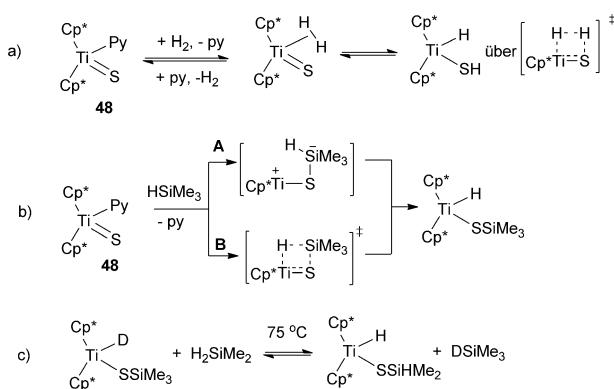
2.3. Metall-Schwefel-Bindung

Die Aktivierung von H₂ durch M-S-Kooperation ist von großer Bedeutung für den Mechanismus der H₂-Oxidation zu H⁺ in [NiFe]-Hydrogenase, für die anhand experimenteller und Computerstudien vorgeschlagen wurde, dass die H₂-Spaltung über der Ni-S-Bindung durch das koordinierte S-Atom eines Cysteins unterstützt wird (Schema 26).

Dies inspirierte Untersuchungen der Metall-Schwefel-Kooperation für die Aktivierung von H₂ und H-X-Bindungen. Heterolytische H₂- und H-X-Bindungsspaltungen sind für



Schema 26. Vorgeschlagener Mechanismus der H_2 -Spaltung in [NiFe]-Hydrogenase.



Schema 27. H-H- und Si-H-Bindungsaktivierung durch einen Ti-Sulfid-Komplex und vorgeschlagene Mechanismen: a) H_2 -Aktivierung, b) Si-H-Aktivierung, c) reversible Si-H/Si-D-Aktivierung.

Metallkomplexe mit verschiedenen Arten von S-Donorliganden bekannt, einschließlich terminalen und verbrückenden Sulfiden und Thiolaten.

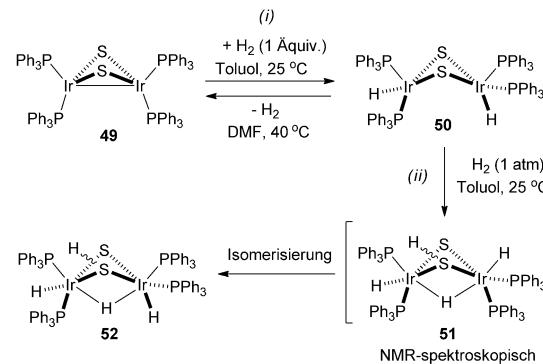
Der von Bergman, Andersen et al. beschriebene Titan-Sulfid-Komplex **48** katalysierte die reversible Aktivierung von H_2 (Schema 27a).^[55] Basierend auf detaillierten Isotopen- und NMR-Studien wurde ein konzertierter Mechanismus über einen polarisierten viergliedrigen Übergangszustand formuliert (Schema 25 a). Im Einklang mit diesem Mechanismus lieferte die Umsetzung von $[(Cp^*)_2Ti(py)(S)]$ mit HD ein Gleichgewichtsgemisch von $[(Cp^*)_2Ti(H)(SD)]$ und $[(Cp^*)_2Ti(D)(SD)]$, und weder H_2 oder D_2 wurden nachgewiesen. Darüber hinaus zeigten 1H -NMR-EXSY-Experimente, dass die Geschwindigkeiten des Austauschs von H_2 mit den Ti-H- und SH-Positionen identisch waren, im Einklang mit dem konzertierten Reaktionsweg.^[55]

Der Komplex **48** katalysierte außerdem die Aktivierung von Si-H-Bindungen (Schema 27b,c). Zwei mögliche Mechanismen wurden in Betracht gezogen: Weg **A** über ein pentakoordiniertes Silicium-Intermediat und Weg **B** über einen viergliedrigen Übergangszustand (Schema 27b).^[55] Basierend auf der Beobachtung eines normalen kinetischen Isotopeneffekts in der Silan-Aktivierung schlossen die Autoren auf den Weg **B** als den wahrscheinlicheren Mechanismus, da davon auszugehen ist, dass die Si-H-Bindung im

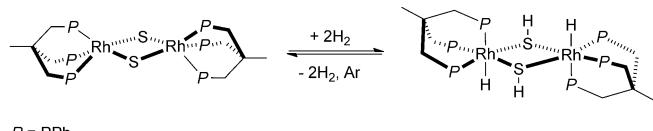
Übergangszustand deutlich geschwächt wird. Für den Weg **A** wäre ein inverser Isotopeneffekt zu erwarten, basierend auf früheren Studien zur Si-H-Addition in Metall-Imid-Komplexe.^[56] Die Si-H-Aktivierung ist reversibel: Wurde $[(Cp^*)_2TiD-(SSiMe_3)]$ in Gegenwart von H_2SiMe_2 erwärmt, entstand eine Mischung aus dem Ausgangsmaterial, $[(Cp^*)_2TiH-(SSiHMe_2)]$, und DSiMe₃, es wurden aber keine H/D-gemischten Produkte nachgewiesen (Schema 27c). Dies ist im Einklang mit einer intramolekularen 1,2-Eliminierung von Si-H-Bindungen, die streng paarweise stattfindet.

Rauchfuss et al. beschrieben den zweikernigen Ir-Komplex **49** mit verbrückenden Sulfiden, der zwei Arten von H_2 -Aktivierungen eingeht: Eine homolytische H_2 -Aktivierung, die zur Bildung des Dihydrid-Komplexes **50** führt, und daran anschließend die heterolytische Aktivierung eines weiteren Äquivalents von H_2 unter Bildung von **51** mit verbrückenden Hydrid- und Hydrosulfid-Liganden (Schema 28).^[57] Der instabile Komplex **51**, der NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, isosomerisiert letztlich zu **52**.

Die heterolytische Spaltung von 2 Äquivalenten H_2 wurde auch mit einem zweikernigen Sulfid-verbrückten Rh-Komplex mit triphos-Ligand beobachtet (Schema 29).^[58]

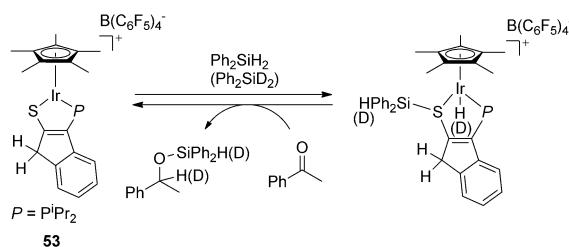


Schema 28. H_2 -Aktivierung durch einen zweikernigen Bis(sulfid)-verbrückten Ir-Komplex: i) homolytische Aktivierung; ii) heterolytische Aktivierung.



Schema 29. Heterolytische H_2 -Spaltung durch einen zweikernigen Triphos-Rh-Komplex.

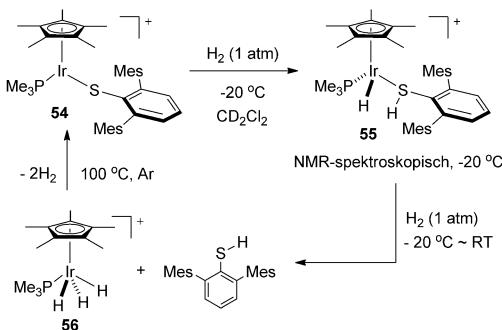
Die reversible Aktivierung von Si-H-Bindungen durch den kationischen Ir-Komplex **53** mit einem P,S-Liganden wurde durch Stradiotto et al. beschrieben und führte letztlich zur Addition von Si-H an die Ir-S-Bindung (Schema 30). Detaillierte mechanistische Studien wurden nicht durchgeführt, und es bleibt herauszufinden, ob diese Reaktivität eine Metall-Ligand-Kooperation beinhaltet.^[59] Obwohl der Komplex **53** durch die Reaktion mit einem Keton zurückgewon-



Schema 30. Si-H-Aktivierung durch einen kationischen Ir-Komplex **53**.

nen werden konnte, war es kein effektiver Katalysator für die Ketonhydrosilylierung.^[59]

Die Reaktivität von koordinativ ungesättigten Ir-, Rh- und Ru-Komplexen mit sperrigen Thiolatliganden wurde von den Gruppen von Ohki, Tatsumi und Oestreich untersucht. Die reversible Heterolyse von H_2 durch den Ir-Komplex **54** läuft bei niedrigen Temperaturen ab und liefert den Komplex **55** als Hauptprodukt, der durch NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde (Schema 31).^[60] Dies ist ein seltenes Bei-



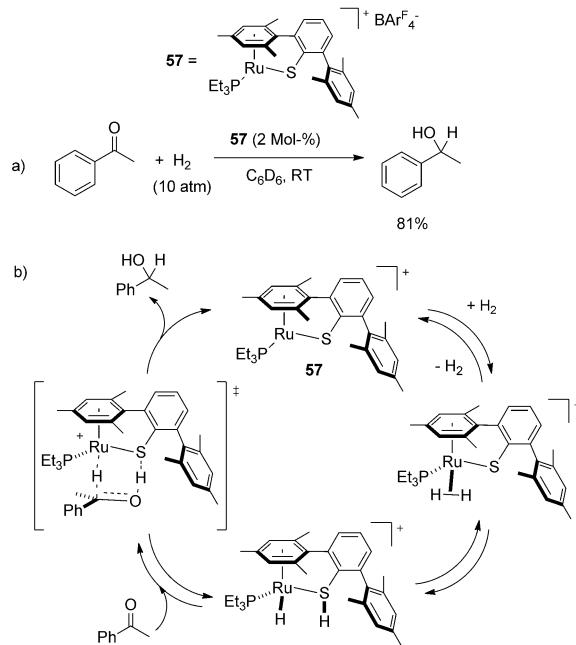
Schema 31. Reversible H_2 -Aktivierung durch einen Ir-Thiolat-Komplex.

spiel für die H_2 -Heterolyse durch einen Metall-Thiolat-Komplex unter milden Bedingungen, und die Reaktion erinnert an die oben beschriebene Reaktivität der [NiFe]-Hydrogenase (Schema 26). Der gemessene KIE zeigt, dass die H-H-Bindungsspaltung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.^[60] Erwärmung in Gegenwart von H_2 führt letztlich zum Verlust von freiem Thiol und der Bildung des Ir^V-Trihydrids **56**. Interessanterweise kann das Ausgangsmaterial durch Erhitzen von **56** in Gegenwart von freiem Thiol in 81% Ausbeute zurückgewonnen werden.^[60]

Die Reaktion mit dem analogen Rh-Komplex war weniger selektiv und führte zu einem signifikanten Abbau des Katalysators.^[60,61] Die Labilität eines protonierten Thiolliganden und dessen irreversibler Verlust ist ein wichtiger Aspekt bei Ir- und Rh-Komplexen und wahrscheinlich der Grund für das Fehlen von katalytischer Reaktivität des Ir-Komplexes in C=O- und Iminhydrierungen, wogegen der analoge Rh-Komplex in Aldehyd-, Keton- und Iminhydrierungen bei -50°C aktiv war.^[61] Anhand von DFT-Rechnungen schlugen Li et al. vor, dass die H_2 -Aktivierung durch den Ir-Komplex **54** mit der oxidativen Addition von H_2 unter Bildung eines Ir^V-Dihydrids beginnt, an die sich eine reduktive S-H-Elimi-

nierung anschließt.^[62] Die Studien ergaben außerdem, dass mit dem analogen Rh-Komplex eine heterolytische H_2 -Spaltung durch Metall-Ligand-Kooperation stattfindet.^[62]

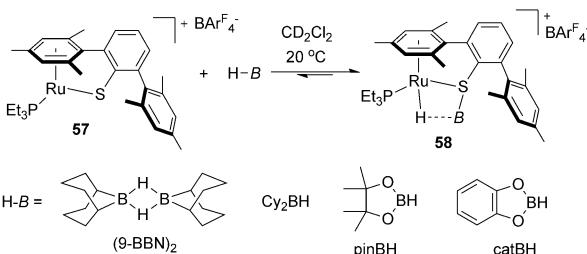
Ohki, Tatsumi et al. berichteten über die Ketonhydrierung mit dem Ru-Katalysator **57**, der einen Thiol-funktionalisierten Liganden trägt, und schlügen eine Metallthiolat-vermittelte H_2 -Aktivierung vor (Schema 32 a).^[63] Die Auto-



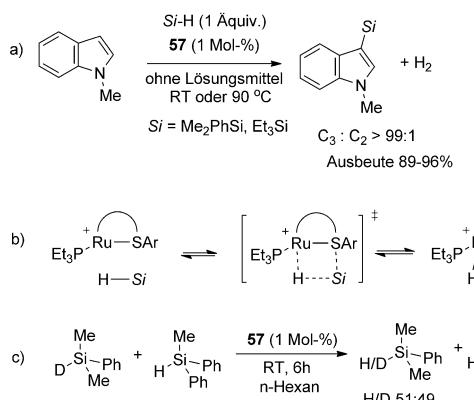
Schema 32. a) Keton-Hydrierung durch einen Ru-Thiolat-Komplex **57** als Katalysator und b) vorgeschlagener Mechanismus.

ren postulierten außerdem einen konzertierten Außensphären-Wasserstofftransfer zum Carbonyl, ähnlich dem Noyori-Mechanismus.^[63] Allerdings kann in Anbetracht der Labilität des protonierten Thiolliganden und ohne weitere Studien auch ein Innensphärenmechanismus nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

Der Rh-Thiolat-Komplex **57** erwies sich außerdem als ein aktiver Katalysator für die elektrophile Borylierung von Indolen.^[64] Eine kooperative Aktivierung von B-H durch das Metallthiolat wurde vorgeschlagen, und ein aktiverter Borankomplex **61** wurde durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie charakterisiert (Schema 33).^[64]



Schema 33. Boran-Aktivierung durch einen Ru-Thiolat-Komplex **57**.



Schema 34. a) Silylierung von Indolen mit dem Katalysator **57**; b) vorgeschlagene kooperative Si-H-Bindungsaktivierung; c) katalytische Si-H/Si-D-Durchmischung.

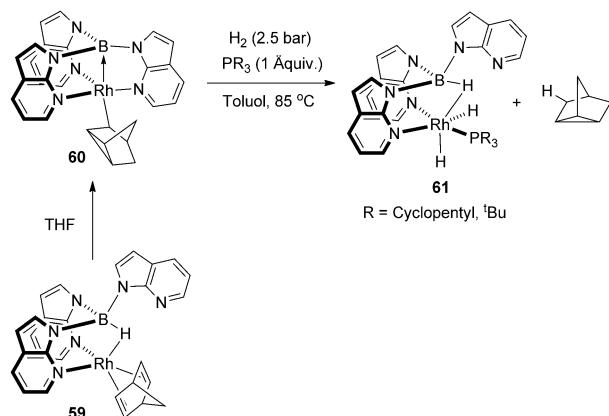
Der gleiche Komplex **57** ist in der C-H-Silylierung von Indolen aktiv (Schema 34a).^[65] Tieftemperatur-NMR-Studien der Reaktion zwischen **57** und überschüssigem Silan ermöglichen den Nachweis einer Metallhydridspezies. Das Hydridsignal wies keine nachweisbaren ¹J_{Si-H}-Satelliten auf. In Analogie zur H₂-Aktivierung wurde eine kooperative Si-H-Aktivierung postuliert (Schema 34b), alternative mechanistische Szenarien wurden jedoch nicht in Betracht gezogen.^[65] Interessanterweise wurde eine vollständige H/D-Durchmischung zwischen Ph₂MeSiH und PhMe₂SiD bei Raumtemperatur in Gegenwart von katalytischem **57** beobachtet (Ph₂MeSi(H/D):PhMe₂Si(H/D) ca. 50:50). Dies weist darauf hin, dass die Si-H-Bindungsbildung nicht paarweise abläuft und die Art der Si-H-Aktivierung komplizierter ist als in Schema 34b gezeigt.^[65]

Insgesamt zeigen Thiolatkomplexe später Übergangsmetalle ein interessantes Potenzial für die Katalyse, das Ausmaß der Metall-Ligand-Kooperation in H-H- und H-X-Bindungsaktivierungen muss aber in mechanistischen Studien weiter aufgeklärt werden. Zur Bewertung möglicher Mechanismen ist die Hemilabilität protonierter Thiolatliganden in Betracht zu ziehen, ebenso wie die mögliche Existenz rein metall- oder rein ligandvermittelter Reaktionswege.

2.4. Metall-Bor-Bindung

Obwohl es bislang nur wenige Beispiele für die H₂-Aktivierung durch Metall-Bor-Komplexe und deren Anwendung in der Katalyse gibt, findet dieses Gebiet beträchtliche Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit der metallvermittelten Borhydrid-Regeneration mit H₂ für katalytische Hydrierungen. Im Vergleich mit den oben diskutierten Amid-, Alkoxid- und Thiolatkomplexen zeigen Metall-Boran-Komplexe einen anderen H₂-Aktivierungsmodus, da der Boranligand in der H-H-Bindungsaktivierung als eine Lewis-Säure wirkt und dadurch die Bildung eines Borhydrids und eines Metallhydrids resultiert.^[66]

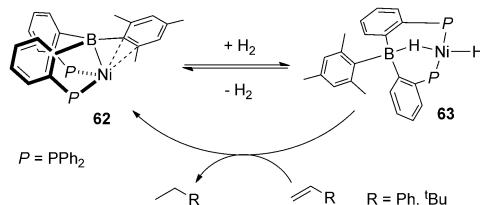
Die reversible Addition von H₂ an [(^tBu₃SiO)₃Ta(BH₃)] zur Bildung von [(^tBu₃SiO)₃TaH(*n*³-BH₄)] wurde kürzlich von



Schema 35. Doppelte H₂-Addition an den Rh-Boran-Komplex **60**.

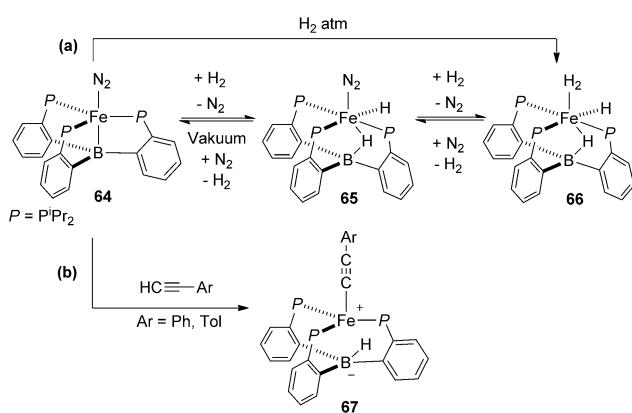
Wolczanski et al. untersucht.^[67] Der Komplex **59**, der von Owen et al. beschrieben wurde, geht eine Hydridmigration vom Borhydrid zum koordinierten Norbornadien ein, gefolgt von einer Umlagerung zum Alkylkomplex **60** (Schema 35).^[68] Die anschließende Aktivierung von 2 Äquivalenten H₂ mit **60** führt zur Eliminierung des Alkanprodukts (Tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan) und der Bildung des Borhydrid-Komplexes **61**. Auch eine katalytische Alkenhydrierung mit **60** wurde erfolgreich durchgeführt.^[68]

Peters et al. berichteten über die reversible oxidative Addition von H₂ an den Nickel-Boran-Komplex **62**, die zur Bildung des Borhydrido-Hydrido-Ni^{II}-Komplexes **63** führte, der als Katalysator für die Alkenhydrierung dient (Schema 36).^[69]

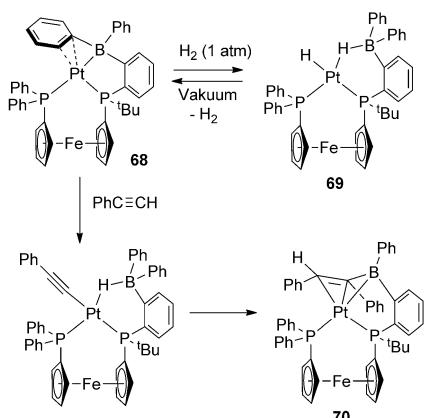


Schema 36. H₂-Aktivierung durch den Ni-Boran-Komplex **65**.

Eine ähnliche Reaktivität wurde für den Fe-Boratran-Komplex **64** beschrieben, der H₂ unter Bildung von Komplex **65** oder, mit H₂-Überschuss, von Komplex **66** aktivieren kann (Schema 37a).^[70] Die stöchiometrische Reaktion von **65** mit Styrol unter N₂-Atmosphäre erzeugt Ethylbenzol und **64**, was zeigt, dass das verbrückende Hydrid in **65** einen Wasserstofftransfer auf Alkene unter stöchiometrischen Bedingungen eingehen kann. Auch die katalytische Alkenhydrierung wurde mit dem Komplex **64** als Katalysator erreicht. Für den Komplex **64** wurde ferner gezeigt, dass er C-H-Bindungen terminaler Alkine zur Bildung von Alkinyl-Borhydrid-Komplexen **67** aktivieren kann (Schema 37b).^[70] Wie die Autoren bemerkten, sind detailliertere mechanistische Untersuchungen nötig, um die mögliche Teilnahme einer Metall-Boran-Kooperation an der H₂-Spaltung zu bestätigen.



Schema 37. a) H_2 - und b) Alkin-Aktivierung durch **64**.



Schema 38. H_2 - und terminale Alkin-Aktivierung durch einen Boran-Pt-Komplex.

Boran-unterstützte Bindungsaktivierungen wurden kürzlich für einen dreifach koordinierten Pt-Komplex mit zweizähnigem Boryliminomethan-Liganden mit kleinem Bisswinkel beschrieben.^[71] Die reversible Aktivierung von H_2 durch den Komplex **68**, der einen Bis(phosphan)boran-Liganden mit weitem Bisswinkel trägt (Schema 38), führt zur Bildung des Pt-Hydrid-Borhydrid-Komplexes **69**.^[72] Interessanterweise führt die Aktivierung von Phenylacetylen durch **68** zur Bildung des Vinylboran-Komplexes **70** durch die Migration der Ph-Gruppe vom Bor zum Acetylid-Kohlenstoff.

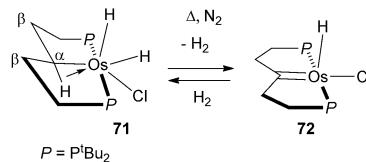
Basierend auf DFT-Rechnungen wurde kürzlich ein Boryl-unterstützter Reaktionsweg für die Hydrogenolyse eines Ni-Me-PBP-Pinzenkomplexes vorgeschlagen.^[73]

Insgesamt bieten Boran- und Borylliganden eine interessante Plattform für die Untersuchung von Bindungsaktivierungen. Einer der möglichen Nachteile dieser Systeme ist die Migration von Alkyl- oder Arylgruppen vom Bor auf andere Substrate, gleichbedeutend einer irreversiblen Modifizierung des Liganden. Ferner ist zu beachten, dass selbst dann, wenn der Boranligand als Ergebnis einer Bindungsaktivierung chemisch modifiziert wird, weitere experimentelle und theoretische Studien nötig sind, um eine Kooperation zwischen Metall und Bor beweisen zu können. Zum Beispiel könnten

einige der in Schema 38 gezeigten Reaktion über eine „klassische“ oxidative Addition an ein niedrig koordiniertes Pt-Zentrum gefolgt von der Bindung an ein Lewis-saures Boran ablaufen. Darüber hinaus beeinflussen Boran- und Borylliganden erheblich die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen aufgrund ihrer speziellen elektronischen Eigenschaften, ungeachtet der Art von Metall-Ligand-Kooperativität, die an der Bindungsaktivierung beteiligt ist.^[66]

2.5. Metall-Kohlenstoff-Bindung

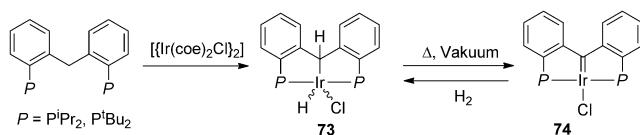
Shaw et al. demonstrierten in bahnbrechenden Studien die Fähigkeit von aliphatischen PCP-Pinzenkomplexe zur Abspaltung von H_2 , andere Gruppen erforschten diese Reaktivität später weiter.^[74,75] Die reversible Eliminierung von H_2 aus dem cyclometallierten Osmiumkomplex **71**, der agostische α -CH-Wechselwirkungen aufweist, wurde von Gusev et al. beschrieben und führt zur Bildung des Hydridocarbens **72** (Schema 39). Der Mechanismus wurde al-



Schema 39. Reversible H_2 -Eliminierung aus einem cyclometallierten Os-Komplex.

lerdings nicht im Detail diskutiert. Die Behandlung des Hydridocarbens **72** mit D_2 ergab partiell deuteriertes **71**; Deuterium wurde in beide Os-H-Positionen (64 % D), die α -CH- (85 %) und die β -CH₂-Position (14 %) eingebaut.^[76] Der analoge Ru-Carben-Komplex konnte aufgrund konkurrierender β -Hydrid-Eliminierung nicht in reiner Form erhalten werden.^[76]

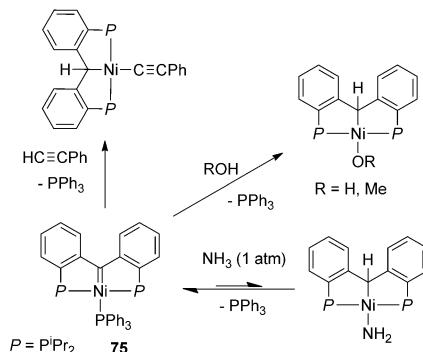
Mit dem Ziel, eine β -Hydrid-Eliminierung aus dem aliphatischen Rückgrat des PCP-Liganden zu vermeiden, untersuchten Piers et al. die Reaktivität von Iridium-Carben-Komplexen mit Diarylphosphangruppen. Bei dem freien Bis-(2-(diarylphosphanyl)phenyl)methan führt eine einzelne C-H-Bindungsaktivierung zur Bildung von **73**, während bei erhöhten Temperaturen das Produkt einer doppelten C-H-Bindungsaktivierung, der Carbenkomplex **74**, in hohen Ausbeuten erhalten wird (Schema 40).^[77] Die Autoren schlugen vor, dass sich der zentrale Kohlenstoff in **74** im Wesentlichen wie ein Fischer-Carben verhält, sodass dem Ir-Zentrum die formale Oxidationsstufe +1 zugeordnet werden kann. **74** addiert bereitwillig H_2 und bildet **73**. Der Mechanismus dieser



Schema 40. Bildung des Carbenkomplexes **74** und H_2 -Aktivierung.

Reaktion ist nicht ganz klar, könnte aber die oxidative Addition von H₂ an ein formales Ir^I-Zentrum umfassen.^[77]

Im Gegensatz zum Ir-Komplex **74** wurde der analoge Ligand im Ni-Komplex **75** als Schrock-artiges Carben mit einer formalen Ladung von -2 koordiniert an ein Ni^{II}-Zentrum beschrieben (Schema 41).^[78] Anders als **74** geht der Ni-

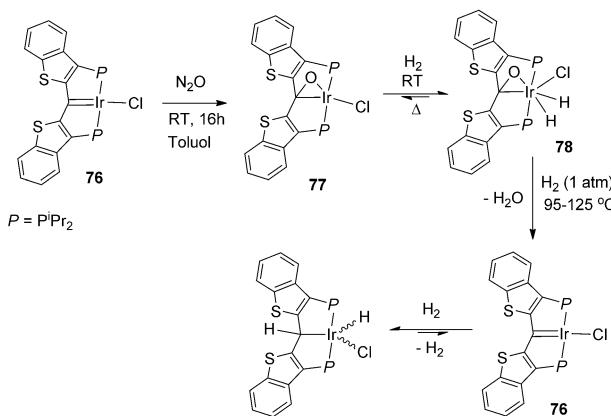


Schema 41. H-X- und H-H-Bindungsaktivierung durch den (PCP)Ni-Carben-Komplex **75**.

Komplex **75** eine schnelle Addition von polaren C-H-, N-H- und O-H-Bindungen ein. Strukturuntersuchungen und DFT-Studien lassen auf einen nukleophilen Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms in einem ähnlichen Pd-Komplex schließen.^[79]

Obwohl letztlich für beide Komplexe **74** und **75** die Aktivierung von H-H- und H-X-Bindungen beobachtet wird, könnten die Aktivierungsmechanismen verschieden sein und von den elektronischen Eigenschaften des Carbenliganden und des Metallatoms abhängen.

Für eine andere Art von Carben-basierten PCP-Liganden fanden Piers et al. eine Sauerstofftransferreaktion von N₂O zum Ir-Komplex **76**. Die Reaktion führt zur Iridaepoxid-Spezies **77** durch die Addition von O an die Ir=C-Bindung (Schema 42).^[80] Der Komplex **77** wurde auch als eines der möglichen Produkte der Reaktion von **76** mit O₂ an der Luft identifiziert, allerdings war die Bildung weniger selektiv. Der Komplex **77** reagiert sauber mit H₂ über das intermediäre



Schema 42. N₂O-Hydrierung durch den Ir-Komplex **76**.

Dihydrid **78**, um letztlich H₂O zu ergeben und Komplex **76** zu regenerieren. Mit überschüssigem H₂ findet hingegen eine reversible Addition an die Ir=C-Bindung statt. Obwohl diese Reaktivität auf eine mögliche katalytische N₂O-Hydrierung verweist, führte eine versuchte katalytische Reaktion zu einer vollständigen Zersetzung des Katalysators.^[80]

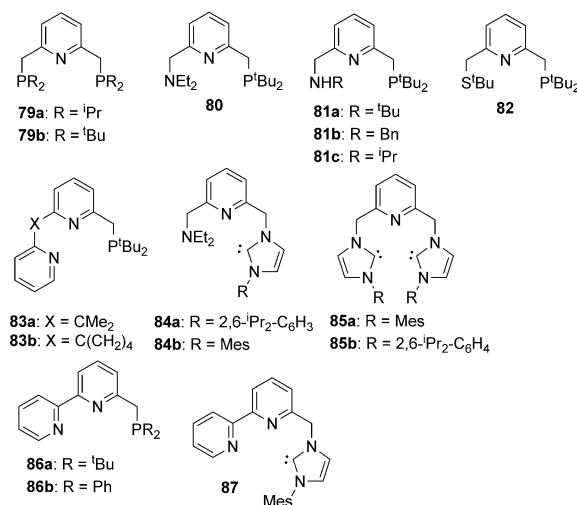
Die Reaktivität von Komplexen mit Cycloheptatrienyl-basierten PCP-Pinzenliganden, die durch Kaska, Mayer und Mitarbeiter entwickelt wurden,^[81] wurde in einer neueren Übersicht behandelt, neben Beispielen anderer aliphatischer PCP-Pinzenkomplexe.^[75]

3. Metall-Ligand-Kooperation durch Aromatisierung/Dearomatisierung

In diesem Abschnitt werden Beispiele von Metall-Ligand-Kooperationen vorgestellt, in denen das aromatische System des Liganden im Schritt der Bindungsbildung oder -spaltung unterbrochen oder wiederhergestellt wird.

3.1. Lutidin- und Picolin-basierte Liganden

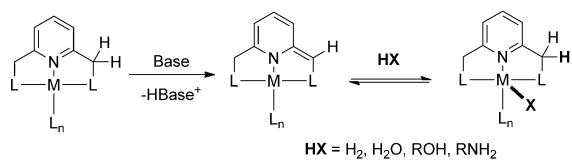
Eine Vielzahl von dreizähnigen Pinzenliganden wurde über die letzten Jahrzehnte entwickelt (Schema 43). Die



Schema 43. Lutidin- und Picolin-basierte Pinzenliganden.

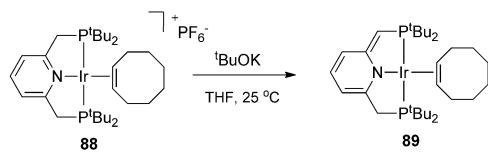
meisten der in diesem Abschnitt behandelten Liganden sind substituierte Lutidine oder 2-Picoline mit einer oder zwei CH₂-Gruppen in den *ortho*-Positionen eines zentralen Pyridinrings, der unter Deprotonierung durch starke Basen de-aromatisiert wird und eine exocyclische Doppelbindung bildet. Auf diese Weise entsteht ein reaktives Zentrum für eine Metall-Ligand-Kooperation, wie durch unsere Arbeitsgruppe gezeigt wurde (Schema 44).^[82]

Obwohl die Deprotonierung an einer Methylenegruppe stattfindet, die nicht unmittelbar an das Metallzentrum ko-ordiniert, hat sie einen direkten Einfluss auf die erste Koor-



Schema 44. Bindungsaktivierung in Komplexen mit Lutidin-basierten Pinzettliganden.

dinationsschale des Metalls, da der zentrale Pyridinring seinen aromatischen Charakter verliert und das zentrale N-Atom als ein Amid-Donor aufgefasst werden kann. Zum Beispiel zeigt das NMR-Spektrum von Komplex **89**, der durch Deprotonierung des kationischen Komplexes **88** erhalten wurde, drei hochfeldverschobene Pyridinprotonen bei 5.4, 6.35 und 6.43 ppm, im Einklang mit der Dearomatisierung des Pyridinsystems (Schema 45).^[83] Die Röntgenstruktur von **89** offenbart, dass die C6-C7-Bindung deutlich kürzer ist als die C1-C2-Bindung (Abbildung 1).^[83] Zugleich ist die C7-P2-



Schema 45. Synthese von Komplex **89**.

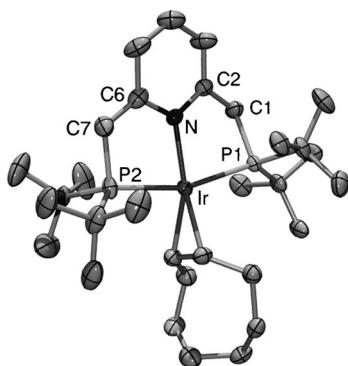


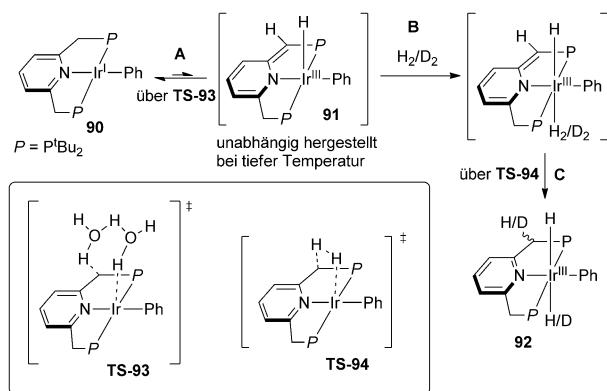
Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **89** (Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-C2 1.506, C6-C7 1.351, C1-P1 1.830, C7-P2 1.784, Ir-N 2.089.

Bindung nur geringfügig kürzer als die C1-P1-Bindung, was zeigt, dass die Phosphorylid-Resonanzstruktur einen deutlich geringeren Beitrag hat.^[82]

Lutidin-basierte Liganden sind vielseitige Systeme für das Studium von Metall-Ligand-Kooperationen in der Aktivierung von H-H- und H-X-Bindungen ($X = C, N, O, B$) sowie $C=O$ -Doppelbindungen und $C\equiv N$ -Dreifachbindungen von Nitrilen.

3.1.1. H_2 -Aktivierung in Komplexen mit Lutidin-basierten Liganden

Für die Iridiumkomplexe **79** mit PNP-Liganden konnten wir zeigen, dass sie H_2 und C-H-Bindungen aktivieren.^[82-84] Zum Beispiel lieferte die Reaktion des Phenyl-Iridium(I)-Komplexes **90** mit H_2 den *trans*-Dihydrid-Komplex **92** (Schema 46).^[83] Interessanterweise wurde ein *cis*-Dihydrid-



Schema 46. H_2 -Aktivierung durch den Ir^I -Komplex **90**.

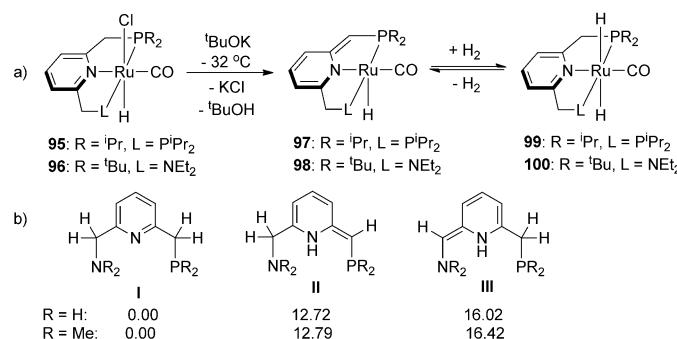
Komplex in dieser Reaktion nicht beobachtet, was bedeutet, dass ein anderer Mechanismus als die oxidative Addition an das Ir^I -Zentrum abläuft. Darüber hinaus führt die Reaktion mit D_2 zum Einbau eines Deuteriumatoms in den Liganden. Ein Mechanismus wurde vorgeschlagen, demzufolge die Reaktion mit einem H-Transfer vom Methylen zum Metallzentrum beginnt und ein dearomatisiertes Ir^{III} -Hydrid liefert (Schritt **A** in Schema 46). Es folgt die Koordination von H_2 (Schritt **B**) und die heterolytische H_2 -Spaltung unter Metall-Ligand-Kooperation einhergehend mit der Rearomatisierung (Schritt **C**).^[83] Obwohl also die Gesamtreaktion zur $2e^-$ -Oxidation des Ir-Zentrums führt, findet der H_2 -Aktivierungsenschritt wahrscheinlich am oxidierten Ir^{III} -Zentrum statt. Tatsächlich konnte das postulierte dearomatisierte intermediaire Hydrid **91** unabhängig synthetisiert und vollständig charakterisiert werden – und es wurde gezeigt, dass es mit Wasserstoff zu dem gleichen *trans*-Dihydrid-Produkt reagiert.

Nachfolgende Computerstudien des H-Transferschrittes **A** ergaben, dass die Barriere für den direkten Transfer vom Liganden zum Metall hoch ist, was im Widerspruch zu den milden Reaktionsbedingungen steht.^[85] Zur Erklärung wurde ein wasserunterstützter Protonenshuttle-Mechanismus vorgeschlagen, bei dem ein oder zwei Wassermoleküle eine Brücke zwischen dem Liganden und dem Metall bilden, wodurch eine deutlich niedrigere Aktivierungsbarriere resultiert (z.B. **TS-93** in Schema 46).^[85] Erreichbare Aktivierungsbarrieren wurden für die H_2 -Spaltung am Ir^{III} -Zentrum durch Metall-Ligand-Kooperation gefunden (**TS-94**, Schema 46).^[86]

Katalytische Anwendungen von Ru- und anderen Übergangsmetallkomplexen mit Pinzettliganden wurden in neueren Übersichten ausführlich zusammengefasst, und bei vielen dieser Umwandlungen wurde eine Bindungsaktivierung durch Metall-Ligand-Kooperation impliziert.^[87,88]

Einige ausgewählte Beispiele von Bindungsaktivierungen werden hier diskutiert, um das Konzept der Metall-Ligand-Kooperation in Lutidin-basierten Systemen zu illustrieren.

Wie unsere Arbeitsgruppe gezeigt hat, bewirken die Komplexe **97** und **98**, die durch Deprotonierung der Vorstufen **95** und **96** gebildet werden, die heterolytische, reversible Spaltung von H₂ (Schema 47 a). Beide Komplexe **97** und **98** sind Katalysatoren der Esterhydrierung, wobei der PNN-



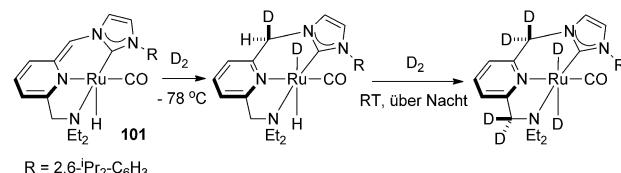
Schema 47. a) Bildung von dearomatisierten Ru-Komplexen und H₂-Aktivierung; b) hypothetische Tautomere von PNN-Pinzenliganden mit berechneten relativen elektronischen Energien (kcal mol⁻¹).

Komplex **98** die deutlich höhere Aktivität zeigt.^[89] Die umgekehrte Reaktion, die Alkoholdehydrierung, wird ebenfalls von den Komplexen **95** oder **96** in der Gegenwart einer Base vermittelt, aber auch in Abwesenheit von Base mit der dearomatisierten Spezies **98**.^[90] Die reversible H₂-Aktivierung wurde als ein Schlüsselschritt in mehreren katalytischen Umwandlungen mit **97** vorgeschlagen, die Wasserstoff erzeugen oder verbrauchen, darunter eine neuartige Amidbindungsbildung durch akzeptorfreie dehydrierende Kupplung von Alkoholen und Aminen.^[89,91]

Bemerkenswerterweise erzeugt die Deprotonierung des unsymmetrischen PNN-Komplexes **96** selektiv die Spezies **98** mit deprotoniertem P-Arm (Schema 47a).^[89] Dies ist in Übereinstimmung mit theoretischen Studien von Yang und Hall, die die relativen Energien mehrerer Tautomeren des vereinfachten PNN-Liganden berechnet haben.^[92] Während die aromatisierte Form **I** des Liganden deutlich stabiler war als beide α -protischen tautomeren Formen **II** und **III**, war die am P-Arm deprotonierte Form **II** um mehrere kcal mol⁻¹ stabiler als das am N-Arm deprotonierte Isomer **III** (Schema 47b).^[92]

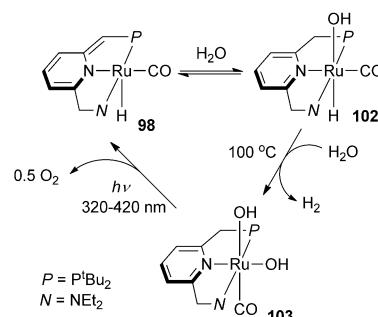
Im analogen Ru-Komplex mit einem unsymmetrischen NN(NHC)-Liganden erzeugt die anfängliche Deprotonierung eine im NHC-Arm deprotonierte Spezies **101**, und die nachfolgende Reaktion mit D₂ bei niedriger Temperatur führte zum Einbau der D-Markierung am NHC-Arm (Schema 48).^[93] Der vollständige Einbau von D in beide Arme wurde beim Erwärmen des Reaktionsgemischs in Gegenwart von überschüssigem D₂ beobachtet, was darauf schließen lässt, dass auch der Amin-Arm deprotoniert wird.

Eine Metall-Ligand-Kooperation wurde auch für die H₂-Eliminierung bei der Wasserspaltung mit dem Komplex **98** vorgeschlagen (Schema 49). Zuerst reagiert der dearoma-



Schema 48. D₂-Aktivierung durch **101**.

tisierte Komplex **98** mit Wasser zu dem aromatischen Hydrido-Hydroxo-Komplex **102**, der thermisch H₂ eliminiert, um den isolierbaren Dihydroxo-Komplex **103** zu bilden. Komplex **103** kann bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 320–420 nm O₂ eliminieren – vermutlich über intermediäres H₂O₂ –, um so den thermischen/photochemischen Wasserspaltungszyklus zu schließen. DFT-Studien des Reaktionsmechanismus verweisen auf kooperative Reaktionswege der H₂-Eliminierung, entweder direkt oder über Protonenshuttle-Mechanismen, obgleich auch alternative Reaktionswege in Betracht gezogen wurden.^[92,95] Diese Wasserspaltungsreakтивität wurde in neueren Übersichten detaillierter behandelt.^[87,96] Die Aktivierung von Wasser durch einen NCN-Pinzenkomplex mit einem zentralen NHC-Liganden und zwei Pyridin-Armen wurde auch von Morris et al. beschrieben.

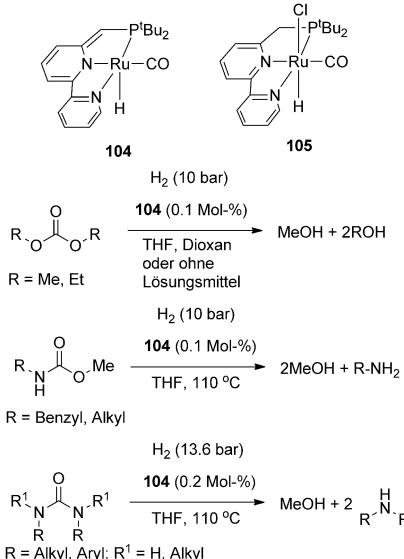


Schema 49. Wasserspaltung durch **98**.

In diesen Systemen wurde die Dearomatisierung von einem oder beiden Py-Armen durch Deprotonierung einer CH₂Py-Gruppe beobachtet.^[97]

Unsere Arbeitsgruppe berichtete über die ersten Beispiele für die Hydrierung von organischen Carbonaten, Carbamatestern^[98] und Harnstoffen^[99] zu Methanol, Alkoholen und Aminen in Gegenwart des dearomatisierten Bi-pyridyl-PNN-Ru-Pinzenkomplexes **104** als Katalysator (Schema 50). Da diese Verbindungen aus CO₂ oder CO gebildet werden können, bietet diese Reaktion einen milden, zweistufigen Prozess für die Hydrierung dieser Gase zu Methanol. Tatsächlich führte dies zur Entwicklung einer zweistufigen Prozedur für den CO₂-Einfang mit Aminoalkoholen bei niedrigem Druck gefolgt von der Hydrierung der in situ gebildeten Oxazolidinone zu MeOH.^[100]

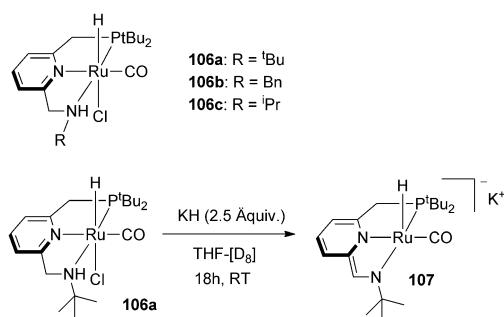
Interessanterweise zeigen die gleichen Komplexe **104** und **105** eine ungewöhnliche Reaktivität in der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu Carbonsäuresalzen in sie-



Schema 50. Hydrierung von organischen Carbonaten, Carbamaten und Harnstoffen mit **104** und **105** als Katalysatoren.

dendem Wasser in der Gegenwart einer äquivalenten Menge NaOH.^[101]

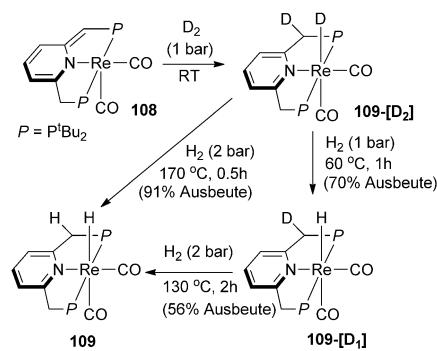
Ebenfalls interessant ist, dass die Ru-Komplexe **106a**, **106b** und **106c**, die eine sekundäre Aminogruppe enthalten, einen dualen Modus der Metall-Ligand-Kooperation ausüben können, und zwar durch Amid/Amin-Reaktionen und Aromatisierung/Dearomatisierung des Pyridinrings (Schema 51).^[102] Insbesondere erzeugt die doppelte Depro-



Schema 51. a) (PNNH)Ru-Komplexe und b) Bildung des dearomatisierten Enamido-Komplexes **107**.

tonierung von **106a** den anionischen Enamido-Komplex **107**, der durch Röntgenkristallographie charakterisiert wurde. Die Komplexe **106a**, **106b** und **106c** in Gegenwart von 2 Äquivalenten Base sind aktive Katalysatoren für die Esterhydrierung bei Raumtemperatur und 5 bar H₂; dies sind die mildesten bisher berichteten Bedingungen für die Esterhydrierung. Die Komplexe katalysieren ferner die akzeptorfreie dehydrierende Kupplung von Alkoholen zu Estern bei nur 35 °C (siedendes Etherlösungsmittel).^[102]

Auch für Re-Komplexe mit PNP-Liganden beobachteten wir eine Wasserstoffaktivierung. Der dearomatisierte Komplex **108** reagiert mit D₂ bei Raumtemperatur zu **109**-

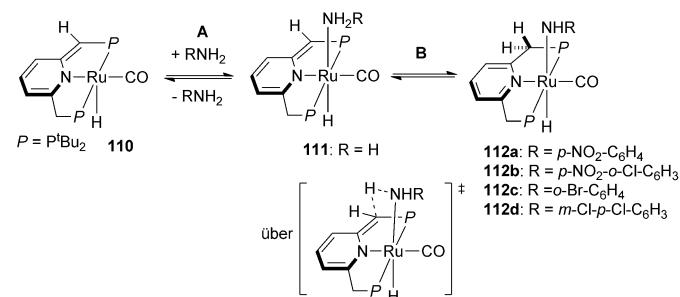


Schema 52. Wasserstoffaktivierung durch einen (PNP)Re-Komplex.

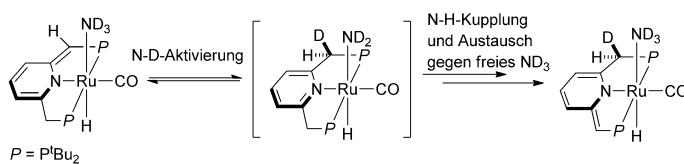
[D₂] (Schema 52).^[103] Folgende Beobachtungen sprechen für eine intramolekulare D₂-Aktivierung über eine Metall-Ligand-Kooperation: 1) Die Bildung von Re-D wird von dem Einbau von nur einem D in den Methylen-Arm begleitet; 2) Einbau von D in nur eine Seite des Liganden; und 3) kein weiterer H/D-Austausch wurde unter diesen Bedingungen (1 atm, RT) in den Methylen-Armen beobachtet. Wurde **109-[D₂]** mit 1 bar H₂ bei 60 °C umgesetzt, beobachtete man interessanterweise einen selektiven Re-D/Re-H-Austausch unter Bildung von **109-[D₁]**, während der CHD-Arm unverändert blieb (Schema 52). Dies lässt vermuten, dass der Re-H/Re-D-Austausch unter diesen Bedingungen nicht über eine Metall-Ligand-Kooperation verläuft. Bei höheren Reaktionstemperaturen und 2 bar H₂ wurde auch der H/D-Austausch am Methylen-Arm unter Bildung von **109** beobachtet (Schema 52).^[103]

3.1.2. N-H-Bindungsaktivierung

Wie unsere Arbeitsgruppe berichtete, ergibt die Aktivierung der N-H-Bindung elektronenarmer Arylamine durch den dearomatisierten Ru-Komplex **110** die Komplexe **112** (Schema 53).^[104] Für p-Nitro-substituierte Arylamine wurden nur die Produkt-Komplexe **112a** und **112b** beobachtet, während mit Halogen-substituierten Arylaminen ein Gleichgewichtsgemisch aus **112c** oder **112d** und **110** erhalten wurde. Beim Ammoniak war die thermodynamisch stabilste Form in Lösung der Koordinationskomplex **111**. Es wurden aber auch Hinweise auf eine N-H-Bindungsaktivierung von Ammoniak in einer Reaktion mit überschüssigem ND₃ gefunden, die zum stereoselektiven Einbau einer einzelnen D-Markierung an



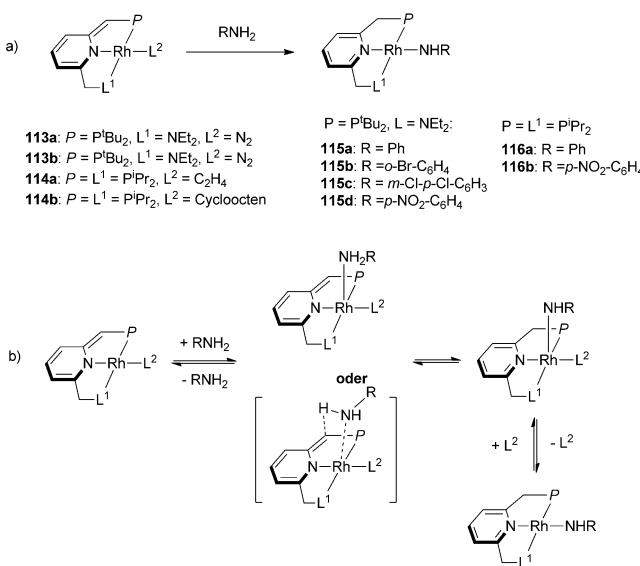
Schema 53. N-H-Aktivierung durch einen (PNP)Ru-Komplex.



Schema 54. Einbau einer D-Markierung in den Methylen-Arm durch Reaktion mit ND_3 .

nur einer Seite des Liganden führte. Diese Beobachtung ist im Einklang mit einer N-D-Aktivierung durch Metall-Ligand-Kooperation (Schema 54).^[104] DFT-Studien der Reaktionen in Schema 53 waren in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, und für die N-H-Aktivierung durch Metall-Ligand-Kooperation wurden erreichbare Aktivierungsbarrieren ermittelt.^[104]

Ausführliche mechanistische Studien der N-H-Bindungsaktivierung in quadratisch-planaren Rh^{I} -Komplexen lassen auf einen assoziativen Reaktionsweg schließen (Schema 55).^[105]



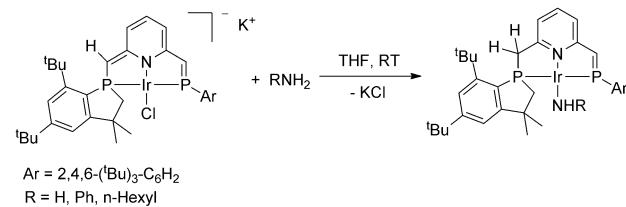
Schema 55. a) N-H-Aktivierung durch Rh-Komplexe und b) vorgeschlagener assoziativer Mechanismus.

Yoshizawa, Ozawa et al. berichteten über die N-H-Aktivierung von Aminen und Ammoniak durch einen anionischen Ir^{I} -Komplex mit einem Phosphaalken-Liganden, die zur Bildung der entsprechenden Amido-Komplexe in quantitativen Ausbeuten führte (Schema 56). Auch hier wurde ein ähnlicher assoziativer Mechanismus vorgeschlagen.

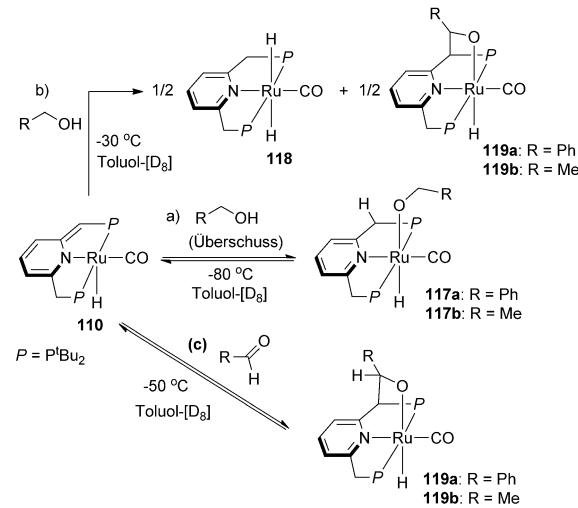
3.1.3. Alkohol-, Aldehyd- und Keton-Aktivierung

Die Aktivierung dieser drei Substrattypen durch Ru-Komplexe wird in diesem Abschnitt diskutiert, da Ru-Pinzenkomplexe auch als gute wirkungsvolle Dehydrierungskatalysatoren agieren können. Die Alkohol-Aktivierung durch den dearomatisierten (PNP)Ru-Komplex **110** wurde

von unserer Gruppe mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse belegen, dass die Bildung eines Alkoxo-Komplexes **117** selbst bei -80°C reversibel ist (Schema 57a). Beim Erwärmen auf -30°C wurden die Dehydrierung des Alkohols und die Bildung des Dihydrids **118** beobachtet (Schema 57b). Freie Aldehyde wurden unter diesen Bedingungen nicht beobachtet, dafür entstand der Komplex **119** aus dem In-situ-Abfang von Aldehyden durch **110**. Für Komplex **110**



Schema 56. N-H-Aktivierung durch einen Ir-Phosphaalken-Komplex.

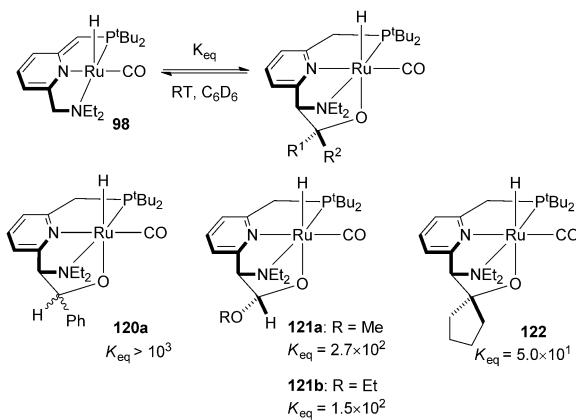


Schema 57. Bindungsaktivierung durch Metall-Ligand-Kooperation in Komplexen mit Lutidin-basiertem Ligandengerüst.

wurde eine schnelle Reaktion mit freien Aldehyden nachgewiesen (selbst bei -70°C), die das Addukt **119** mit neuen Ru-O- und C-C-Bindungen lieferte, die aus der C=O-Aktivierung hervorgegangen waren. Dies war der erstmalige Nachweis eines neuen Modus der Metall-Ligand-Kooperation zur Aktivierung von Carbonylgruppen, begleitet von einer reversiblen C-C-Kupplung mit dem Ligandenrückgrat (Schema 57c). Beim Erwärmen auf -50°C findet die umgekehrte Reaktion statt (Aldehyd-Eliminierung), und es entsteht eine Gleichgewichtsmischung aus **119**, **110** und freiem Aldehyd. Die Reversibilität dieser Reaktion bei -50°C wurde auch durch Spinsättigungstransfer(SST)-NMR-Experimente bestätigt. Wurde Komplex **119a** auf Raumtemperatur erwärmt, erhielt man eine Mischung aus **110** und Benzaldehyd, während die Reaktion mit dem Komplex **117b** weniger sauber war. Der Befund einer leichten Alkohol-Dehydrierung bei

–30°C lässt zudem vermuten, dass ein anderer Mechanismus als die „klassische“ β -Hydrid-Eliminierung abläuft, da es unwahrscheinlich ist, dass bei dieser Temperatur eine koordinativ ungesättigte Stelle entsteht (z.B. durch Abdissoziation des P-Arms).^[106]

Die Aktivierung von Carbonylverbindungen (Aldehyden, Ketonen, Estern) mit dem (PNN)Ru-Komplex **98** wurde nachfolgend durch Sanford et al. ausführlich studiert. Benzaldehyd reagierte bei tiefer Temperatur zum P-Arm-Addukt, ähnlich dem Komplex **119a**.^[107] Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wanderte der Aldehyd zum N-Arm und erzeugte das Addukt **120a** (als ein Gemisch von Diastereomeren) (Schema 58). Reaktionen mit Ameisensäureestern und Ke-

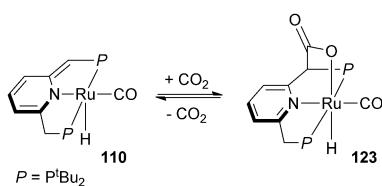


Schema 58. C=O-Aktivierung durch **98**.

tonen bei Raumtemperatur führten zur Bildung der N-Arm-Addukte **121a**, **121b** und **122** (Schema 58). Wie gefunden wurde, hängen die Gleichgewichtskonstanten von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Carbonylverbindungen ab.^[107] Außer für Benzaldehyd waren die meisten dieser Reaktionen reversibel, und **98** könnte nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum zurückgewonnen werden. Keine Reaktion wurde mit *N,N*-Dimethylformamid und Methylacetat beobachtet, und mit Aceton bildeten sich nur Spuren an Produkt.

3.1.4. CO₂-Aktivierung

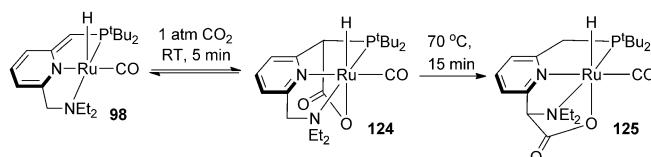
Mit dem (PNP)Ru-Komplex **110** beobachteten wir den reversiblen Abfang von CO₂ unter C-C-Bindungsbildung (Schema 59). Mittels SST-NMR-Studien bestätigten wir die Reversibilität der CO₂-Bindung.^[108] DFT-Rechnungen erga-



Schema 59. CO₂-Aktivierung durch den Ru-Komplex **110**.

ben eine niedrige Aktivierungsbarriere (8.1 kcal mol^{−1}) für die konzertierte Addition von CO₂ an **110**.^[108]

Die Reaktivität des PNN-Komplexes **98** mit CO₂ wurde durch Sanford et al. untersucht. Die Autoren beobachteten die anfängliche Bildung einer C-C-Bindung am P-Arm unter Bildung von **124** als kinetisches Produkt in weniger als 5 min.^[109] Beim Stehenlassen über Nacht oder Erwärmen auf 70°C wurde der Komplex **125** als das thermodynamische Produkt erhalten (Schema 60). Die Umsetzung zu **125** war

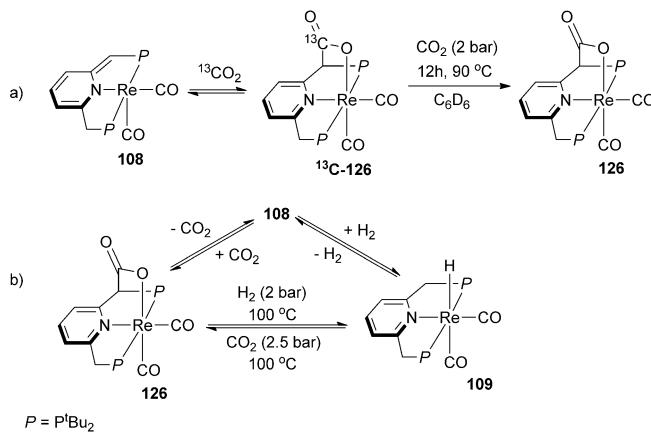


Schema 60. CO₂-Aktivierung durch **98**.

irreversibel bei Raumtemperatur, weiterführende Studien zeigten aber, dass die Reaktivität am N-Arm bei höheren Temperaturen reversibel wird, z.B. beim Erhitzen auf 120°C in Anisol. Der Komplex **98** katalysiert die CO₂-Hydrierung zu Formiatsalzen in der Gegenwart von K₂CO₃ oder anderen Basen. Der vorgeschlagene Katalysezyklus umfasst die heterolytische H₂-Aktivierung durch **98**, die CO₂-Insertion in das Ru-Dihydrid **100** und die Base-vermittelte Formiatfreisetzung.

Der Komplex **125** ist ebenfalls in der CO₂-Hydrierung katalytisch aktiv, allerdings könnte diese Reaktivität auf eine reversible CO₂-Freisetzung zurückzuführen sein. Auch ein alternativer Katalysezyklus mit **125** wurde vorgeschlagen.^[109] Allerdings verläuft selbst in diesem Fall die Formiatbildung vermutlich über eine direkte CO₂-Insertion in das Ru-Dihydrid, ohne dass Metall-Ligand-Kooperation auftritt. Es wurden bislang keine Hinweise gefunden, dass Addukte wie **124** oder **125** eine Rolle als aktive Intermediate in der CO₂-Hydrierung spielen.

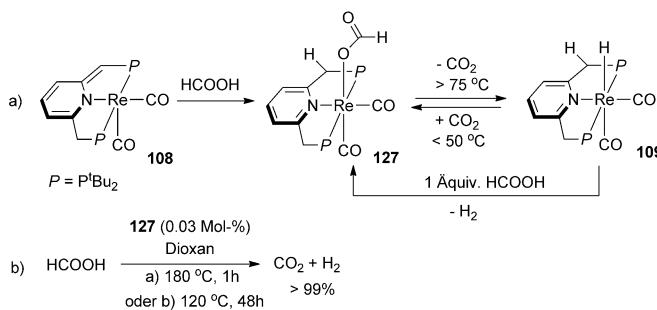
Die Reversibilität der CO₂-Bindung an den Re-Komplex **108** unter Bildung des Addukts **126** bei 90°C wurde durch Austauschexperimente mit markiertem ¹³CO₂ nachgewiesen (Schema 61 a).^[103] Beim Erhitzen von **126** unter H₂ wird CO₂



Schema 61. Reversible CO₂-Aktivierung durch (PNP)Re-Komplexe.

reversibel verdrängt, und das Re-Hydrid **109** entsteht vermutlich über die intermediäre Bildung von **108** (Schema 61 b).

Das Re-Hydrid **109** zeigt je nach Reaktionstemperatur unterschiedliche Reaktionsweisen: Während die Reaktion bei erhöhter Temperatur unter CO_2 -Druck zur Freisetzung von H_2 und Rückbildung von **126** führt (Schema 61 b), entstehen bei Raumtemperatur der Formiat-Komplex **127** durch CO_2 -Insertion in die Re-H-Bindung (Schema 62 a).^[103]

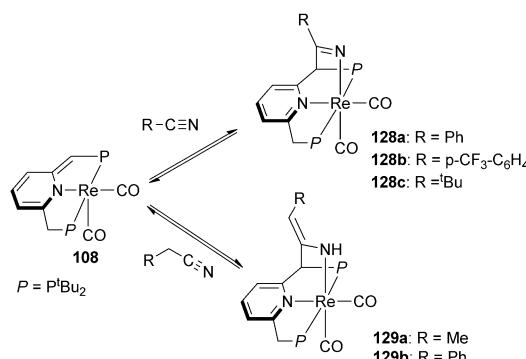


Schema 62. a) Bildung und Reaktivität des Formiat-Komplexes **127**; b) katalytische Ameisensäure-Zersetzung.

Der Komplex **127**, für den bei erhöhten Temperaturen die Freisetzung von CO_2 und Rückbildung von **109** gezeigt wurde, wurde als Katalysator für die selektive Ameisensäurezersetzung zu CO_2 und H_2 unter basefreien Bedingungen bei 120–180 °C genutzt (Schema 62 b).^[103]

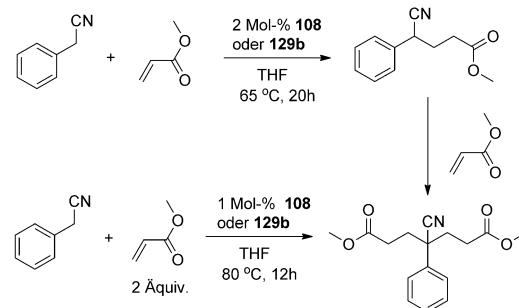
3.1.4. Nitril-Aktivierung

Die kooperative Aktivierung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung von Nitrilen wurde erstmals durch unsere Arbeitsgruppe beschrieben. Als Katalysator verwendeten wir den dearomatisierten Re-Komplex **108** (Schema 63).^[110] Zwei Arten von Nitril-Addukten wurden beobachtet: Ketimido-Komplexe **128** wurden gebildet, wenn **108** mit Nitrilen ohne α -Methylengruppen umgesetzt wurde, Enamido-Komplexe **129** entstanden mit aliphatischen Nitrilen. In beiden Fällen waren die Reaktionen reversibel, wie durch Austauschexperimente bestätigt wurde. DFT-Studien verwiesen auf einen schrittweisen



Schema 63. Nitril-Aktivierung durch den dearomatisierten Re-Komplex **108**.

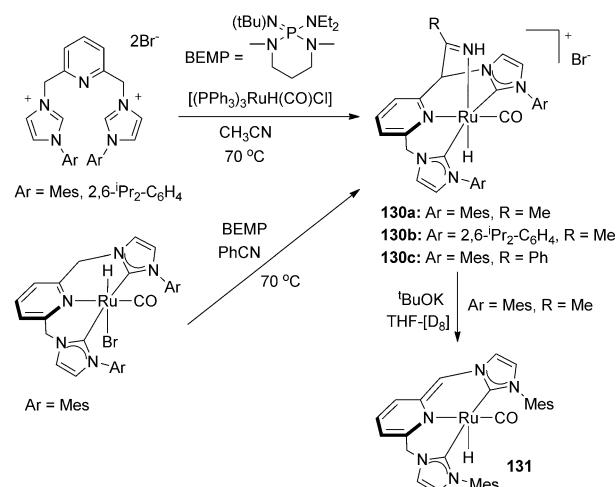
Mechanismus über die anfängliche Präkoordination eines Nitrils. Die Bildung von Enamido-Komplexen könnte ebenfalls über eine anfängliche Bildung des Ketimido-Komplexes und dessen anschließende Tautomerisierung zu den Enamido-Komplexen **129** ablaufen. Die Enamido-Komplexe **129** unterliegen dem bereitwilligen elektrophilen Angriff an der Enamid-Doppelbindung. Basierend auf diesen Beobachtungen wurde ein Katalysezyklus für die einfache konjugierte Addition von Benzylcyanid-Derivaten an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen als Elektrophile entworfen, mit den Komplexen **108** und **129b** als Katalysatoren und ohne Zusatz einer Base (Schema 64).



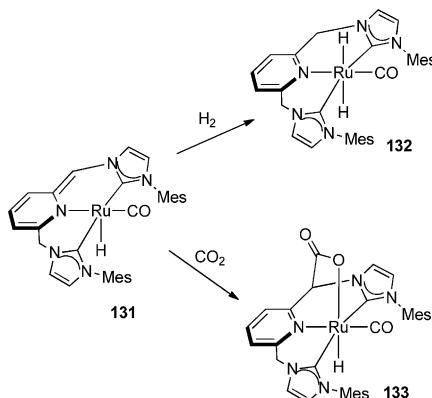
Schema 64. Konjugierte Addition von Nitrilen mit den Katalysatoren **108** und **129b**.

Pidko et al. berichteten anschließend über die Nitril-Aktivierung durch Ru-Pinzettenkomplexe mit zwei NHC-Armen in der Gegenwart von Base. Im Gegensatz zu den Re-Komplexen sind die Ru-Addukte **130** kationische Komplexe mit einem protonierten Ketimid-Stickstoffatom (Schema 65).^[111] Durch Zugabe einer Base zu **130a** wird Nitril freigesetzt, und der dearomatisierte Komplex **131** entsteht quantitativ.

Der gleiche dearomatisierte Komplex **131** wurde als Intermediat in der katalytischen CO_2 -Hydrierung zu Formiat in Gegenwart einer DBU-Base vorgeschlagen.^[112] Interessan-



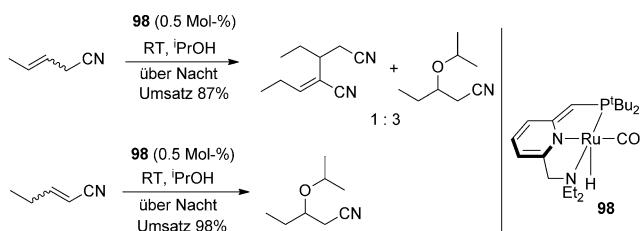
Schema 65. Nitril-Aktivierung durch Bis(NHC)-basierte (CNC)Ru-Pincer-Komplexe.



Schema 66. H_2 - und CO_2 -Aktivierung durch Bis(NHC)-basierte (CNC) Ru-Pinzenkomplexe.

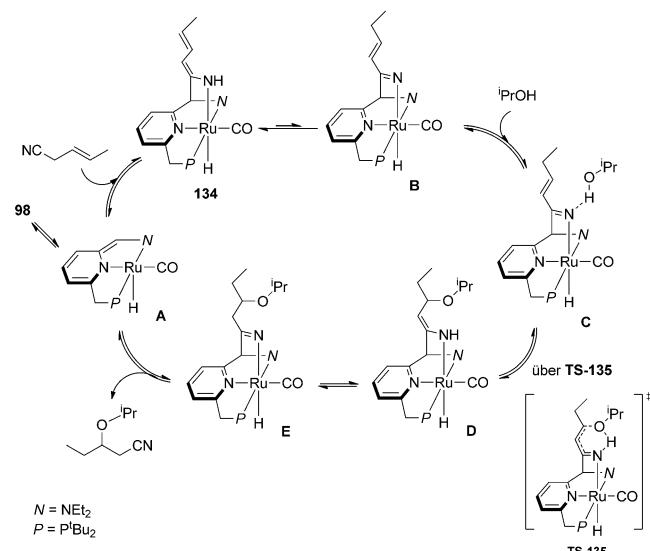
terweise wurde sowohl für die Bildung der katalytisch aktiven Dihydridspezies **132** (durch kooperative H_2 -Aktivierung) als auch für die Katalysatordeaktivierung durch Bildung eines stabilen CO_2 -Addukts **133** die Beteiligung einer Metall-Ligand-Kooperation vorgeschlagen (Schema 66). Durch Erhöhen des $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnisses konnte die Katalysatordeaktivierung zurückgedrängt werden; zum Beispiel wurde mit einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnisses von 39:1 eine stabile katalytische Aktivität beobachtet.^[112]

Die Teilnahme von Metall-Ligand-Kooperationen an Nitril-Aktivierungen wurde kürzlich auch von de Vries, Otten et al. vorgeschlagen, die zeigen konnten, dass der zuvor beschriebene dearomatisierte Komplex **98**^[90] die Oxa-Michael-Addition von Alkoholen an ungesättigte Nitrile in Abwesenheit externer Base katalysiert (Schema 67).^[113]



Schema 67. Oxa-Michael-Addition an ungesättigte Nitrile mit **98** als Katalysator.

Der katalytisch aktive Dienamido-Komplex **134** wurde aus der Reaktion von **98** mit 3-Pentennitril und 2-Pentennitril isoliert (Komplex **98** ist auch katalytisch aktiv in der Doppelbindungsisomerisierung von Alkenen) (Schema 68).^[113] Bemerkenswerterweise findet die Nitril-Aktivierung am N-Arm statt, wahrscheinlich wegen der größeren thermodynamischen Stabilität des N-Arm-Addukts im Vergleich zum P-Arm-Addukt – ähnlich wie bei den oben beschriebenen CO_2 -Aktivierungen. Der Katalysezyklus für die Oxa-Michael-Addition an 3-Pentennitril wurde durch DFT-Rechnungen untersucht. Er umfasst die Umwandlung von Komplex **134** in ein weniger stabiles Tautomer **B**, das über Wasserstoffbrückenbildung an ein Brønsted-basisches N-Zentrum den Alkohol aktiviert. Die Oxa-Michael-Addition verläuft an-

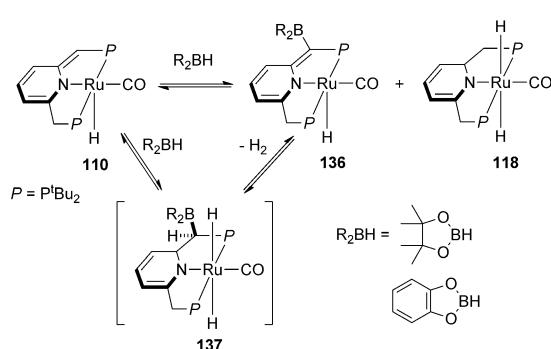


Schema 68. Vorgeschlagener Mechanismus der Oxa-Michael-Addition mit **98** als Katalysator.

schließend über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **TS-135** in einer konzentrierten Weise. Für die Ketimido-Intermediate wurde vorgeschlagen, dass sie die Nukleophilie des Alkohols erhöhen und die Reaktion deshalb auch ohne Base unter milden Bedingungen stattfinden kann.^[113]

3.1.5. B-H-Bindungsaktivierung

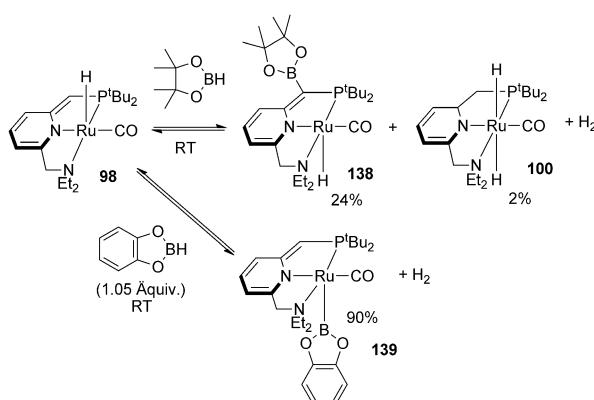
Im Gegensatz zur H-X-Aktivierung, wo X ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom ist (Schema 44), führt die Aktivierung der B-H-Bindung von Catecholboran und Pinakolboran zur Bildung einer neuen B-C-Bindung, wie unsere Arbeitsgruppe gezeigt hat (Schema 69).^[114] Ein Gemisch aus **136** und dem



Schema 69. B-H-Aktivierung durch **110**.

Dihydrid **118** wird bei Raumtemperatur gebildet, während Erwärmen auf 60°C zur vollständigen Umsetzung zu **136** führt. DFT-Studien zeigen, dass die Reaktion über das nicht beobachtete Intermediat **137** verlaufen könnte, das dann durch H_2 -Eliminierung **136** erzeugt.^[114]

Der dearomatisierte (PPN)Ru-Komplex **98** reagierte mit dem sterisch anspruchsvollen Pinakolboran in ähnlicher



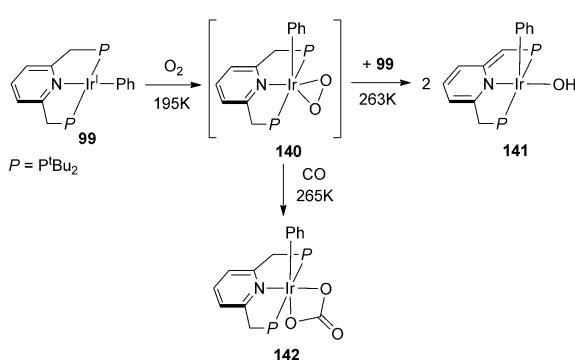
Schema 70. B-H-Aktivierung durch **98**.

Weise und lieferte das Produkt der P-Arm-Borylierung, **138**, und das Ru-Dihydrid **100** (Schema 70).^[114] In der Reaktion mit dem sterisch weniger gehinderten Catecholboran ist das Hauptprodukt der σ -Boryl-Komplex, der durch NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

Die versuchte dehydrierende Kupplung von Boran mit **110** oder **98** als Katalysator lieferte nur geringe Ausbeuten des Diborans. Komplex **98** katalysierte die C-H-Borylierung von Benzol und Toluol, der Reaktionsmechanismus wurde allerdings nicht untersucht.^[114]

3.1.6. Reaktivität mit Disauerstoff

Verglichen mit der Metall-Ligand-kooperativen Aktivierung von H-X- und C-Heteroatom-Bindungen, die ohne Änderung des Oxidationszustandes des Metalls ablaufen, sind Beispiele von Reaktionen unter oxidativen Bedingungen relativ selten. Unsere Gruppe berichtete kürzlich über die Reaktivität des Ir^I-Phenyl-Komplexes, der zur Bildung des dearomatisierten Ir^{III}-Hydroxo-Phenyl-Komplexes **141** führte (Schema 71).^[115] Beide O-Atome des Disauerstoffs wurden in dieser Reaktion verbraucht. Der vorgeschlagene Mechanismus umfasst die Bildung einer einkernigen Ir^{III}-Peroxo-Spezies und deren anschließende Umwandlung in **141**. Das diamagnetische Intermediat, das NMR-spektroskopisch als Peroxo-Spezies **140** identifiziert wurde, wurde in 50% Ausbeute gebildet, wenn die Reaktion mit 0.5 Äquivalenten O_2

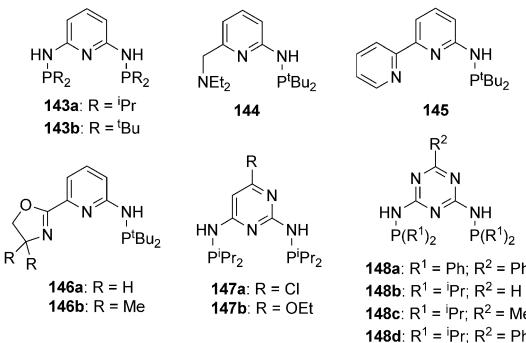


Schema 71. O_2 -Aktivierung durch **99**.

bei 195 K durchgeführt wurde. Im Einklang mit dieser Strukturzuordnung führt die Addition von CO_2 zur Bildung eines Carbonato-Komplexes **142**. Obwohl der Bildungsmechanismus von **141** unklar bleibt, tritt vermutlich eine intermolekulare Reaktion von **140** mit einem weiteren Äquivalent **99** ein, die den Sauerstofftransfer bewirkt, während der benzyliche Arm des Liganden als Protonenquelle für die Hydroxogruppe in aprotischen Lösungsmitteln fungiert. Diese Reaktivität ist ein seltenes Beispiel einer O_2 -Aktivierung im Verbund mit der Dearomatisierung eines Ligandenrückgrats (siehe auch die Abschnitte 3.5 und 3.6).

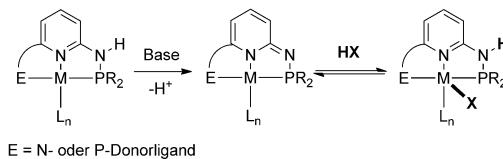
3.2. Aminopyridin-basierte Liganden

Repräsentative Beispiele von Pinzettenliganden basierend auf 2-Aminopyridin- und 2,6-Diaminopyridin (Strukturen **143–146**) sowie anderen Diamino-substituierten N-Heterocyclen (**147–148**) sind in Schema 72 gezeigt.^[116] Im Un-



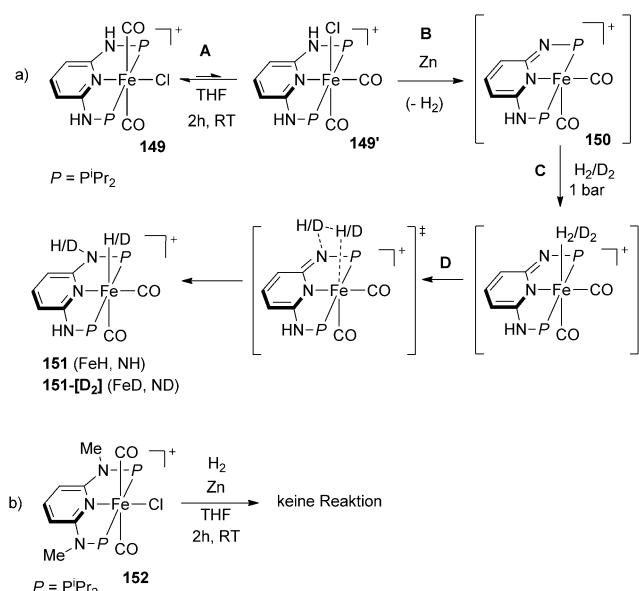
Schema 72. Pinzettenliganden basierend auf 2-Aminopyridin (**143–146**), Diamino-substituiertem Pyrimidin (**147**) und Triazin (**148**).

terschied zu den oben beschriebenen Picolin- und Lutidin-basierten Liganden, die eine reaktive CH_2 -Gruppe tragen, enthalten diese Liganden einen NH-Spacer, der im Allgemeinen azider ist als eine CH_2 -Gruppe. Die Deprotonierung des NH-Arms führt zur Dearomatisierung des Pyridinrings (Schema 73), und die deprotonierte Spezies kann an einer



Schema 73. Bindungsaktivierung durch Metall-Ligand-Kooperation mit 2-Aminopyridin-Komplexen.

Reihe von Bindungsaktivierungsprozessen unter Metall-Ligand-Kooperation teilnehmen, welche die reversible Aromatisierung/Dearomatisierung des 2-Aminopyridinsystems beinhalten.^[116] Ein mögliches Hindernis bei Aminopyridin-basierten Liganden ist die Hydrolyse der Aminophosphoranbindung, die in einigen Komplexen beobachtet wurde.^[117]

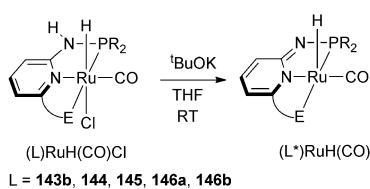


Schema 74. Heterolytische H_2 -Aktivierung durch den Fe-Komplex **149**.

Die heterolytische Spaltung von H_2 durch Fe-Komplexe wurde kürzlich durch Kirchner et al. untersucht, die fanden, dass der Fe^{II} -Komplex **149** mit Zn unter einer H_2 -Atmosphäre zu einem Hydrid-Komplex **151** reagiert (Schema 74a).^[118] Die analoge Reaktion mit D_2 liefert **151-[D₂]**; laut ²H-NMR-Spektroskopie sind die D-Markierungen in die Fe-D- und die N-D-Gruppe eingebaut. Die Autoren merkten an, dass die langsamere Reaktion von **149** mit D_2 verglichen zur Reaktion mit H_2 durch einen großen kinetischen Isotopeneffekt verursacht sein könnte und die H-H-Spaltung daher am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Bemerkenswerterweise reagierte ein NMe₂-substituiertes Derivat **152** nicht unter analogen Bedingungen (Schema 74b). Der vorgeschlagene Mechanismus, der durch DFT-Rechnungen gestützt wird, umfasst die partielle Isomerisierung von **149** zu dem *cis*-Isomer **149'** (Schritt A, Schema 74a) gefolgt von der Reduktion der NH-Protonen mit Zn und der Bildung von H_2 und Zn^{2+} (Schritt B). Die in diesem Schritt gebildeten Zn^{2+} -Ionen abstrahieren einen Cl-Ligand unter Bildung eines 16e⁻-Komplexes **150**, der H_2 koordiniert (Schritt C) und unter Metall-Ligand-Kooperation spaltet (Schritt D). In DFT-Rechnungen wurde ein erreichbarer Übergangszustand für die intramolekulare H_2 -Aktivierung ermittelt ($\Delta G^{\text{TS}} = 22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt D, Schema 74a).^[118]

Der Dicarbonyl-Komplex **151** zeigte keine katalytische Aktivität in der Hydrierung. Wird allerdings ein CO durch einen labilen Liganden L ($L = \text{Br}^-$, MeCN, BH_4^-) ersetzt, erhält man eine katalytisch aktive Spezies, die Ketone und Aldehyde unter milden Bedingungen zu Alkoholen hydriert.^[119] Mechanistische Studien der katalytischen Aktivität verweisen darauf, dass die durch Monocarbonylkomplexe katalysierte Hydrierung über einen Innensphärenmechanismus ohne Metall-Ligand-Kooperation verläuft.

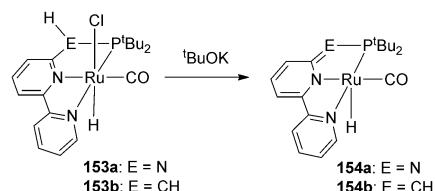
Dearomatisierung wurde bei der Reaktion von Ru-Komplexen $[(\text{L})\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}]$ mit einer Base zu den ent-



Schema 75. Dearomatisierung von Ru-Komplexen mit Aminopyridin-basierten Pinzettengliganden durch Deprotonierung.

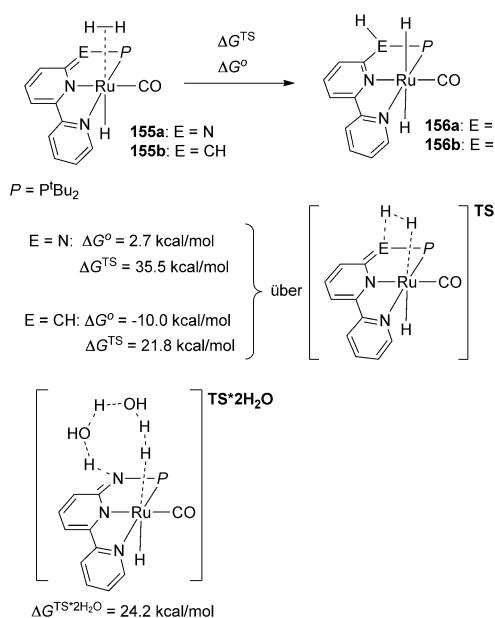
sprechenden dearomatisierten Spezies $[(\text{L}^*)\text{RuH}(\text{CO})]$ beobachtet ($\text{L} = \text{143b, 145, 146a, 146b}$) (Schema 75). Katalytische Anwendungen sowohl für die aromatischen Komplexe $[(\text{L})\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}]$ ($\text{L} = \text{143b, 145, 146a, 146b}$) als auch für die entsprechenden dearomatisierten Komplexe $[(\text{L}^*)\text{RuH}(\text{CO})]$ wurden entwickelt und kürzlich von Huang et al. in einer Übersicht zusammengefasst. Zu den katalysierten Reaktionen gehören 1) Transferhydrierungen, b) die Dehydrierung von Alkoholen zu Estern, c) die Dehydrierung von Aminen zu Iminen, d) die Hydrierung von Estern zu Alkoholen usw.^[116]

Die Unterschiede in der Reaktivität von Aminopyridin-basierten und Picolin-basierten Liganden wurden in einer theoretischen Studie der H_2 -Aktivierung mit den dearomatisierten Komplexen **154a** und **154b** herausgestellt.^[116, 120, 121] **154a** und **154b** sind durch Deprotonierung der Vorstufen **153a** bzw. **153b** mit einer starken Base zugänglich (Schema 76). Beide Komplexe **153a** und **153b** sind in Ge-

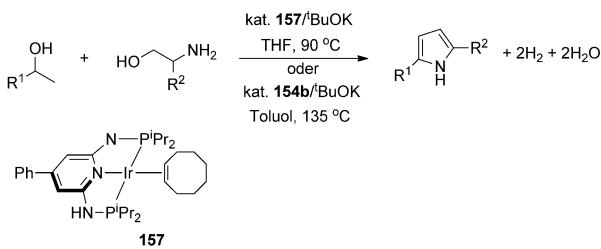


Schema 76. Bildung der dearomatisierten Komplexe **154a** und **154b**.

genwart katalytischer Mengen einer Base wirkungsvolle Katalysatoren in der Ester-Hydrierung.^{[116][87]} Für die Komplexe **155a** oder **155b**, die aus der H_2 -Koordination an die ungesättigten Spezies **154a** bzw. **154b** entstehen, wurden die freien Energien und Aktivierungsbarrieren der intramolekularen H_2 -Aktivierung berechnet.^[120, 121] Die Dihydrid-Bildung erwies sich als exergonisch beim CH-verbrückten Komplex **155b** ($-10 \text{ kcal mol}^{-1}$) und als endergonisch beim N-verbrückten Komplex **155a** ($+2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Schema 77).^[120, 121] Interessanterweise war die Aktivierungsbarriere für die direkte H_2 -Spaltung durch Komplex **155a** zu hoch, um unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erreichbar zu sein ($\Delta G^{\text{TS}} = 35.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), während die Aktivierungsbarriere für **155b** beträchtlich niedriger lag.^[120, 121] Die Autoren schlugen einen alternativen Protonenshuttle-Mechanismus für die H_2 -Aktivierung durch **155a** vor, der den H-Transfer durch Verbrückung mit zwei Wassermolekülen in einem Übergangszustand **TS-2H₂O** erleichtert (Schema 77).^[121]



Schema 77. Intramolekulare H_2 -Aktivierung zur Bildung von Ru-Dihydrid durch direkte Spaltung (TS) und durch wasserunterstützte Reaktionswege ($TS \cdot 2H_2O$ mit Komplex 155a und $TS \cdot H_2O$ mit 155b).

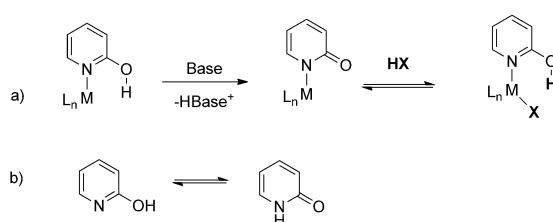


Schema 78. Pyrrol-Synthese aus sekundären Alkoholen und 2-Aminoalkoholen.

Die Pyrrolsynthese durch dehydrierende Kupplung von β -Aminoalkoholen und sekundären Alkoholen wird durch den Ir-Komplex 157 katalysiert, wie Kemp et al. berichteten, sowie durch den Ru-Komplex 154b, den wir beschrieben haben (Schema 78).^[122] Eine DFT-Studie der Reaktionsmechanismen durch Wang et al. besagt, dass Protonenshuttle-Mechanismen eine wichtige Rolle für die Metall-Ligand-Kooperation in Ir-katalysierten Reaktionen spielen.^[120]

3.3. Hydroxypyridin-basierte Liganden

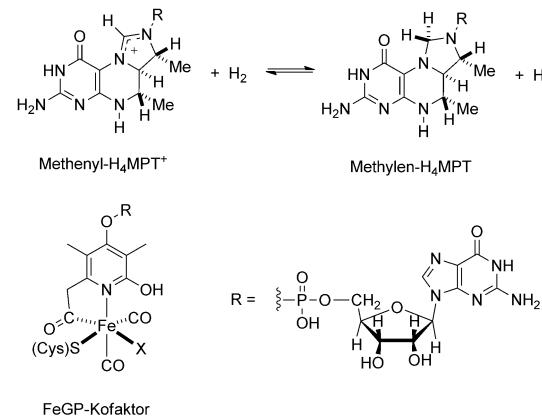
Der allgemeine Modus der Bindungsaktivierung in Metallkomplexen des 2-Hydroxypyridin-Liganden ist in Schema 79a dargestellt. Obwohl die OH/O⁻-Gruppe in diesen Komplexen nicht an ein Metall koordiniert ist, beeinflusst die Protonierung/Deprotonierung und Bindungsaktivierung in diesen Systemen direkt die erste Koordinationsschale des Metalls durch den signifikanten Beitrag einer Pyridonat-Resonanzform, in der die C-O-Bindung einen deutlichen Doppelbindungscharakter hat und ein formal negativ geladenes



Schema 79. a) Bindungsaktivierung in Hydroxypyridin-Komplexen; b) Tautomerie zwischen 2-Hydroxypyridin und 2-Pyridon.

N-Atom als starker π -Donor wirken kann (Schema 79a). Dies kontrastiert mit dem Pyridin-Stickstoff in einer protonierten 2-Hydroxypyridinform. Interessanterweise wird auch eine Lactam-Lactim-Tautomerie in freiem 2-Hydroxypyridin beobachtet. Im Festkörper liegt das 2-Pyridon-Tautomer vor, in Lösung hängt die relative Stabilität der beiden Tautomere von den Eigenschaften des Lösungsmittels ab (Schema 79b).^[123] Im freien 2-Aminopyridin wird das entsprechende Imino-Tautomer hingegen nicht beobachtet.

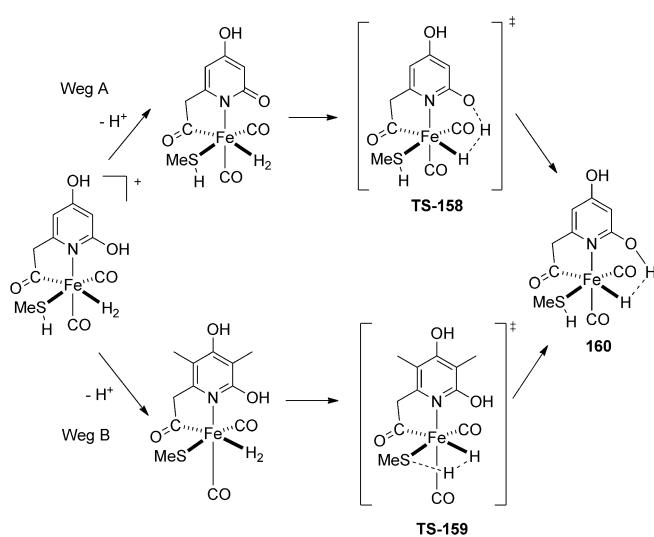
Die Anwendung des 2-Hydroxypyridin-Liganden in Wasserstoffaktivierungsreaktionen wurde durch die Entdeckung inspiriert, dass dieses Ligandenmotiv im aktiven Zentrum der Monooxygenase-Hydrogenase vorhanden ist.^[124,125] Die [Fe]-Hydrogenase ist an einer der Stufen der Methanbildung aus CO₂ und H₂ in methanogenen Archaeabakterien beteiligt, und sie katalysiert die reversible Reduktion von Methenyl-tetrahydromopterin (Methenyl-H₄MPT⁺) mit H₂ zu Methylen-H₄MPT und einem Proton (Schema 80).^[124] Nach



Schema 80. FeGP-Kofaktor der [Fe]-Hydrogenase und katalytische Reduktion von Methenyl-H₄MPT⁺.

kristallographischen Studien von Shima et al. enthält dieses Enzym einen Fe-Guanylylpyridinol-Kofaktor (FeGP), in dem ein katalytisch aktives Fe-Zentrum vom Guanylylpyridinol-Liganden, zwei Carbonylgruppen, einem Cystein-Schwefelatom und einem „unbekannten“ Liganden X (höchstwahrscheinlich Wasser) umgeben ist.^[126]

Das nukleophile O-Atom von deprotoniertem 2-Hydroxypyridin kann möglicherweise als interne Base an der H₂-Aktivierung durch FeGP beteiligt sein. Eine theoretische



Schema 81. Mögliche Mechanismen der H_2 -Aktivierung in Modellsystemen der [Fe]-Hydrogenase.

Studie der H_2 -Aktivierungswege in einem Modellsystem ergab zwei energetisch erreichbare Mechanismen (Schema 81): 1) eine heterolytische H_2 -Aktivierung, unterstützt durch ein O-Atom von Pyridonat (Weg A, über **TS-158**), und 2) ein S-unterstützter Reaktionsweg (Weg B, über **TS-159**), in dem das S-Atom als interne Base wirkt. Zusätzlich stabilisiert die OH-Gruppe des 2-Hydroxypyridins das Produkt **160** durch Bildung einer $\text{FeH}\cdots\text{HO}$ -Diwaßstoffbrücke (Schema 81).^[127]

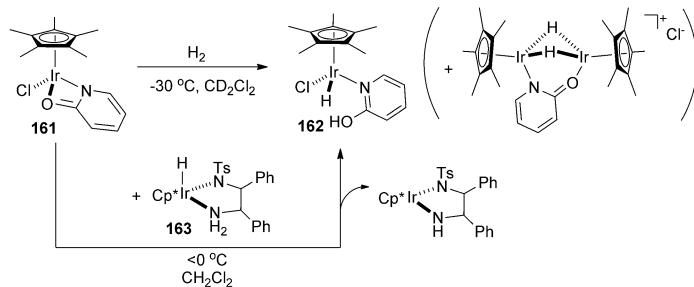
Die wichtige Rolle der *ortho*-Hydroxygruppe für die Reaktivität der [Fe]-Hydrogenase führte zu zahlreichen Studien von Übergangsmetallkomplexen mit 2-Hydroxypyridin-basierten Liganden, insbesondere mit Blick auf die H_2 -Aktivierung. Tatsächlich wurde gezeigt, dass die Gegenwart der *ortho*-OH-Gruppe in Pyridin- oder Pyrimidin-basierten Liganden einen starken Einfluss auf die katalytische Aktivität dieser Systeme hat.^[125] Einige ausgewählte Beispiele werden diskutiert, um die Rolle des Liganden und des Lösungsmittels in solchen Reaktionen im Zusammenhang mit der Metall-Ligand-Kooperation zu illustrieren. Für eine detailliertere Diskussion solcher Systeme in der energierelevanten Katalyse verweisen wir auf eine neuere Übersicht von Szymczak et al.^[125]

Die stöchiometrische und katalytische Wasserstoffaktivierung in Ir-Komplexen mit dem Pyridonatliganden wurde von Rauchfuss et al. untersucht. Der Ir-Komplex **161** reagiert mit H_2 selbst bei -30°C und ergibt den instabilen Komplex **162**, der durch NMR-Spektroskopie als das erste beobachtbare Hydrid charakterisiert wurde, neben einer zweikernigen Spezies, die durch Dissoziation des 2-Hydroxypyridins entstand (Schema 82). Die Spezies **162** kann auch durch die Reaktion von **161** mit einem Transferhydrierungskatalysator **163** erzeugt werden (Schema 82). Dieser Modus der H_2 -Aktivierung ist vermutlich an der katalytischen akzeptorfreien Dehydrierung von Alkoholen durch den monometallischen Komplex **161** beteiligt.^[128] Problematisch ist allerdings die Labilität des 2-Hydroxypyridins, die zur Katalysatorzerset-

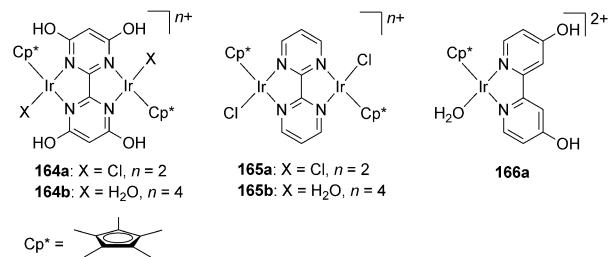
zung und der Bildung einer katalytisch inaktiven zweikernigen Spezies führen könnte.

Morris et al. untersuchten die heterolytische H_2 -Spaltung mit einem Ir-Komplex mit S-koordiniertem 2-Pyridylthiol-Liganden. Die H_2 -Aktivierung verläuft unter Beteiligung eines nichtkoordinierten Pyridin-N-Atoms statt des S-Atoms eines koordinierten Thiols, wie durch H/D-Austauschexperimente bestätigt wurde.^[129]

Chelatisierende Bipyridyl- oder Bipyrimidyl-Systeme mit *ortho*-OH-Gruppen können stabilere und katalytisch aktiver Systeme für H_2 -Aktivierungsreaktionen liefern. Die effiziente reversible Hydrierung von CO_2 zu Formiat wird durch den Diiridium-Komplex **164a,b** mit einem Tetrahydroxybipyrimidin-Liganden katalysiert (Schema 83 und Tabelle 1).^[130] Die katalytische Aktivität kann durch Verändern des pH-Wertes der Lösung an- und ausgeschaltet werden. Der Komplex **164a** geht einen leichten Austausch der Cl^- -Liganden mit H_2O in wässriger Lösung ein, unter Bildung von **164b**. Die Gleichgewichte zwischen protonierten und deprotonierten Formen hängen vom pH-Wert ab: Die vollständig protonierte Form **164b** überwiegt bei $\text{pH} < 2$, während die neutrale deprotonierte Spezies **164b}'** bei $\text{pH} > 5$ dominiert



Schema 82. H_2 -Aktivierung durch **161** und Bildung von **162**.

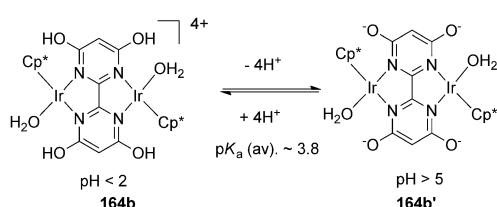


Schema 83. Katalysatoren für die reversible CO_2 -Hydrierung.

Tabelle 1: CO_2 -Hydrierung zu Formiatsalz, katalysiert durch Ir-Komplexe mit Bipyrimidyl- und Bipyridyl-basierten Liganden.

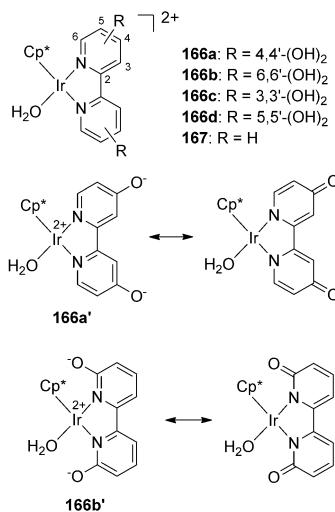
Katalysator ^[a]	TOF [h^{-1}] (Anfangswert)	TON ^[b]
164 b' ^[a]	64	7200
165 b' ^[a]	0	0
166 a' ^[a]	7	92
164 b' ^[b]	15 700	153 000

[a] $p = 0.1 \text{ MPa}$ (1:1 H_2/CO_2), 25°C , 1 M NaHCO_3 . [b] $p = 4 \text{ MPa}$, 50°C , 2 M KHCO_3 .

Schema 84. pH-abhängige Gleichgewichte von **164b** in Lösung.

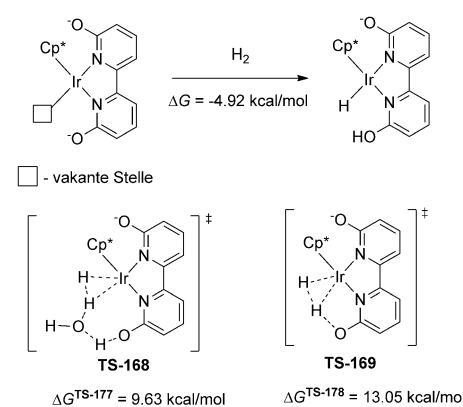
(Schema 84). Bemerkenswerterweise zeigte der Katalysator **164b**, der Hydroxygruppen in den *ortho*-Positionen trägt, eine erhöhte katalytische Aktivität in der CO₂-Hydrierung zu Ameisensäuren im Vergleich zur analogen Spezies ohne Hydroxygruppen (**165a,b**) und zum monometallischen Komplex mit einem *para*-substituierten Liganden (**166**) (Tabelle 1). Dieser Effekt wurde damit erklärt, dass ein *ortho*-O⁻ als interne Base wirken kann und die H₂-Heterolyse erleichtert, sowie durch die elektronische Aktivierung von Komplex **164b'** durch einen starken π-Donorliganden. Beim Absenken des pH katalysiert der gleiche Katalysator auch die Zersetzung von Ameisensäure zu CO₂ und H₂, was somit eine reversible H₂-Speicherung durch Ameisensäure ermöglicht.^[130]

Fujita, Himeda und Mitarbeiter untersuchten auch den Einfluss der Position der Hydroxygruppen auf die Reaktivität von Ir-Komplexen für eine Serie von 6,6'-, 5,5'-, 4,4'- und 3,3'-Dihydroxy-substituierten Bipyridyl-Komplexen (Schema 85). Die protonierten Formen **166a** und **166b**

Schema 85. Für die CO₂-Hydrierung bei pH 8.5 getestete Katalysatoren.

und die entsprechenden doppelt deprotonierten Formen **166a'** und **166b'** wurden durch Röntgenkristallographie charakterisiert.^[131] Während die C-O-Bindung in den protonierten Formen **166a** und **166b** im normalen Bereich einer C-O-Einfachbindung liegen (1.329 Å für **166a**; 1.319 und 1.321 Å für **166b**), findet sich in den deprotonierten Spezies eine deutliche Verkürzung (1.295 Å für **166a'** und 1.272 Å für **166b'**). Dies ist im Einklang mit einem C=O-Doppelbin-

dungscharakter in diesen deprotonierten Komplexen sowie einem signifikanten Beitrag einer Pyridonat-Resonanzstruktur mit einer negativen Ladung am N-Atom (Schema 85). Die Komplexe **166a** und **166b** zeigen eine sehr viel höhere katalytische Aktivität für die CO₂-Hydrierung bei pH 8.5 als **166c,d** und **167**, was bestätigt, dass die elektronischen Effekte und die Resonanzstabilisierung des Pyridonat-π-Donorliganden eine wichtige Rolle für die katalytische Reaktivität spielen. Zudem war der Katalysator **166b** aktiver als **166a**, aufgrund der beiden *ortho*-OH-Gruppen, die als interne Basen in der Metall-Ligand-kooperativen H₂-Aktivierung agieren können. Interessanterweise ergaben KIE-Studien, dass Wasser an der geschwindigkeitsbestimmenden H₂-Heterolyse in diesem System beteiligt ist. DFT-Rechnungen ermittelten eine niedrige Aktivierungsbarriere für den Protonehuttle-Mechanismus (über **TS-168**, Schema 86). Der

Schema 86. Vorgeschlagene Reaktionswege für die H₂-Aktivierung durch den 2,2'-Dihydroxybipyridyl-Ir-Komplex.

Wert war um 3.42 kcal mol⁻¹ niedriger als die Aktivierungsbarriere der direkten H₂-Heterolyse, in der ein *ortho*-O⁻ als interne Base fungiert (**TS-169**, Schema 86).^[132]

Der Mechanismus der akzeptorfreien Alkohol-Dehydrierung mit **166b'** als Katalysator wurde durch DFT-Rechnungen untersucht, die ergaben, dass der konzertierte Außensphärenmechanismus günstiger ist als ein Innensphärenmechanismus mit β-Hydrid-Eliminierung.^[133]

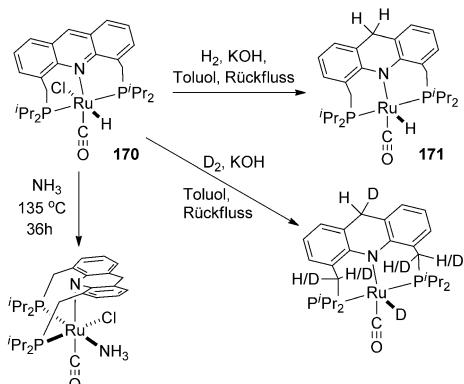
Zusammengefasst bewirkt die Gegenwart einer *ortho*-OH-Gruppe in Pyridin-basierten Liganden eine erhebliche Veränderung der Reaktivität entsprechender Metallkomplexe. Erstens modifiziert die Deprotonierung einer *ortho*-OH-Gruppe die elektronischen Eigenschaften des Liganden und erzeugt Pyridonat-Systeme mit starkem π-Donorverhalten. Zweitens ermöglicht die enge Nähe eines *ortho*-O⁻, das als interne Base in deprotonierten Spezies wirkt, ligandunterstützte Reaktionswege für die heterolytische H₂-Aktivierung. Allerdings spielen wohl auch Protonehuttle-Mechanismen, die durch das Wasser- oder Alkohol-Lösungsmittel unterstützt werden, eine wichtige Rolle in diesen Systemen. Darüber hinaus ist die *ortho*-OH-Gruppe in der Lage, Wasserstoffbrücken mit den Liganden in der ersten Koordinationschale des Metalls zu bilden (z.B. mit Hydrid oder Halogen-

niden) und auf diese Weise deren Stabilität und Reaktivität zu beeinflussen.

3.4. Acridin-basierte Pinzettenliganden

Dieser Abschnitt behandelt Acridin-basierte Pinzettenliganden, die in unserer Gruppe entwickelt wurden und redoxaktives („nicht-unschuldiges“) Verhalten in stöchiometrischen Reaktionen mit H_2 , Alkoholen und Iminen zeigen. In Gegensatz zu den oben beschriebenen Beispielen von Metall-Ligand-Kooperationen, in denen der Ligand als Lewis-basisches Zentrum agiert, wirkt das Acridin-Rückgrat als Hydrid-Akzeptor, einhergehend mit der Reduktion des Acridinrings.

Ru-Komplexe mit einem Acridin-basierten PNP-Liganden ($\text{AcrPNP}^{\text{iPr}}$) zeigen eine ungewöhnliche Art von langreichweiteriger Metall-Ligand-Kooperation in der H_2 -Aktivierung, welche die Beteiligung des C9-Atoms des zentralen Acridinrings umfasst. Der Komplex **170** reagiert mit H_2 in der Gegenwart von KOH in siedendem Toluol zum dearomatisierten Komplex **171** mit dem reduzierten zentralen Acridinring (Schema 87).^[134] Die analoge Reaktion mit D_2 führt

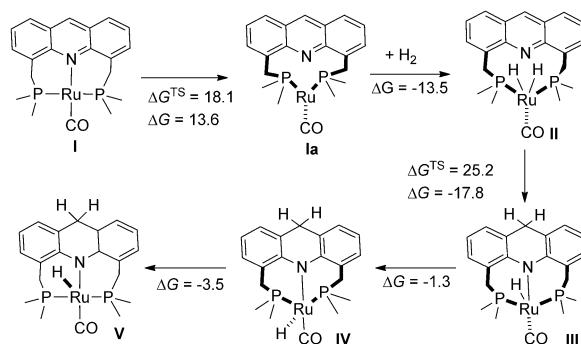


Schema 87. Aktivierung von H_2 und D_2 durch **170**.

zum Einbau einer D-Markierung in den zentralen Acridinring (Schema 87) und zur Bildung von Ru-D. Ein partieller H/D-Austausch wurde auch in den CH_2 -Armen und iPr -Gruppen beobachtet. Ein Hydridtransfer vom Ru zum Acridin wurde auch durch die Reaktion von **170** mit NH_3 induziert; im hierbei erzeugten Komplex koordiniert der reduzierte flexible $\text{AcrPNP}^{\text{iPr}}$ -Ligand an Ru in einem ungewöhnlichen *fac*-Modus (Schema 87).^[134]

Die DFT-Analyse eines Modellsystems (Ersatz von P^{iPr}_2 durch PM_{E}^2) ergab einen Mechanismus für die Reaktion mit H_2 , der die anfängliche Bildung eines Ru^0 -Monocarbonyls durch Ru-H-Deprotonierung mit einer starken Base umfasst, gefolgt von der oxidativen Addition von H_2 zur Bildung des Ru^{II} -Dihydrids **II** (Schema 88). Eines der Ru-Hydride wird dann direkt auf den C9-Kohlenstoff des zentralen Acridinrings übertragen (Schema 88).^[134]

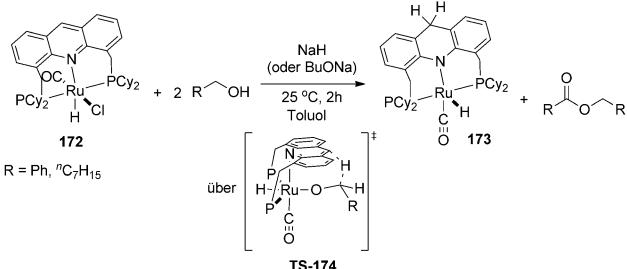
Der Komplex **170** katalysiert die selektive Aminierung von primären Alkoholen mit Ammoniak zu primären Aminen, ebenso wie die umgekehrte Reaktion, die Deami-



Schema 88. Vorgeschlagene Mechanismen für die Dearomatisierung von **170** in einer Reaktion mit H_2 . Berechnete freie Energien sind in kcal mol^{-1} gegeben.

nierung von primären Aminen durch Wasser zu Alkoholen.^[135] Die Dehydrierung von Alkoholen mit **170** als Katalysator unter neutralen Bedingungen liefert Acetale, während in Gegenwart katalytischer Mengen an Base Ester gebildet werden.^[136] Die Rolle einer langreichweiten Metall-Ligand-Kooperation in diesen Reaktionen wurde allerdings nicht untersucht.

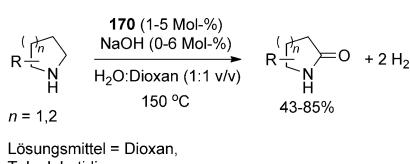
Vor kurzem synthetisierten Hofmann et al. einen analogen Komplex **172** mit PCy_2 -substituiertem $\text{AcrPNP}^{\text{Cy}}$ -Liganden, der ebenfalls katalytische Aktivität in der Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak zeigte.^[137] Die stöchiometrische Reaktion von **172** mit einem Alkohol in der Gegenwart einer Base führt zur Reduktion des zentralen Acridinrings und Bildung von **173** (Schema 89). Eine DFT-Analyse der



Schema 89. Bildung von **173** durch Alkohol-Dehydrierung mit **172**.

Reaktion mit MeOH als Modellsubstrat zeigte, dass ein plausibler Mechanismus mit der Bildung eines Alkoxid-Komplexes beginnt, gefolgt vom Hydridtransfer von der CH_2 -Gruppe des Alkohols zum C9-Kohlenstoff des zentralen Acridinrings (Schema 89).^[137]

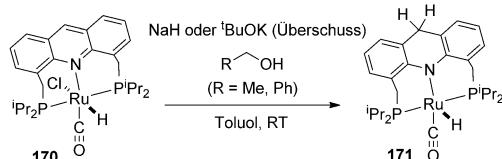
Unsere Gruppe berichtete kürzlich, dass der Komplex **170** in Gegenwart einer katalytischen Menge NaOH eine ungewöhnliche Lactambildung aus cyclischen Aminen mit Wasser als dem einzigen Reagens katalysiert (Schema 90).^[138] Diese Reaktion wird von der Freisetzung von 2 Äquivalenten H_2 begleitet und benötigt kein weiteres Oxidationsmittel außer Wasser. Dies stellt einen ultimativen atomökonomischen Weg der Lactamsynthese dar, der die Verwendung starker stöchiometrischer Oxidationsmittel, die für solche Reaktionen



Scheme 90. Lactam-Bildung aus cyclischen Aminen und Wasser mit 170/NaOH als Katalysator.

typischerweise benötigt werden (z.B. PhIO, RuO₂/NaIO₄, Peroxide oder O₂/Au), vermeidet.^[139]

Weitere mechanistische Untersuchungen dieser Reaktion ergaben, dass die katalytisch kompetente Spezies der dearomatisierte Komplex **171** ist, der durch die Reaktion von **170** mit Benzylalkohol oder Ethanol in Gegenwart von NaH oder ^tBuOK unabhängig synthetisiert werden kann (Schema 91).^[140] Zu bemerken ist, dass Komplex **171** die



Scheme 91. Synthese von **171** durch Reaktion von **170** mit Alkoholen.

Bildung von 2-Pyrrolidon aus Pyrrolidin katalysiert, und dies selbst in Abwesenheit einer Base in neutraler H₂O/Dioxan-Lösung bei 135°C (Schema 91 b).

Die Reduktion des zentralen Acridinrings nach der Reaktion mit Alkoholen wurde durch die Röntgenstruktur von **171** zweifelsfrei bewiesen (Abbildung 2 a).^[140] Der kurze Ru-

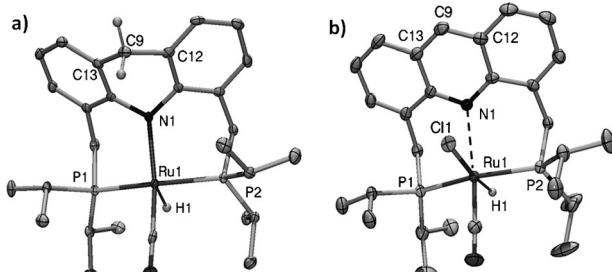
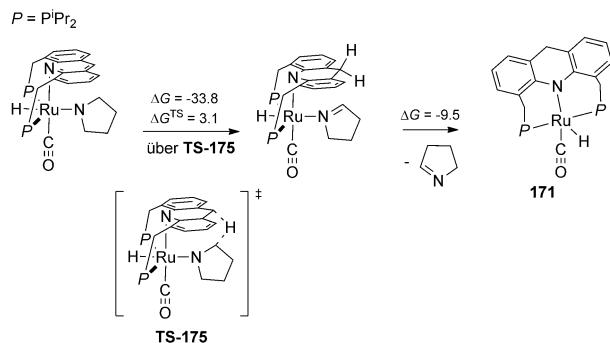


Abbildung 2. ORTEP-Darstellungen von a) **171** und b) **170** (Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]. a) Komplex **171**: Ru1-N1 2.124, C9-C12 1.502, C9-C13 1.502; C12-C9-C13 108.1. b) Komplex **170**: Ru1-N1 2.479, C9-C12 1.381, C9-C13 1.381; C12-C9-C13 120.6.

N-Abstand (2.124 Å) lässt auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Ru-Zentrum und einem negativ geladenen N-Atom schließen. Zum Vergleich wurde für den Ru-N-Abstand im Stammkomplex **170** ein Wert von 2.479 Å ermittelt, der eine nur schwache Wechselwirkung mit einem entfernten aromatischen Acridin-N-Atom anzeigen (Abbildung 2b).^[136]

Mögliche Mechanismen für die Bildung von **171** in der Gegenwart von Alkoholen oder unter Bedingungen der Lactambildung wurden durch DFT-Rechnungen untersucht.^[140] Unter Bedingungen der Lactambildung könnte ein β-Hydrid-Transfer vom koordinierten deprotonierten Pyrrolidin mit einer niedrigen berechneten Aktivierungsbarriere über **TS-175** stattfinden (Schema 92).^[140]



Scheme 92. Bildung von **180** in der Gegenwart von Pyrrolidin unter katalytischen Bedingungen. Berechnete ΔG und ΔG^{TS} in kcal mol⁻¹.

Eine DFT-Studie der möglichen Mechanismen der Pyrrolidonbildung zeigte, dass die konformative Flexibilität des reduzierten AcrPNP*i*Pr und dessen Fähigkeit, sowohl meridional als auch facial zu koordinieren, eine wichtige Rolle für die Schritte der β-Hydrid-Eliminierung und der H₂-Freisetzung spielt.^[140] Der zentrale Ring bleibt im Verlauf des Katalysezyklus dearomatisiert. Für einen alternativen Reaktionsweg, der über die Aromatisierung/Dearomatisierung des Acridinrings und die Bildung eines Ru⁰-Intermediats verläuft, wurden hohe Aktivierungsbarrieren berechnet, die diesen Weg unwahrscheinlich machen.

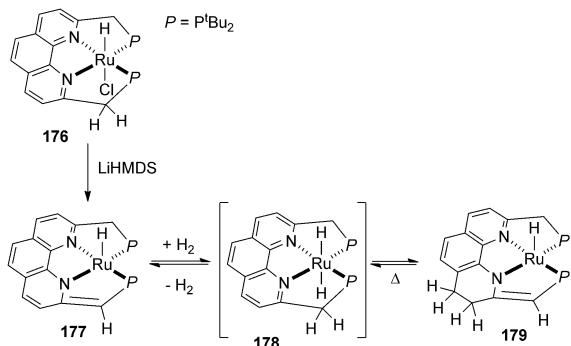
Insgesamt zeigen Ru-Komplexe mit Acridin-basierten Pinzettenliganden ungewöhnliche Reaktivität in der H₂-, Alkohol- und Amin-Aktivierung mit einem Hydridtransfer zum Acridinring. Dies erzeugt ein konformativ flexibles, de-aromatisiertes System mit einem reduzierten zentralen Ring, der meridional und facial koordinieren kann. Letzteres ist ein wichtiger Aspekt für die Katalyse mit diesen Komplexen. Bemerkenswerterweise erinnert der Hydridtransfer von Alkoholen zum Acridinring an die Reaktivität der Alkohol-Dehydrogenase, die zur NAD⁺-Reduktion zu NADH führt.^[141] Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass die Aromatisierung/Dearomatisierung des Acridinrings unter den bisher untersuchten katalytischen Bedingungen reversibel stattfindet.

3.5. Metall-Ligand-Kooperation durch Aromatisierung/ Dearomatisierung anderer N-Heterocyclen: Phenanthrolin, Chinolin, Pyrrol, Diazafluoren

Das Konzept der Metall-Ligand-Kooperation durch Aromatisierung/Dearomatisierung kann auch auf Komplexe anderer N-heterocyclischer Liganden ausgedehnt werden. Einige dieser Liganden zeigen eine reversible Aromatisie-

rung/Dearomatisierung des heterocyclischen Systems, was katalytische Transformationen ermöglicht.

Zum Beispiel berichtete unsere Gruppe, dass der Ru-Komplex **176**, der einen vierzähligen Phenanthrolin-basierten Liganden trägt, eine stufenweise H₂-Aktivierung in einer reversiblen Sequenz aus Aromatisierung/Dekonjugation eingeht (Schema 93).^[142] Zuerst wird der dearomatisierte

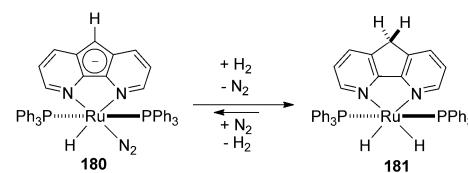


Schema 93. Reversible stufenweise H₂-Aktivierung durch **177**.

Komplex **177** durch Deprotonierung des benzylischen Arms von **176** mit 1 Äquivalent LiN(SiMe₃)₂ erzeugt. Komplex **177** reagiert mit 1 Äquivalent H₂ zu einem instabilen rearomatisierten Dihydrid **178**, das durch NMR-Spektroskopie detektiert und unabhängig synthetisiert wurde. Die weitere Reaktion mit H₂ führt zur Hydrierung einer der Doppelbindungen des Phenanthrolin-Rückgrats zu **179** mit einem partiell dekonjugierten Phenanthrolinfragment. Wichtig ist, dass diese Umwandlungen reversibel sind, und durch Erhitzen von **179** in siedendem Toluol unter Argon wird **177** regeneriert. Die Bildung von **179** wurde auch beobachtet, wenn **177** mit Alkoholen über die intermediäre Bildung von **178** umgesetzt wurde.

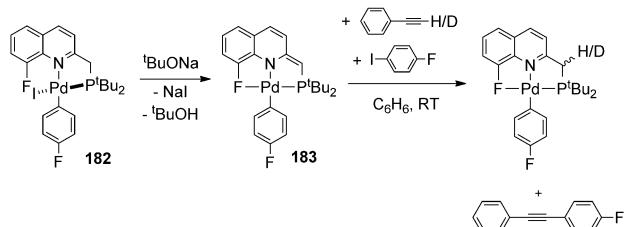
Diese Reaktivität wurde für die katalytische dehydrirende Kupplung von Alkoholen zu Estern genutzt (mit Komplex **177** oder **179**), sowie für die Kupplung von Alkoholen mit Aminen zu Iminen (mit Komplex **177**). Obwohl der Komplex **179** wahrscheinlich nicht direkt am vorgeschlagenen Katalyzyklus beteiligt ist, ermöglicht dessen Fähigkeit, reversibel H₂ freizusetzen, eine katalytische Reaktivität in der akzeptorfreien Alkohol-Dehydrierung.^[142]

Eine andere Art von langreichweiteriger Kooperation in der heterocyclischen H₂-Aktivierung wurde durch Song et al. für einen Ru-Komplex mit dem 4,5-Diazafluorenid-Liganden beschrieben.^[143] Komplex **180** spaltet H₂ heterolytisch unter Dearomatisierung des zentralen Rings durch Protonentransfer zum C9-Kohlenstoff und Bildung einer neuen Ru-H-Bindung (Schema 94). Die Reaktion mit D₂ führt zum Einbau von D in die C9-Position des Liganden, zur Bildung von Ru-D und, aufgrund der einhergehenden reversiblen Cyclometallierung, zum D-Einbau in die ortho-CH-Gruppe des PPh₃-Liganden. Die Umsetzung des partiell deuterierten **181** mit H₂ führt zum Einbau von H in die 9-Position, zur Bildung von Ru-H und zum H-Einbau in die ortho-CD-Gruppe des PPh₃-Liganden, was anzeigt, dass die Reaktion reversibel ist.



Schema 94. H₂-Aktivierung durch den Ru-4,5-Diazafluorenid-Komplex.

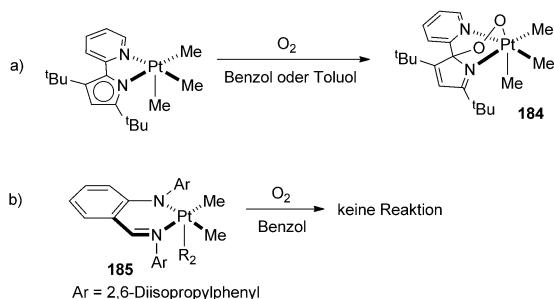
Chinolin kann ebenfalls für die Entwicklung von Pinzettenliganden eingesetzt werden, die, durch Deprotonierung des benzylischen Arms, zur Metall-Ligand-Kooperation befähigt sind (ähnlich den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Systemen). Zum Beispiel berichteten Vigalok et al., dass der Palladiumkomplex **182** mit einem PNF-Pinzeltenliganden ein Katalysator für die Sonogashira-Kreuzkupplung ist, die über eine Metall-Ligand-kooperative Alkin-Aktivierung verläuft (Schema 95).^[144] Bestätigt wurde dies durch die Bildung des



Schema 95. C-C-Kupplung mit **182**.

dearomatisierten Komplexes **183** in der Gegenwart einer Base und dessen Reaktion mit einem D-markierten Phenylacetylen in der Gegenwart von Aryliodid, die zum Einbau der D-Markierung in den benzylischen Arm des Liganden und die Bildung des C-C-Kupplungsprodukts führt (Schema 95). Aryliodid wurde in diesem Prozess verwendet, um die Pd⁰-Spezies anzufangen, die aus der C-C-reduktiven Eliminierung von Pd^{II} hervorgeht. Andere Beispiele von E-H-Bindungsfunktionalisierungen (E = O, N, S) mit Chinolin-basierten Pinzeltenliganden wurden ebenfalls von Vigalok et al. beschrieben.^[145]

Ein weiteres Beispiel für die Bindungsaktivierung durch Dearomatisierung unter oxidativen Bedingungen wurde von Goldberg et al. beschrieben, in Form der O₂-Reaktion mit einem fünffach koordinierten Pt^{IV}-Komplex mit einem anionischen Pyridylpyrrolid-Liganden unter Bildung einer Peroxo-Spezies **184** (Schema 96a).^[146] Das Pt-Zentrum ändert seinen formalen Oxidationszustand nicht und agiert als elektrophiles Zentrum in dieser Reaktion, während der Ligand Dearomatisierung unter Bildung einer neuen C(sp³)-O-Bindung am Lewis-basischen Kohlenstoffatom eingeht. Die Gegenwart des elektrophilen Pt^{IV}-Zentrums und des nukleophilen Kohlenstoffzentrums ist wichtig für diese Reaktivität. Zum Beispiel reagierte der fünffach koordinierte Komplex **185** mit einem anionischen Iminoarylaminid-Liganden nicht mit O₂, da eine solche Reaktion die ungünstige Dearomatisierung eines stabilen sechsgliedrigen Arenrings erfordern würde (Schema 96b). Die Diskussion der koope-

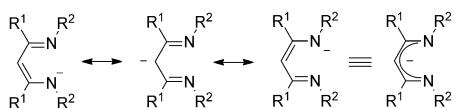


Schema 96. Reaktivität von fünffach koordinierten Pt^{IV} -Komplexen mit O_2 .

rativen O_2 -Aktivierung an Pt^{IV} -Komplexen unter C-O-Bindungsbildung wird in Abschnitt 3.6 fortgesetzt.

3.6. 1,3-Diketiminatliganden

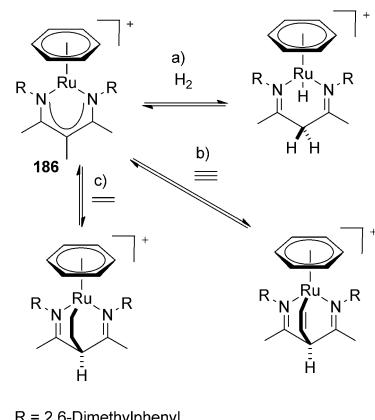
Metall-Ligand-Kooperation mittels Konjugation/Dekonjugation kann auch in Komplexen mit acyclischen Liganden wie anionischen zweizähnigen 1,3-Diketiminaten („nacnac⁻“) beobachtet werden. Die Kombination aus starker Elektronendonorfähigkeit und sterischem Anspruch des nacnac-Liganden ermöglicht die Herstellung von wohldefinierten koordinativ ungesättigten Metallkomplexen. Die durch Metall-Ligand-Kooperation vermittelte Reaktivität dieser Systeme ist üblicherweise auf die partielle Delokalisierung der negativen Ladung am zentralen Kohlenstoffatom zurückzuführen, die aus der Resonanzstruktur des nacnac⁻-Liganden ersichtlich ist (Schema 97).



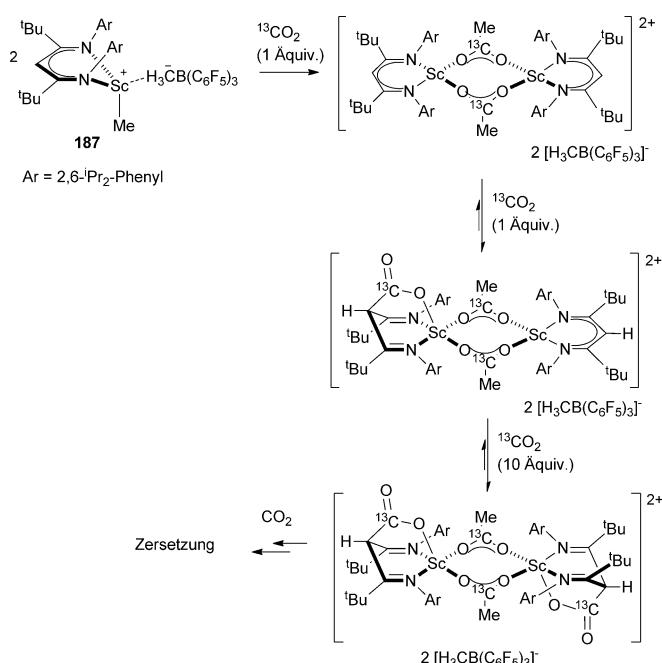
Schema 97. Resonanzformen des nacnac⁻-Liganden.

Zum Beispiel wurde gezeigt, dass der Ru-Aren-Komplex **186** die reversible heterolytische Spaltung von H_2 bewirkt, wobei das π -delokalisierte System des 1,3-Diketiminats unterbrochen wird und der zentrale β -Kohlenstoff einer sp^2 -zu- sp^3 -Rehybridisierung unterliegt (Schema 98a).^[147] Eine reversible Cycloaddition wurde in der Reaktion mit Ethylen und Acetylen beobachtet (Schema 98b,c).^[147] Komplex **186** ist katalytisch aktiv in der Styrol-Hydrierung bei 40 bar H_2 , allerdings ist nicht klar, ob Metall-Ligand-Kooperation eine Rolle in der katalytischen Reaktion spielt.

Die Reaktion von CO_2 mit einem kationischen Sc-Methyl-Komplex **187** führt zur CO_2 -Insertion in die Sc-Me-Bindung unter Bildung von Acetat, gefolgt von einer weiteren CO_2 -Reaktion, die zur Bildung einer neuen C-C-Bindung am α -Kohlenstoff des nacnac-Liganden führt (Schema 99).^[148] Dies ähnelt der Reaktivität der dearomatisierten Lutidin-basierten Pinzettenskomplexe des Ru und Re, die in Abschnitt 3.1 beschrieben wurden. Die Produkte der CO_2 -Re-



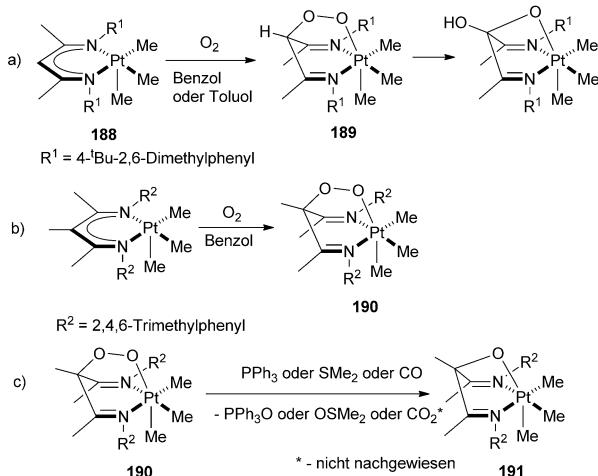
Schema 98. Reaktivität von **186** in der heterolytischen H_2 -Spaltung und in Cycloadditionsreaktionen.



Schema 99. CO_2 -Aktivierung durch einen kationischen [(nacnac)Sc]-Komplex.

aktion mit dem (nacnac)Sc-Komplex sind instabil und zerfallen letztendlich unter Ligandenabspaltung, was ihre mögliche Anwendung in der Katalyse verhindert.^[148]

Die Reaktivität von koordinativ ungesättigten (nacnac) Pt^{IV} -Komplexen mit O_2 wurde durch Goldberg et al. untersucht. Die Reaktion von Komplex **188** mit O_2 liefert eine Peroxo-Spezies **189**, die unter O-O-Spaltung zerfällt und die Oxygenierung einer CH-Bindung im Ligandenrückgrat bewirkt (Schema 100a).^[146, 149] Um das Peroxo-Intermediat zu stabilisieren, wurde ein Me-substituierter nacnac-Ligand verwendet, der einen stabileren Peroxo-Komplex **190** ergab (Schema 100b).^[146] In beiden Fällen führt O_2 -Insertion zur sp^2 -zu- sp^3 -Rehybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms des nacnac-Liganden, ähnlich der in Schema 100a gezeigten



Schema 100. Reaktivität von fünffach koordinierten $[(\text{nacnac})\text{Pt}^{\text{IV}}]$ -Komplexen mit O_2 .

Reaktion. Komplex **190** vermittelt einen stöchiometrischen O-Transfer auf Sulfide, PPh_3 und CO und bildet dabei den Komplex **191** mit monooxygeniertem nacnac-Liganden (Schema 100c).^[146]

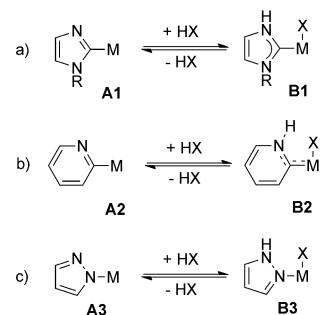
Insgesamt sind etliche Beispiele von Metall-Ligand-Kooperation in koordinativ ungesättigten Komplexen bekannt, es gibt aber bislang keine Beweise, dass eine solche Reaktivität in katalytischen Reaktionen eine Rolle spielt. Die Reaktivität des nacnac-Liganden (d.h. Labilität oder irreversible Oxygenierung unter oxidativen Bedingungen) ist ein bedeutendes Hindernis für mögliche katalytische Anwendungen der Komplexe in der Katalyse.

3.7. Imidazol- und Pyridin-basierte NHCs und Pyrazol-basierte Liganden

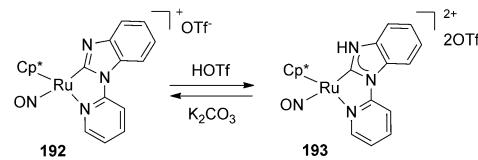
Die Reaktivität von Imidazol- und Pyridin-basierten NHC-Liganden, die eine NH-Gruppe enthalten, und von Pyrazol-basierten Liganden wird in diesem Abschnitt kurz behandelt, um eine andere Art der Metall-Ligand-Kooperation zu illustrieren. Diese Liganden und ihre Anwendungen in der Katalyse wurden durch Kuwata und Ikariya kürzlich in einer Übersicht ausführlich besprochen.^[150]

Das gemeinsame Strukturmotiv dieser drei Ligandentypen ist die Gegenwart einer azidischen NH-Gruppe in β -Stellung zum Metall (Schema 101). Die Metall-Ligand-Kooperation in H_2 - und HX -Aktivierungsreaktionen beinhaltet die Protonierung/Deprotonierung der β -NH-Gruppe, was an die in den Abschnitten 2.1 und 3.1 diskutierte Metall-Ligand-Kooperation in Amid/Amin-Komplexen und 2-Aminopyridin-basierten Pinzettenkomplexen erinnert. Obwohl die β -NH-Gruppe im gesamten Prozess nicht an das Metallzentrum koordiniert wird, beeinflusst ihre Protonierung/Deprotonierung die erste Koordinationsschale des Metalls über die Konjugation mit dem π -Elektronensystem (Schema 101).

Zum Beispiel geht die in Schema 102 gezeigte reversible Protonierung/Deprotonierung mit einer Umwandlung zwischen dem Imidazol-2-yl-Komplex **192** und einem NH-proti-



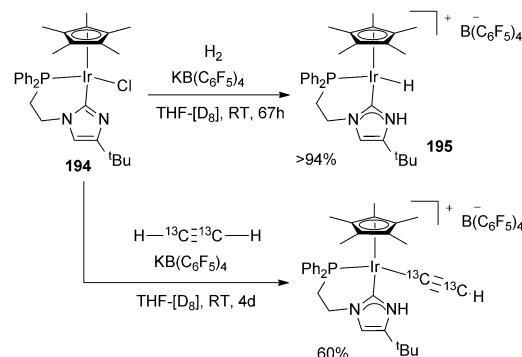
Schema 101. Allgemeine Darstellung der Bindungsaktivierung in a) NH-protischen Imidazol-basierten NHC-Komplexen, b) Pyridin-basierten NHC-Komplexen und c) Pyrazol-Komplexen.



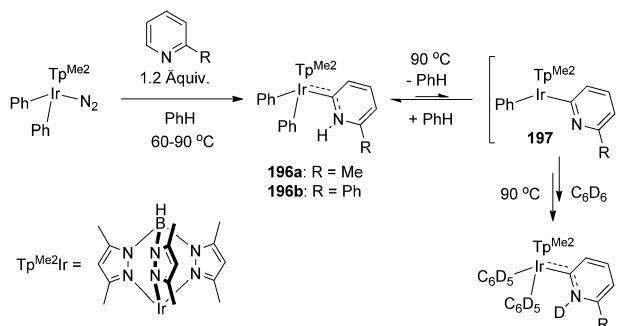
Schema 102. Reversible Protonierung eines Imidazol-2-yl-Ru-Komplexes zur Bildung des NHC-Komplexes **193**.

schen NHC-Komplex **193** einher, dessen Ru-C-Bindung deutlich andere Eigenschaften aufweist.^[151] Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **193** zeigt ein Ru-C-Signal bei δ_{C} 182.2, das im Spektrum von **192** fehlt und die Bildung einer NHC-Spezies bestätigt. Auch die Röntgenkristallstrukturen von **192** und **193** sind im Einklang mit den gezeigten Imidazol-2-yl- bzw. NHC-Komplexen. Es wurde vorgeschlagen, dass diese Reaktivität eine Rolle in der katalytischen dehydratisierenden Kupplung von Allylalkohol mit *N*-(2-Pyridyl)benzimidazol spielt.^[151]

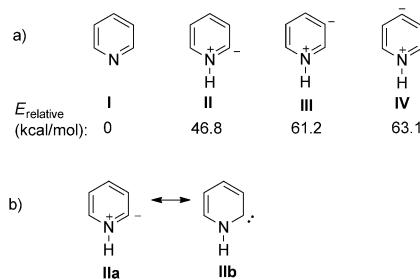
Die Reaktion des Ir-Imidazol-2-yl-Komplexes **194** mit H_2 in der Gegenwart von $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als Chlorid-abstrahierendem Reagens führt zur H_2 -Heterolyse unter Bildung des Ir-Hydrids **195** mit einem protischen NHC-Liganden (Schema 103). Die Aktivierung von Acetylen durch **194** liefert einen Ir-Acetylid-Komplex mit einem protischen NHC-Liganden.



Schema 103. Aktivierung von H_2 und Alkinen durch einen Imidazol-2-yl-Ir-Komplex.



Ein interessantes Beispiel für Metall-Ligand-Kooperation wurde von Carmona et al. in den 2-Pyridyliden-Ir^{III}-Komplexen **196a,b** beobachtet (Schema 104).^[152–154] Die Koordination des Pyridyliden-Liganden resultiert aus der Tautomerisierung des 2-substituierten Pyridins, induziert durch das Metallzentrum. Für freie Pyridine können drei mögliche Tautomere betrachtet werden, die aus der Protonenverschiebung am N-Atom hervorgehen (Schema 105). Obwohl

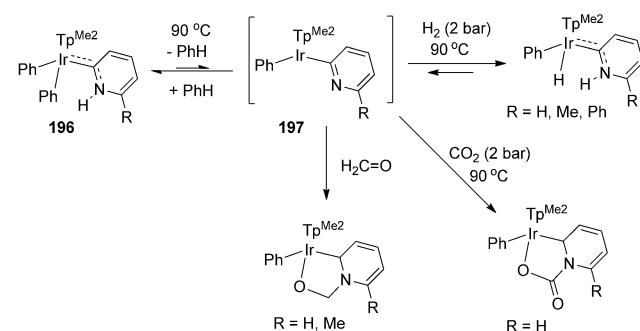


Schema 105. a) Tautomere von Pyridin und deren berechnete relative Energien; b) Resonanzstrukturen von **II**.

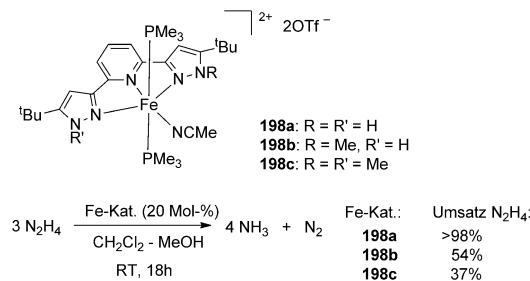
Tautomer **II** energetisch viel höher liegt als die aromatische Struktur **I**, kann es durch den Beitrag einer Carben-Resonanzstruktur **IIb** und durch Koordination an ein Metallzentrum stabilisiert werden.^[152] Der Komplex **196**, der durch Aktivierung von 2-substituiertem Pyridin mit einer Ir-Diphenylvorstufe erhalten wurde, aktiviert eine C-H/C-D-Bindung von Benzol/C₆D₆, wie die Austauschreaktion mit C₆D₆ beweist. Der Prozess könnte über den ungesättigten intermediären 2-Pyridyl-Komplex **197** verlaufen (Schema 104).^[152]

In ähnlicher Weise verläuft die heterolytische Spaltung von H₂ über das Intermediat **197**, das durch Eliminierung von Benzol aus **196** gebildet wird (Schema 106).^[153] Für die Aktivierung der C=O-Bindungen in CO₂ und Formaldehyd wurde ebenfalls ein Verlauf über die anfängliche Bildung von **197** vorgeschlagen, gefolgt von der Koordination von Aldehyd oder CO₂ an ein ungesättigtes Ir-Zentrum und dem nucleophilen Angriff des Pyridyl-Stickstoffs an der koordinierteren C=O-Gruppe (Schema 106).^[153]

Ein ausgeprägter Effekt der Gegenwart von β -NH-Gruppen auf die katalytische Aktivität wurde in der Fe-katalysierten Hydrazin-Disproportionierung unter Bildung von



Schema 106. Aktivierung von H₂, CO₂ und Formaldehyd durch **196**.



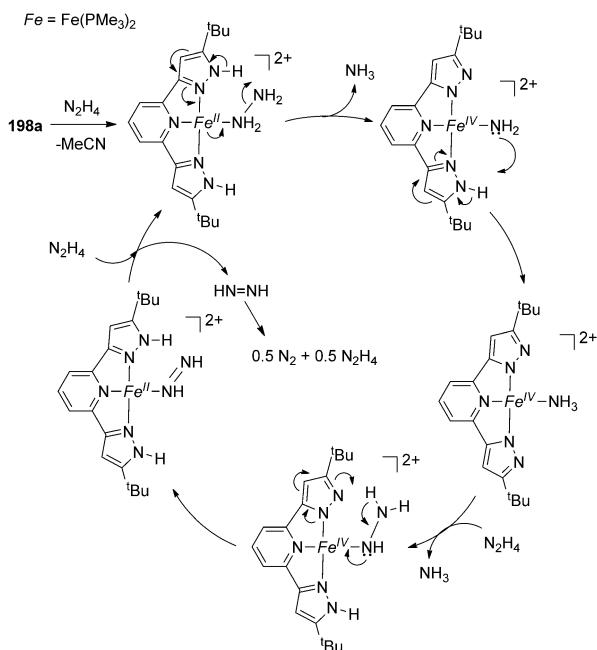
Schema 107. Fe-katalysierte Hydrazin-Disproportionierung.

NH₃ und N₂ beobachtet (Schema 107).^[155] Der Katalysator, der einen NNN-Pinzenliganden mit jeweils einer NH-Gruppe in den beiden Pyrazol-Armen enthält, hatte die höchste Aktivität, während Komplexe, in denen eine oder beide NH-Gruppen durch NMe ersetzt waren, weniger aktiv waren. Der vorgeschlagene Mechanismus umfasst einen bidirektionalen protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) zwischen dem Fe-Komplex und dem Hydrazinliganden, der durch die Beteiligung der NH-Gruppen an den Pyrazolen erleichtert wird (Schema 108). Darüber hinaus können die NH-Gruppen am Pyrazol das Diazen-Intermediat durch Wasserstoffbrückenbildung stabilisieren.

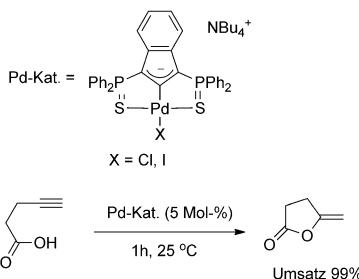
3.8. Carbocyclische Liganden

In diesem Abschnitt besprechen wir Metall-Ligand-Kooperationen, die auf der Konjugation/Dekonjugation eines rein carbocyclischen Liganden basieren. Beispiele für solche Liganden sind seltener im Vergleich zu N-heterocyclischen Systemen, und die Mechanismen der Bindungsaktivierung sind im Allgemeinen weniger gut untersucht.

Die Reaktivität von Komplex **53** mit einem Inden-basierten Liganden, der durch Deprotonierung ein konjugiertes Indenid-Rückgrat bilden kann, wurde in Abschnitt 2.3 im Zusammenhang einer Metall-Schwefel-Kooperation diskutiert. Allerdings kann auch eine andere Art von Bindungsaktivierung über die C-Atome des Indenid-Rückgrats in diesem System auftreten. Insbesondere reagiert Komplex **53** mit Acetonitril in der Gegenwart einer Base zu einem Ketimid-Komplex **200** (Schema 109), was an die Nitrid-Aktivierung in Lutidin-basierten Systemen erinnert (Ab-



Schema 108. Vorgeschlagener Mechanismus der Hydrazin-Disproportionierung.



Schema 109. Acetonitril-Aktivierung durch 53 mittels Metall-Indenid-Kooperation.

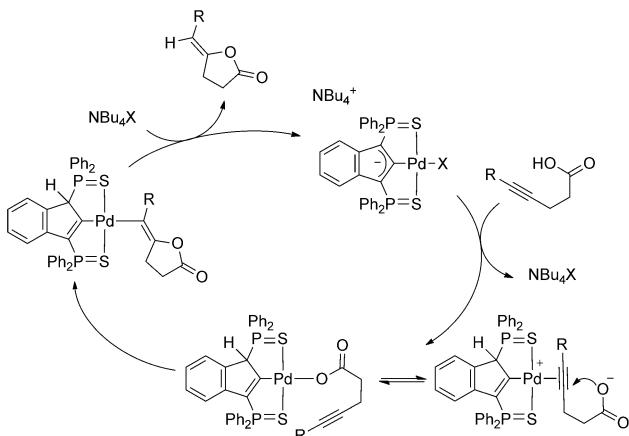
schnitt 3.1).^[59] Diese Reaktion verläuft vermutlich über die Bildung eines zwitterionischen Intermediats **199** durch Deprotonierung von **53**. Allerdings gab es keine Angaben zu einer möglichen Reversibilität der Nitril-Aktivierung oder der Reaktivität von Ketimid-Komplexen.

Die N-H-Aktivierung durch Ru-Komplexe mit Indenid-basierten Liganden wurde auch von Stradiotto et al. beschrieben; der Mechanismus wurde nicht untersucht, könnte aber auch andere Reaktionswege als Metall-Ligand-Kooperation einschließen.^[156]

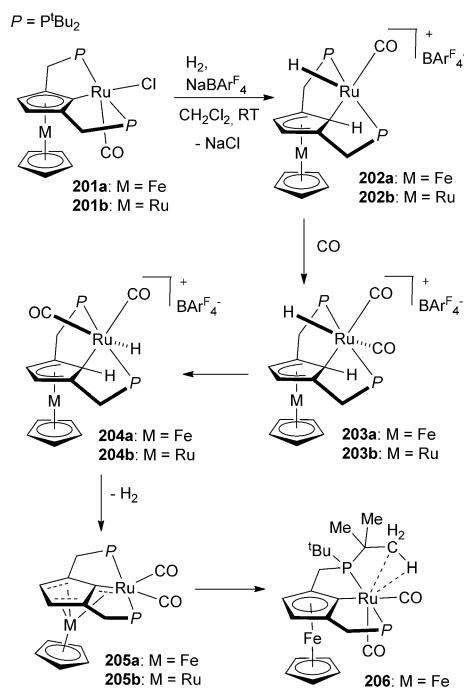
Für die reversible Protonierung/Deprotonierung eines Indenid-Rückgrats in SCS-Pd-Pinzettenkomplexen wurde eine aktive Rolle in der katalytischen Cyclisierung von Alkinsäuren vorgeschlagen (Schema 110).^[157]

Die heterolytische Spaltung von H₂ sowie die durch CO-Addition induzierte H₂-Freisetzung wurden für Ru-Komplexe mit Metallocen-basierten PCP-Pinzettenliganden beschrieben.^[158] Zuerst spalten die (PCP)Ru-Komplexe **201a,b** heterolytisch H₂, dabei wird der Cp-Ring des Metallocen-Rückgrats partiell dekonjugiert, wie aus der C-C-Bindungsläng-

vorgeschlagener Mechanismus:



Schema 110. Indenidi-Pd-Pinzettenkomplexe für die katalytische Cyclisierung von Alkinsäuren und vorgeschlagener Mechanismus.



Schema 111. H₂-Spaltung und -Freisetzung durch Ru-Komplexe mit Metallocen-abgeleiteten Pinzettengliganden.

genalternanz in der Röntgenkristallstruktur von **202a** hervorgeht (Schema 111).^[158] Obwohl die Produkte **202a,b** Cp-H- und Ru-H-Wasserstoffatome in transoider Stellung zu-

einander aufweisen, könnte dies aus der nachfolgenden Umlagerung nach anfänglicher H₂-Aktivierung resultieren. Eine leichte Reaktion von **202a,b** mit CO-Gas erzeugt anschließend die Komplexe **203a,b**, die durch Röntgenkristallographie charakterisiert wurden.

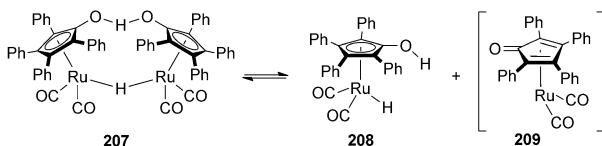
Der Komplex **203a** reagiert weiter in CD₂Cl₂-Lösung bei Raumtemperatur zum Isomer **204a**, für das aus NMR-Daten eine cisoide Anordnung der Cp-H- und Ru-H-Wasserstoffatome ermittelt wurde. Die weitere Reaktion führt zur H₂-Freisetzung und Bildung von Komplex **205a**, der letztlich in einen agostischen Komplex **206** als das Hauptprodukt (80 %) umgewandelt wird, in dem der armoatische Charakter des Cp-Rings weitgehend wiederhergestellt ist (keine signifikante C-C-Bindungslängenalternanz des Cp-Rings in der Röntgenstruktur von **206**).^[159] Die bereitwillige H₂-Freisetzung wird wahrscheinlich durch die cisoide Anordnung der Ru-H- und Cp-H-Wasserstoffatome im **205a** ermöglicht.

Das Ruthenocen **203b** setzt vermutlich über einen ähnlichen Isomerisierungsprozess ebenfalls H₂ frei. Da entstehende **204b** erwies sich als weniger stabil als **204a** und wurde nicht vollständig charakterisiert (Schema 111). Das Endprodukt der Reaktion, Komplex **205b**, war ausreichend stabil, um isoliert und vollständig charakterisiert werden zu können. Die Analyse der Röntgenstruktur von **205b** verweist auf eine Carben-artige Bindung des zentralen Atoms des PCP-Liganden.

Somit erinnert die Reaktivität der Metallocenkomplexe in Schema 111 an die H₂-Eliminierungen/Additionen der aliphatischen PCP-Komplexe aus Abschnitt 2.5. Allerdings führt die H₂-Spaltung und Freisetzung im Fall der Metallocenkomplexe zu unterschiedlichen Graden an Konjugation im Cyclopentadienyrring des Metallocens.

3.9. Shvo-Katalysator und analoge Systeme

Der Shvo-Komplex **207** ist ein zweikerniger Ru-Komplex mit einem Tetraphenyl-substituierten Hydroxycyclopentadienyl-Liganden (Schema 112). Dieser Komplex dient als

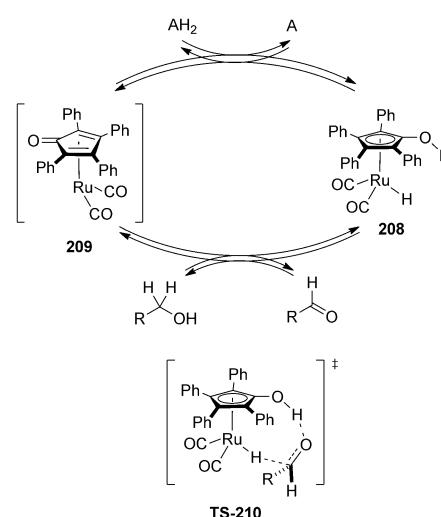


Schema 112. Der Shvo-Komplex und dessen Dissoziation in Lösung.

stabiler Prækatalysator für eine Vielzahl von Wasserstofftransferreaktionen, darunter Transferhydrierung von Carbonylverbindungen und Iminen, direkte Hydrierungen, Alkohol- und Aminoxidationen usw.^[160] Der Komplex **207** und Analoga wurden 1984–1985 in Studien der Ru-katalysierten Transferhydrierung von Alkoholen zu Estern durch Shvo entdeckt. Zunächst wurde beobachtet, dass in Gegenwart von Diphenylacetylen als Wasserstoffakzeptor in der Alkohol-Dehydrierung mit katalytischem [Ru₃(CO)₁₂] eine neue katalytisch aktive Spezies mit einem Cyclopentadienon-Ligan-

den entsteht, der unter diesen Bedingungen durch Ru-katalysierte [2+2+1]-Cycloaddition von zwei Diphenylacetylen-Molekülen und einem CO-Liganden gebildet wird.^[161] Komplex **207** wurde dann unabhängig hergestellt und erwies sich als geeigneter Prækatalysator für die effiziente Ru-katalysierte Hydrierung von Alkenen, Alkinen, Ketonen, Aldehyden usw.^[162]

Der Shvo-Komplex **207** hat eine dimere Struktur im festen Zustand, seine katalytische Reaktivität beruht allerdings auf der Dissoziation in die katalytisch aktiven monomeren Komplexe **208** und **209** (letzterer ist koordinativ ungesättigt) in Lösung (Schema 112).^[160] Dieses System ist eines der frühesten Beispiele von Wasserstofftransferkatalysatoren, die über eine Metall-Ligand-Kooperation aktiv sind (Schema 113). Zum Beispiel findet ein Wasserstofftransfer

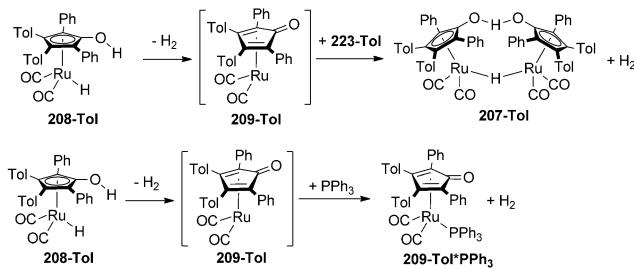


Schema 113. Vorgeschlagener Mechanismus für den Wasserstofftransfer mit Alkoholen im Shvo-Komplex (A = Wasserstoff-Akzeptor).

vom 18e⁻-Komplex **208** auf Carbonylverbindungen über einen Außensphärenmechanismus statt, bei dem simultan ein Hydrid und ein Proton vom Ru^{II}-Zentrum sowie die OH-Gruppe vom Hydroxycyclopentadienyl-Liganden übertragen werden.^[163] Dieser Mechanismus wurde durch Casey et al. durch Messungen der individuellen und kombinierten KIEs für Komplexe mit selektiv deuterierten RuH- und OH-Positionen bestätigt.^[163] Die umgekehrte Reaktion, die Dehydrierung von Alkoholen, verläuft ebenfalls über einen Außensphärenmechanismus, wie Backvall et al. aus KIE-Studien folgerten.^[164] Die dehydrierende Reaktion umfasst die reaktive Spezies **209**, die als eine formale Ru⁰-Spezies mit einem η⁴-koordinierten Cyclopentadienon-Liganden beschrieben werden kann. Während **209** eine reaktive koordinativ ungesättigte Spezies ist und nicht direkt beobachtet werden konnte, führte das Abfangen mit CO zur Isolierung eines Tricarbonyl-Komplexes, der durch Röntgenkristallographie charakterisiert wurde und dessen Geometrie im Einklang mit der η⁴-Koordination eines formal neutralen Cyclopentadienon-Liganden war. Folglich umfasst die Bindungsaktivierung mittels Metall-Ligand-Kooperation im Shvo-System die ge-

genseitige Umwandlung zwischen Ru-Komplexen mit η^5 -gebundenem Hydroxycyclopentadienyl- und η^4 -gebundenem Cyclopentadienon-Liganden.

Der Shvo-Katalysator vermittelt auch die direkte Hydrierung, wobei die H_2 -Aktivierung an der ungesättigten Spezies **209** erfolgt. Die möglichen Mechanismen der H_2 -Aktivierung in Shvo-Systemen wurden durch mechanistische Studien der umgekehrten Reaktion, der H_2 -Eliminierung, mit dem Toluyl-substituierten Analogon **208-Tol** untersucht (Schema 114).^[165] Die Eliminierung von H_2 in Abwesenheit

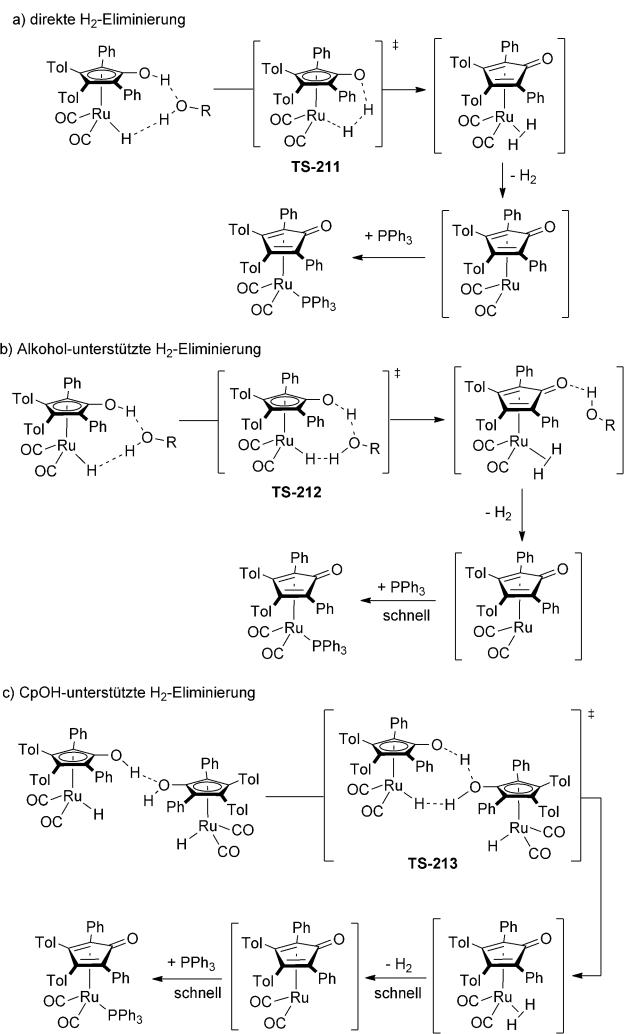


Schema 114. H_2 -Eliminierung aus **208-Tol**.

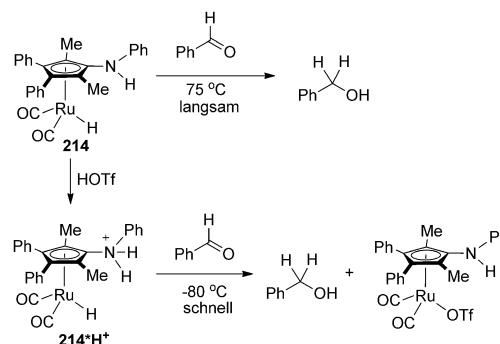
von Additiven erzeugt ein dimeres Produkt **207-Tol**, während der Abfang mit PPh_3 einkerniges **209-Tol·PPh3** liefert. Die berechnete Aktivierungsbarriere für die direkte H_2 -Eliminierung in einem Modellsystem, $43.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS-211** in Schema 115a), erwies sich als deutlich höher als die experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpie ($26.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), was zum Vorschlag eines Protonenshuttle-Mechanismus führte. Insbesondere ist ein durch protisches Lösungsmittel unterstützter Reaktionsweg in der Gegenwart von Alkoholen wahrscheinlich (**TS-212** in Schema 115b), und die H_2 -Eliminierung in aprotischen Lösungsmitteln wie Toluol könnte durch die Hydroxygruppe des Hydroxycyclopentadienyl-Liganden eines weiteren Moleküls **208-Tol** unterstützt werden (**TS-213** in Schema 115c). Tatsächlich wurde die Dimerisierung des Komplexes **208-Tol** in aprotischen Lösungsmitteln in NMR-Studien bestätigt.^[165]

Die Azidität der ionisierbaren Gruppe am Cp-Liganden gibt mit den Ausschlag darüber, ob ein Außensphärenmechanismus ablaufen kann. Zum Beispiel reagierte das Aminoderivat des Shvo-Komplexes, **214**, das eine weniger azide PhNH -Gruppe enthält, langsam mit Benzaldehyd bei 75°C zu Benzylalkohol.^[166] Zugleich führt die Protonierung dieses Komplexes mit Trifluormethansulfonsäure zur Bildung einer azideren Spezies **214-H⁺**, die bereits bei -80°C mit Benzaldehyd reagiert (Schema 116).^[166]

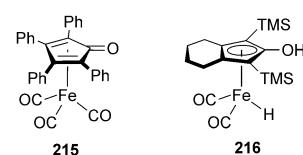
Obwohl der analoge Eisenkomplex des Shvo-Katalysators, **215**, nur schwache katalytische Aktivität zeigte, erwies sich der Komplex **216** als katalytisch aktiv in der Hydrierung von Aldehyden, Ketonen und Aldimininen (Schema 117).^[167] Der Komplex **216** wurde erstmals durch Knölker et al. synthetisiert,^[168] und seine katalytische Aktivität wurde später durch Casey und Guan untersucht.^[167] Ein Außensphärenmechanismus der Aldehyd-Hydrierung, analog wie beim Shvo-System, wurde für die Eisen-katalysierte Reduktion von Carbonylverbindungen vorgeschlagen.^[169]



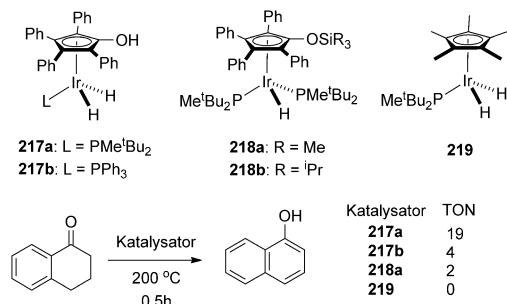
Schema 115. Mögliche Mechanismen der H_2 -Eliminierung aus **208-Tol**.



Schema 116. Reaktion von Aminocyclopentadienyl-Ru-Komplexen mit Benzaldehyd.



Schema 117. Eisenkomplex-Analoga des Shvo-Katalysators.



Schema 118. Vergleich der katalytischen Aktivität von Ir-Komplexen mit akzeptorfreien C-C-Dehydrierungen.

Für Iridiumkomplexe mit dem Hydroxycyclopentadienyl-Liganden beschrieben kürzlich Nozaki et al. die akzeptorfreie katalytische Dehydrierung von C-C-Bindungen (Schema 118).^[170] Unter mehreren getesteten Ir-Komplexen zeigten die Komplexe **217a,b** mit OH-Gruppen im Cp-Liganden eine generell höhere katalytische Aktivität in der Dehydrierung von C-C-Bindungen als die Silyl-geschützten Komplexe **218a,b** und der Cp*-Komplex **219** (Schema 118).^[170] Obwohl Metall-Ligand-Kooperation eine Rolle für die H₂-Eliminierung spielen könnte, sind weitere mechanistische Studien nötig, um den Effekt des CpOH-Liganden auf diese Reaktionen aufzuklären.

Zusammengefasst ist der Shvo-Komplex eines der frühesten Beispiele von katalytischen Systemen für Wasserstofftransferreaktionen, die über eine Metall-Ligand-Kooperation agieren. Wasserstofftransferreaktionen führen zur gegenseitigen Umwandlung zwischen einem Ru^{II}-Hydrid-Komplex mit η⁵-gebundenem Hydroxycyclopentadienyl-Liganden und einem formalen Ru⁰-Komplex mit η⁴-gebundem, formal neutralen Cyclopentadienon-Liganden. Die ursprüngliche Entdeckung des Shvo-Systems inspirierte weitere Studien des Potenzials solcher Systeme in der Katalyse durch andere Metalle, einschließlich Fe und Ir, die katalytische Reaktivität in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen zeigten.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Wie in diesem Aufsatz gezeigt wurde, gibt es vielfältige Arten der Metall-Ligand-kooperativen Bindungaktivierung. Der jeweilige Modus hängt von der Art des Metalls und der Ligandenstruktur ab, und Metall-Ligand-Kooperation tritt sowohl in biologischen als auch chemischen katalytischen Systemen auf. Beispiele der hier besprochenen Bindungsaktivierungen umfassen nicht nur die häufigeren H₂- und HX-Aktivierungen durch difunktionelle Katalysatoren, sondern auch seltene Beispiele von kooperativer Reaktivität unter oxidativen Bedingungen, z.B. Reaktionen mit O₂ oder N₂O. Eine andere neuere Entwicklung sind Metall-Ligand-Kooperationen unter Beteiligung von Substraten mit Mehrfachbindungen, darunter Carbonylverbindungen, CO₂ und Nitrile. Mehrere der hier beschriebenen Fälle illustrieren, dass die Unterscheidung zwischen metallvermittelten und

Metall-Ligand-kooperativen Reaktionswegen nicht immer einfach ist. Detaillierte experimentelle und theoretischen Studien sind erforderlich, um die Rolle des Liganden in der Bindungsspaltung und -bildung zu beleuchten.

Zu erwähnen ist auch, dass sorgfältige experimentelle und theoretische Studien der Metall-Ligand-Kooperation in der H₂- oder HX-Aktivierung aufgedeckt haben, dass einige dieser Reaktionen durch wasserstoffbrückenfähige Lösungsmittel (wie Alkohole oder Wasser) oder zugesetztes Wasser unterstützt werden, indem wasserstoffverbrückte Übergangszustände gebildet werden.

Wir haben gezeigt, dass Ligandtautomerisierung eine wichtige Rolle in der Metall-Ligand-Kooperation spielt. Auch wenn sich das reaktive Zentrum weiter entfernt vom Metallzentrum befindet (formal in der zweiten Koordinationschale), kann Bindungsaktivierung über eine „langreichweite“ Metall-Ligand-Kooperation zu einer unmittelbaren Veränderung der ersten Koordinationsschale des Metalls durch Ligandtautomerisierung oder Aromatisierung/Dearomatisierung einer heterocyclischen Struktur führen. Diese Fälle umfassen Lutidin-, 2-Aminopyridin- und 2-Hydroxypyridin-basierte Liganden, sowie auch Liganden mit Acridin-, Pyrazol- und Imidazol-Donoren.

Während in vielen der hier beschriebenen Fälle die Aktivierung mittels Metall-Ligand-Kooperation katalytische Transformationen ermöglicht, gibt es auch Beispiele, in denen Metall-Ligand-Kooperation zur Katalysatordeaktivierung führt.

Zukünftige Forschungen im Bereich der Metall-Ligand-Kooperation sollten sich auf die Entwicklung weiterer Ligandenmotive richten, die an Bindungsaktivierungen teilnehmen können. Die meisten der untersuchten Systeme mit Metall-Ligand-Kooperation basieren auf N-Donorliganden, obwohl einige jüngere Beispiele belegen, dass auch andere Donoratome wie Kohlenstoff, Schwefel oder Bor großes Potenzial haben. Die meisten Beispiele von Metall-Ligand-Kooperationen mittels Aromatisierung/Dearomatisierung betreffen Pyridin-basierte Liganden (d.h. Liganden basierend auf dem Lutidin-, 2-Aminopyridin- oder 2-Hydroxypyridin-Grundgerüst). Systeme basierend auf anderen Heterocyclen sind weniger gut untersucht, obwohl einige jüngere Beispiele zeigen, dass hier ebenfalls interessante katalytische Reaktivitäten zu erwarten sind.

Obwohl wir auch einige Beispiele von O₂-Aktivierungen durch Metall-Ligand-Kooperation beschrieben haben, bleibt die Nutzung solcher Reaktionen für katalytische Umsetzungen eine Herausforderung. Irreversible Ligandenzersetzung ist hier ein signifikantes Problem.

Insgesamt ist die Metall-Ligand-Kooperation ein wichtiger Aspekt für die gezielte Entwicklung wohldefinierter Übergangsmetallkomplexe, die selektive Umwandlungen unter milden Bedingungen katalysieren. Die Metall-Ligand-Kooperation hat bereits die Bandbreite an katalytischen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erweitert, verglichen mit früheren Systemen, in denen Liganden nur eine Zuschauerrolle einnehmen, während sich der Großteil der Reaktivität am Metallzentrum abspielt. Die hat bereits zu einigen nachhaltigen, umweltschonenden katalytischen Reaktionen geführt, z.B. neuartigen Hydrierungsreaktionen von

polaren Bindungen unter milden Bedingungen und neuartigen akzeptorfreien Dehydrierungssystemen. Die kooperative Wirkung des Metallzentrums und eines reaktiven Kohlenstoff- oder Heteroatomzentrums im Liganden könnte eine geeignete räumliche und elektronische Anordnung für milde und selektive Bindungsaktivierungen bieten, die den hoch selektiven Prozessen in Enzymen nahekommen.

Danksagung

Wir danken unseren Mitarbeitern und Kooperationspartnern, deren Namen in den aufgeführten Literaturstellen genannt sind, für ihre wertvolle Beiträge. Diese Forschung wurde durch das European Research Council innerhalb des FP7-Rahmenprogramms (ERC Nr. 246837), die Israel Science Foundation, die MINERVA Foundation und das Kimmel Center for Molecular Design gefördert. D.M. ist Inhaber des Israel Matz Professorial Chair of Organic Chemistry.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12406–12445

- [1] a) J. C. Gordon, G. J. Kubas, *Organometallics* **2010**, *29*, 4682; b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363; c) V. T. Annibale, D. Song, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11432; d) D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3935.
- [2] B. Zhao, Z. Han, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4744; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4844.
- [3] R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 18.
- [4] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.
- [5] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40.
- [6] a) R. Noyori, M. Koizumi, D. Ishii, T. Ohkuma, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 227; b) R. Noyori, M. Kitamura, T. Ohkuma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5356.
- [7] a) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300; b) T. Ikariya, I. D. Gridnev, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 894; c) T. Ikariya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1.
- [8] a) P. A. Dub, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718; b) H. Li, M. B. Hall, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1895; c) O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 21; d) P. E. Sues, K. Z. Demmans, R. H. Morris, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7650; e) R. H. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1494; f) L. A. Berben, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2734; g) H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838.
- [9] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675.
- [10] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muniz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490.
- [11] a) D. Di Tommaso, S. A. French, A. Zanotti-Gerosa, F. Hancock, E. J. Palin, C. R. A. Catlow, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2674; b) T. Leyssens, D. Peeters, J. N. Harvey, *Organometallics* **2008**, *27*, 1514.
- [12] S. Takebayashi, N. Dabral, M. Miskolzie, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9666.
- [13] a) K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15104; b) M. Z.-D. Iuliis, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11263.
- [14] K. Muniz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6622; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6780.
- [15] J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S.-i. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233.
- [16] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466.
- [17] C. P. Casey, J. B. Johnson, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1998.
- [18] a) C. Hedberg, K. Källström, P. I. Arvidsson, P. Brandt, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15083; b) J.-W. Handgraaf, E. J. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3099.
- [19] W. W. N. O., A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2012**, *31*, 2137.
- [20] W. W. N. O., R. H. Morris, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 32.
- [21] W. W. N. O., A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2011**, *30*, 1236.
- [22] P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6477.
- [23] a) T. Zweifel, J.-V. Naubron, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 559; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 567; b) T. Zweifel, J.-V. Naubron, T. Büttner, T. Ott, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3245; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3289; c) S. P. Annen, V. Bambagioni, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Marchionni, W. Oberhauser, H. Schönberg, F. Vizza, C. Bianchini, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7229; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7387; d) M. Trincado, H. Grützmacher, F. Vizza, C. Bianchini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2751; e) R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342; f) N. Donati, M. Koenigsman, D. Stein, L. Udino, H. Grützmacher, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 721.
- [24] T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Z.-D. Iuliis, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5940.
- [25] a) W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science* **2013**, *342*, 1080; b) W. Zuo, S. Tauer, D. E. Prokopchuk, R. H. Morris, *Organometallics* **2014**, *33*, 5791; c) A. A. Mikhaline, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12266.
- [26] N. Blaquier, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034.
- [27] a) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 467; b) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682; c) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 1145; d) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2803.
- [28] B. Askevold, H. W. Roesky, S. Schneider, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 307.
- [29] a) S. Schneider, J. Meiners, B. Askevold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 412; b) S. Chakraborty, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8564; c) S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N. T. Fairweather, M. S. Gibson, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7869.
- [30] S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8722; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8867.
- [31] a) Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics* **2006**, *25*, 4113; b) X. Chen, W. Jia, R. Guo, T. W. Graham, M. A. Gullons, K. Abdur-Rashid, *Dalton Trans.* **2009**, *1407*; c) T. J. Schmeier, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9274.
- [32] M. Bertoli, A. Choualeb, A. J. Lough, B. Moore, D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2011**, *30*, 3479.
- [33] W. Kuriyama, T. Matsumoto, Y. Ino, O. Ogata, (Takasago Int.), WO 2011048727, **2011**.
- [34] B. Askevold, J. T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, E. Herdtweck, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 532.
- [35] M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9593; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9767.

- [36] a) M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 905; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 922; b) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Guenne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13342.
- [37] a) A. Choualeb, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Organometallics* **2007**, *26*, 5224; b) S. Bi, Q. Xie, X. Zhao, Y. Zhao, X. Kong, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 633.
- [38] D. Spasyuk, S. Smith, D. G. Gusev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2772; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2826.
- [39] A. Friedrich, M. Drees, M. Kaess, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5482.
- [40] S. Chakraborty, P. O. Lagaditis, M. Forster, E. A. Bielinski, N. Hazari, M. C. Holthausen, W. D. Jones, S. Schneider, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3994.
- [41] E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14412.
- [42] E. A. Bielinski, M. Forster, Y. Zhang, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, M. C. Holthausen, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2404.
- [43] L. C. Gregor, C.-H. Chen, C. M. Fafard, L. Fan, C. Guo, B. M. Foxman, D. G. Gusev, O. V. Ozerov, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3195.
- [44] Y. Zhu, C.-H. Chen, C. M. Fafard, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7980.
- [45] a) C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731; b) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729.
- [46] J. R. Webb, S. A. Burgess, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16646.
- [47] S. Kuwata, T. Ikariya, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2984.
- [48] T. Kimura, N. Koiso, K. Ishiwata, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8880.
- [49] K. Ishiwata, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5001.
- [50] a) S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3533; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3595; b) G. A. Silantyev, O. A. Filippov, S. Musa, D. Gelman, N. V. Belkova, K. Weisz, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Organometallics* **2014**, *33*, 5964.
- [51] S. Musa, S. Fronton, L. Vaccaro, D. Gelman, *Organometallics* **2013**, *32*, 3069.
- [52] B. Saha, S. M. W. Rahaman, P. Daw, G. Sengupta, J. K. Bera, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6542.
- [53] A. Bartoszewicz, R. Marcos, S. Sahoo, A. K. Inge, X. Zou, B. Martin-Matute, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14510.
- [54] W.-Y. Chu, X. Zhou, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **2015**, *34*, 1619.
- [55] Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502.
- [56] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831.
- [57] R. C. Linck, R. J. Pafford, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8856.
- [58] A. Ienco, M. J. Calhorda, J. Reinhold, F. Reineri, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11954.
- [59] K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394.
- [60] Y. Ohki, M. Sakamoto, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11610.
- [61] M. Sakamoto, Y. Ohki, G. Kehr, G. Erker, K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2820.
- [62] J. Tao, S. Li, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 857.
- [63] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Keseneheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625.
- [64] T. Stahl, K. Müther, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978.
- [65] H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312.
- [66] H. Kameo, H. Nakazawa, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1720.
- [67] J. B. Bonanno, T. P. Henry, P. T. Wolczanski, A. W. Pierpont, T. R. Cundari, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1222.
- [68] N. Tsoureas, Y.-Y. Kuo, M. F. Haddow, G. R. Owen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 484.
- [69] W. H. Harman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5080.
- [70] H. Fong, M.-E. Moret, Y. Lee, J. C. Peters, *Organometallics* **2013**, *32*, 3053.
- [71] B. R. Barnett, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10262.
- [72] B. E. Cowie, D. J. H. Emslie, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16899.
- [73] N. Curado, C. Maya, J. Lopez-Serrano, A. Rodriguez, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15718.
- [74] a) H. D. Empsall, E. M. Hyde, R. Markham, W. S. McDonald, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 589; b) C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, K. J. Odell, B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373; c) C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 387; d) C. Crocker, H. D. Empsall, R. J. Errington, E. M. Hyde, W. S. McDonald, R. Markham, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1217; e) C. Crocker, R. J. Errington, W. S. McDonald, K. J. Odell, B. L. Shaw, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 498.
- [75] D. Gelman, S. Musa, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2456.
- [76] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 2601.
- [77] R. J. Burford, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2012**, *31*, 2949.
- [78] D. V. Gutsulyak, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11776.
- [79] C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Organometallics* **2014**, *33*, 6059.
- [80] L. E. Doyle, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2187.
- [81] A. M. Winter, K. Eichele, H.-G. Mack, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Dalton Trans.* **2008**, 527.
- [82] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588.
- [83] E. Ben-Ari, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390.
- [84] a) M. Feller, A. Karton, G. Leitus, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12400; b) L. Schwartsburg, M. A. Iron, L. Konstantinovski, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 3817.
- [85] M. A. Iron, E. Ben-Ari, R. Cohen, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2009**, 9433.
- [86] G. Zeng, Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10257.
- [87] a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024; b) C. Gunanathan, D. Milstein, *Science* **2013**, *341*, 1229712; c) C. Gunanathan, D. Milstein in *Pincer and Pincer-type Complexes, Applications in Organic Synthesis and Catalysis* (Hrsg.: K. J. Szabo, O. F. Wendt), Wiley, New York, S. 1–30, **2014**; d) C. Gunanathan, D. Milstein, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *37*, 55; e) D. Milstein, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 915.
- [88] T. Zell, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2015**, DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00027.
- [89] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1131.
- [90] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840.
- [91] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790.
- [92] X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 120.
- [93] Y. Sun, C. Koehler, R. Tan, V. T. Annibale, D. Song, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8349.

- [94] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburg, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74.
- [95] a) J. Li, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13584; b) K. S. Sandhya, C. H. Suresh, *Organometallics* **2011**, *30*, 3888.
- [96] D. Milstein, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 20140189.
- [97] D. E. Prokopchuk, B. T. H. Tsui, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16960.
- [98] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609.
- [99] E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11702; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11906.
- [100] J. R. Khusnutdinova, J. A. Garg, D. Milstein, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2416.
- [101] E. Balaraman, E. Khaskin, G. Leitus, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 122.
- [102] E. Fogler, J. A. Garg, P. Hu, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15727.
- [103] M. Vogt, A. Nerush, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2043.
- [104] E. Khaskin, M. A. Iron, L. J. W. Shimon, J. Zhang, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8542.
- [105] M. Feller, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, E. Ben-Ari, D. Milstein, *Organometallics* **2012**, *31*, 4083.
- [106] M. Montag, J. Zhang, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10325.
- [107] C. A. Huff, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7147.
- [108] M. Vogt, M. Gargir, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9194.
- [109] C. A. Huff, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Organometallics* **2012**, *31*, 4643.
- [110] M. Vogt, A. Nerush, M. A. Iron, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17004.
- [111] G. A. Filonenko, E. Cosimi, L. Lefort, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2667.
- [112] G. A. Filonenko, D. Smykowski, B. M. Szyja, G. Li, J. Szczygiel, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1145.
- [113] S. Perdriau, D. S. Zijlstra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, E. Otten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4236; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4310.
- [114] A. Anaby, B. Butschke, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitus, M. Feller, D. Milstein, *Organometallics* **2014**, *33*, 3716.
- [115] M. Feller, E. Ben-Ari, Y. Diskin-Posner, R. Carmiel, L. Weiner, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4634.
- [116] H. Li, B. Zheng, K.-W. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *293–294*, 116.
- [117] D. Benito-Garagorri, K. Mereiter, K. Kirchner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4374.
- [118] B. Bichler, C. Holzhacker, B. Stoeger, M. Puchberger, L. F. Veiro, K. Kirchner, *Organometallics* **2013**, *32*, 4114.
- [119] N. Gorgas, B. Stoeger, L. F. Veiro, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Organometallics* **2014**, *33*, 6905.
- [120] S. Qu, Y. Dang, C. Song, M. Wen, K.-W. Huang, Z.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4974.
- [121] T. Chen, H. Li, S. Qu, B. Zheng, L. He, Z. Lai, Z.-X. Wang, K.-W. Huang, *Organometallics* **2014**, *33*, 4152.
- [122] D. Srimani, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4012; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4104; S. Michlik, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 140.
- [123] a) J. Frank, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1428; b) L. Forlani, G. Cristoni, C. Boga, P. E. Todesco, E. Del Vecchio, S. Selva, M. Monari, *ARKIVOC* **2002**, 198; c) H. W. Yang, B. M. Craven, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 912.
- [124] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081; C. d. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- [125] C. M. Moore, E. W. Dahl, N. K. Szymczak, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, *25*, 9.
- [126] a) S. Shima, O. Pilak, S. Vogt, M. Schick, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, U. Ermeler, *Science* **2008**, *321*, 572; b) T. Hiromoto, K. Ataka, O. Pilak, S. Vogt, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, S. Shima, U. Ermeler, *FEBS Lett.* **2009**, *583*, 585.
- [127] X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10901.
- [128] A. M. Royer, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *Organometallics* **2010**, *29*, 6763.
- [129] A. J. Lough, S. Park, R. Ramachandran, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8356.
- [130] J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383.
- [131] Y. Suna, M. Z. Ertem, W.-H. Wang, H. Kambayashi, Y. Manaka, J. T. Muckerman, E. Fujita, Y. Himeda, *Organometallics* **2014**, *33*, 6519.
- [132] W.-H. Wang, J. T. Muckerman, E. Fujita, Y. Himeda, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 856.
- [133] G. Zeng, S. Sakaki, K.-i. Fujita, H. Sano, R. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1010.
- [134] C. Gunanathan, B. Gnanaprakasam, M. A. Iron, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14763.
- [135] a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8661; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8789; b) J. R. Khusnutdinova, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6269; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6389.
- [136] C. Gunanathan, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3146.
- [137] X. Ye, P. N. Plessow, M. K. Brinks, M. Schelwies, T. Schaub, F. Rominger, R. Paciello, M. Limbach, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5923.
- [138] J. R. Khusnutdinova, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2998.
- [139] a) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, M. P. Duncan, M. Ochiai, M. Inenaga, Y. Nagao, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6913; b) X.-F. Wu, M. Sharif, A. Pews-Davtyan, P. Langer, K. Ayub, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2783; c) X.-F. Wu, M. Sharif, J.-B. Feng, H. Neumann, A. Pews-Davtyan, P. Langer, M. Beller, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1956; d) X.-F. Wu, C. B. Bheeter, H. Neumann, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12237; e) Y. Wang, H. Kobayashi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2642; f) W. Xu, Y. Jiang, H. Fu, *Synlett* **2012**, *23*, 801; g) E. R. Klobukowski, M. L. Mueller, R. J. Angelici, L. K. Woo, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 703; h) K. Tanaka, S. Yoshifiji, Y. Nitta, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 3125; i) A. Nishinaga, T. Shimizu, T. Matsuura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 970.
- [140] U. Gellrich, J. R. Khusnutdinova, G. M. Leitus, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4851.
- [141] J. G. Salway, *Metabolism at a Glance*, 3rd ed., Wiley, New York, **2013**.
- [142] R. Langer, I. Fuchs, M. Vogt, E. Balaraman, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3407.
- [143] E. Stepowska, H. Jiang, D. Song, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 556.
- [144] A. Scharf, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 967.
- [145] A. Scharf, I. Goldberg, A. Vigalok, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12.
- [146] M. L. Scheuermann, A. T. Luedtke, S. K. Hanson, U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2013**, *32*, 4752.
- [147] A. D. Phillips, G. b. Laurenczy, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics* **2007**, *26*, 1120.

- [148] F. A. LeBlanc, A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2012**, *31*, 810.
- [149] M. L. Scheuermann, U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 4749.
- [150] S. Kuwata, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14290.
- [151] K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, *27*, 2176.
- [152] S. Conejero, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644.
- [153] C. Cristóbal, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4003.
- [154] E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3574.
- [155] K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6754.
- [156] M. A. Rankin, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *Organometallics* **2008**, *27*, 6286.
- [157] N. Nebra, J. Monot, R. Shaw, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2930.
- [158] A. A. Koridze, A. V. Polezhaev, S. V. Safronov, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, B. V. Lokshin, P. V. Petrovskii, A. S. Peregudov, *Organometallics* **2010**, *29*, 4360.
- [159] A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. V. Kondrashov, P. V. Petrovskii, K. A. Barbakadze, O. I. Lekashvili, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 1757.
- [160] a) R. Karvembu, R. Prabhakaran, K. Natarajan, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 911; b) J. S. M. Samec, J.-E. Backvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237; c) B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294.
- [161] Y. Blum, Y. Shvo, *Isr. J. Chem.* **1984**, *24*, 144.
- [162] Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, *Organometallics* **1985**, *4*, 1459.
- [163] a) C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090; b) C. P. Casey, J. B. Johnson, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1339.
- [164] J. B. Johnson, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7681.
- [165] C. P. Casey, J. B. Johnson, S. W. Singer, Q. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3100.
- [166] C. P. Casey, T. E. Vos, S. W. Singer, I. A. Guzei, *Organometallics* **2002**, *21*, 5038.
- [167] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816.
- [168] H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2064; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2196.
- [169] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2499.
- [170] S. Kusumoto, M. Akiyama, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18726.

Eingegangen am 28. April 2015

Online veröffentlicht am 7. September 2015

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim