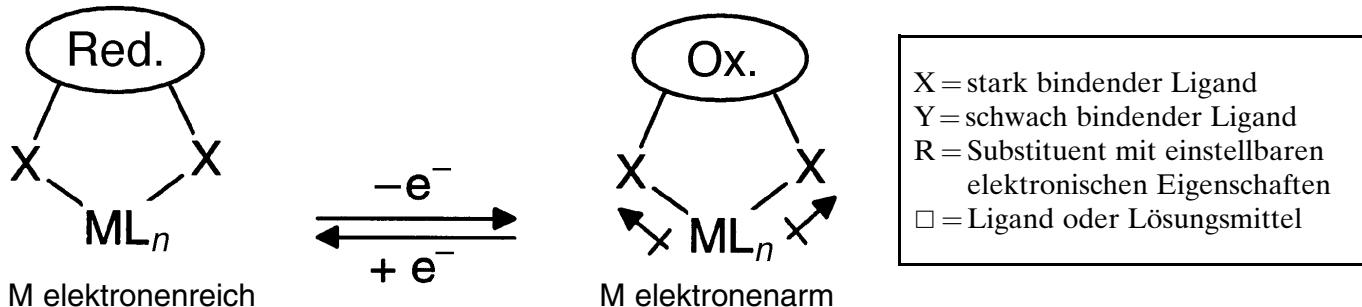
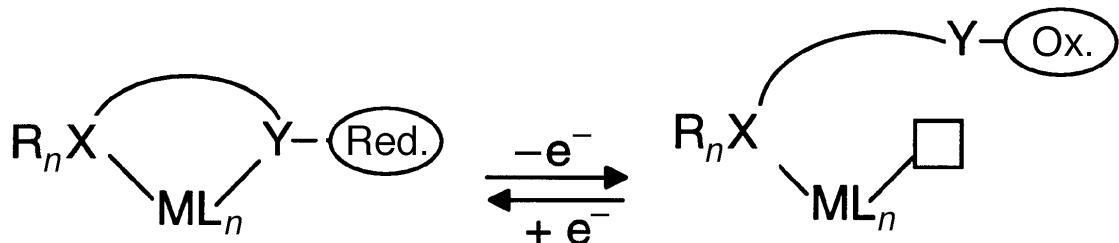


Kontrolle der Reaktivität von Modellkomplexen durch redoxaktive Liganden

- Substitutionsinerte, redoxschaltbare Liganden



- Redoxschaltbare hemilabile Liganden



- Redoxaktive Liganden, die nach Oxidation abgespalten werden



Drei Möglichkeiten, die stöchiometrische und die katalytische Aktivität von Übergangsmetallkomplexen durch Oxidation oder Reduktion eines Liganden zu steuern. Mehr über das Design solcher Liganden berichten A. M. Allgeier und C. A. Mirkin auf den folgenden Seiten.

Entwicklung von Liganden zur elektrochemischen Kontrolle der stöchiometrischen und katalytischen Reaktivität von Übergangsmetallen

Alan M. Allgeier und Chad A. Mirkin*

Für die Untersuchung und spätere Steuerung der Reaktivität stehen dem Chemiker mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Redoxaktive Liganden sind kürzlich eingesetzt worden, um die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen zu kontrollieren. Der Oxidationszustand einiger redoxaktiver Liganden kann reversibel verändert werden, wodurch der Elektronenreichtum des Liganden und des gebundenen Metallatoms reguliert werden kann. In diesem Beitrag geben wir einen Überblick über redoxaktive Liganden, die gemäß der Art ihrer Reaktivitätskontrolle in drei Klassen unterteilt worden sind. Des weiteren werden charakteri-

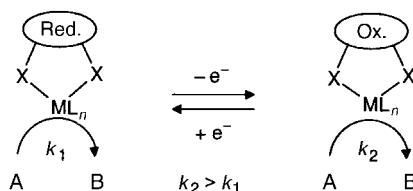
stische Beispiele vorgestellt, die den Nutzen redoxaktiver Liganden zur Steuerung von Metall-Ligand-Bindungskonstanten und zur Kontrolle stöchiometrischer sowie katalytischer Reaktionen unter Beteiligung von Übergangsmetallen demonstrieren. In einigen Fällen sind diese vom Oxidationszustand abhängigen Veränderungen der Reaktivität sehr ausgeprägt: So können sich die Reaktionsgeschwindigkeiten infolge dieser Veränderungen um einige Größenordnungen und die Liganden-Bindungskonstanten um mehrere Größenordnungen ändern. Die weitere Entwicklung redoxaktiver Liganden wird sich auf ein

genaues Verständnis der Faktoren gründen, die das ladungsabhängige Verhalten von Übergangsmetallkomplexen dieser Liganden beeinflussen. Es werden Perspektiven für die zukünftige Ausrichtung der Forschung auf diesem Gebiet, insbesondere im Hinblick auf neue redoxaktive Gruppen und mögliche Anwendungen als redoxschaltbare Katalysatoren sowie als Materialien für Molekültrennungen, vorgestellt.

Stichwörter: Cyclovoltammetrie • Heterogene Katalyse • Ligandeneffekte • Redoxreaktionen • Substituenteneffekte

1. Einleitung

Eine Elektrode ist eines der leistungsfähigsten, bisher jedoch viel zu wenig genutzten Reagentien, die dem Synthetiker zur Verfügung stehen. Sie ermöglicht eine fast unbegrenzte Zufuhr oder Abgabe von Elektronen mit mechanisch (über einen Potentiostaten) regelbarer Freier Energie. Diese Elektronen können entweder verwendet werden, um Substrate direkt an der Elektrodenoberfläche zu oxidieren oder zu reduzieren (z.B. Reduktion von H^+ zu H_2)^[1] oder um bei einer Verbindung reversibel zwischen zwei Zuständen mit brauchbarer Reaktivität umzuschalten (Schema 1). Diese Verbindungen, die häufig als Redoxschalter bezeichnet werden, haben eine weitreichende Anwendung in der Chemie gefunden. Die Empfindlichkeit ihrer formalen Potentiale gegenüber ihrer elektronischen und chemischen Umgebung sind bei der Entwicklung von Sensoren für Ionen^[2] und kleine Moleküle^[3] genutzt worden. Eine Schlüs-



Schema 1. Redoxaktive Liganden können verwendet werden, um reversible Veränderungen in der Reaktivität von Übergangsmetallen herbeizuführen. Red. = reduzierte Form des Liganden, Ox. = oxidierte Form des Liganden, A = Substrat, B = Produkt.

selkomponente dieser Komplexe ist ein redoxaktiver Ligand, der in zwei oder mehreren brauchbaren Oxidationszuständen vorliegen kann, zwischen denen durch das Anlegen verschiedener Potentiale reversibel umgeschaltet werden kann.

2. Perspektiven für redoxaktive Liganden

2.1. Überblick über redoxaktive Liganden

Der Einbau redoxaktiver Gruppen in eine Vielzahl von metallbindenden Liganden ist für Anorganiker von bedeu-

[*] Prof. C. A. Mirkin, Dr. A. M. Allgeier
Department of Chemistry, Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Fax: (+1)847-491-7713
E-mail: camirkin@chem.nwu.edu

tendem Interesse. Reagentien zur Trennung auf der Basis von Cryptanden und Kronenethern mit Ferrocenyl-,^[2c, 4] Cobaltocenyl-,^[2d, 5] Anthrachinon-^[6] und anderen redoxaktiven Gruppen sind synthetisiert worden.^[7] Diese Verbindungen sind für die elektrochemische Erkennung von Alkali- und Erdalkalimetallkationen,^[2a,c,d, 4a–c, 7, 8] von schwereren Übergangsmetallen und von einigen Münzmetallen eingesetzt worden.^[2d, 4b, 9] Sie bieten auch eine elektrochemische Kontrolle über Metall-Bindungskonstanten und sind für eine Vielzahl von elektrochemisch gesteuerten Metallionen-Transportsystemen genutzt worden.^[6, 10] Weiterhin sind Redoxschalter für den elektrochemischen Nachweis vieler anorganischer und neutraler Gastspezies entwickelt worden.^[2a,d, 11] Diese Anwendungsmöglichkeiten sind ausführlich beschrieben worden und sollen hier nicht weiter behandelt werden.^[2a,c,d, 4d]

Neben den Liganden, mit denen die thermodynamische Bindungsaaffinität von Übergangsmetallen kontrolliert werden kann, sind auch einige redoxaktive Liganden entwickelt und synthetisiert worden, die die Reaktivität eines gebundenen Übergangsmetalls als Funktion des Oxidationszustands des Liganden verändern. Diese Gruppe von Liganden, mit denen man stöchiometrische und katalytische Übergangsmetallreaktionen elektrochemisch steuern kann, ist Thema dieses Beitrages (Schema 1). Durch Nutzung der bei einigen redoxaktiven Gruppen zugänglichen unterschiedlichen stabilen Oxidationszustände ist es gelungen, Liganden zu entwickeln, die bei Komplexierung mit Übergangsmetallen zu Verbindungen mit elektrochemisch schaltbaren Reaktivitätsstufen führen. Aus diesen Liganden aufgebaute Katalysatoren können in einem Oxidationszustand inaktiv oder träge sein und durch eine Oxidation oder Reduktion in eine aktive Form überführt werden. Alternativ können sie Selektivitäten für bestimmte Umsetzungen aufweisen, die vom Oxidationszustand des Komplexes abhängen.

Hembre und McQueen haben kürzlich über die Anwendung eines redoxaktiven Liganden als Elektronen-Shuttle in

einem katalytischen Prozeß berichtet.^[12] Obwohl das Vorhandensein der redoxaktiven Teilstruktur für den Ablauf der katalytischen Reaktion unerlässlich ist, dient diese nicht dazu, die Reaktivität des gebundenen Übergangsmetalls zu regulieren. Derartige Elektrokatalysen fallen nicht in den Rahmen des vorliegenden Beitrag und werden daher nicht weiter erörtert.

2.2. Alternative Methoden zur Steuerung der Übergangsmetallreakтивität

2.2.1. Liganden-Substituenteneffekte

Die Verwendung von redoxaktiven Gruppen und der Elektrochemie bietet im allgemeinen einige deutliche Vorteile gegenüber komplementären synthetischen Methoden zur Änderung der Reaktivität von Übergangsmetallen. Verwendet man eine redoxaktive Gruppe, so kann man den Elektronenreichtum eines Liganden durch mechanisch gelehnte elektrochemische Oxidations- und Reduktionsprozesse steuern, ohne daß weitere konventionelle Syntheseschritte erforderlich sind. Eine derartige Regulierung des elektronischen Charakters eines Liganden kann zu entsprechenden Veränderungen in der Reaktivität des gebundenen Metalls führen. In der Tat gibt es viele Beispiele dafür, wie geringfügige Veränderungen der Elektronendonor-Eigenschaften eines Liganden die Übergangsmetallreaktivität deutlich beeinflussen können.^[13] So führen chirale Rhodiumdiphosphonit-Katalysatoren mit Elektronendonor-Substituenten an den Aryl(Ar)-Gruppen bei der enantioselektiven Hydrierung von Acetamidoacrylaten zu einer höheren Enantioselektivität als die entsprechenden Katalysatoren mit elektronenziehenden Gruppen [Gl. (a)].^[13h] Eine Schattenseite von obigem und anderen, ähnlichen Experimenten ist die beträchtliche präparative Arbeit, die erforderlich ist, um Liganden mit unter-

Chad A. Mirkin, geboren 1963 in Phoenix, AZ (USA), studierte Chemie am Dickinson College Carlisle, PA, und promovierte 1989 an der Pennsylvania State University, University Park, PA. Danach arbeitete er als NCF Postdoctoral Fellow am Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA. 1991 wurde er Assistant Professor für Chemie an der Northwestern University. Derzeit ist er Charles E. and Emma H. Morrison Professor für Chemie. Sein Arbeitsgebiet ist interdisziplinär und umfaßt das Design, die Synthese und die Untersuchung von oberflächengebundenen, elektroaktiven Materialien. Für seine Bemühungen auf diesem Gebiet hat er unter anderem den BFGoodRich Collegiate Inventors Award, 1998 den E. Bright Wilson Award, einen Camille Dreyfus Teacher-Scholar Award, ein Stipendium der A.P. Sloan Foundation, einen Beckman Young Investigator Award, einen ONR Young Investigator Award, einen DuPont Young Professor Award und einen NSF Young Investigator Award erhalten.

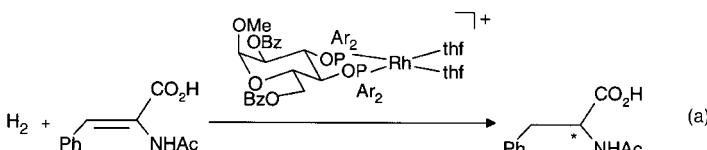
Alan M. Allgeier, geboren 1971 in Erie, PA (USA), erhielt seinen B.S.-Abschluß an der Case Western Reserve University, Cleveland, OH, wo er im Arbeitskreis von Prof. Anthony J. Pearson tätig war. Anschließend promovierte er 1997 bei Prof. Chad A. Mirkin an der Northwestern University, Evanston, IL, mit einer Arbeit über redoxschaltbare Liganden auf Ferrocen-Basis. Zur Zeit ist er Research Chemist bei Dupont und arbeitet auf dem Gebiet der Katalyse.



C. A. Mirkin



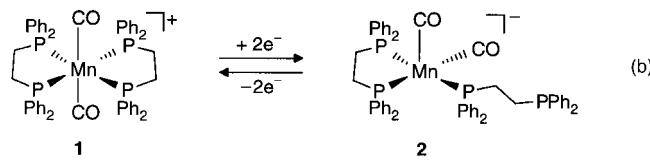
Alan M. Allgeier



schiedlichem Elektronenreichtum herzustellen. Demgegenüber kann ein einzelner redoxaktiver Ligand durch elektrochemisch gesteuerte Redoxprozesse ohne zusätzliche konventionelle Syntheseschritte zwischen mehreren Zuständen mit unterschiedlichem Elektronengehalt umgeschaltet werden. Zahlreiche Untersuchungen haben eine Abhängigkeit sowohl der stöchiometrischen^[13a] als auch der katalytischen Reaktivität^[13b-i] von elektronischen Substituenteneffekten bestätigt; dies ist eine Ermunterung, redoxaktive, elektrochemisch kontrollierbare Liganden für das rationale Design von Komplexen mit stöchiometrischer und katalytischer Reaktivität einzusetzen.

2.2.2. Steuerung der Übergangsmetallreaktivität über Redoxprozesse am zentralen Metallatom

Neben den am Liganden ansetzenden Methoden zur Steuerung der Übergangsmetallreaktivität gibt es sehr wirkungsvolle Methoden, das Metall selbst zu modifizieren. Durch Änderung der Zahl der d-Elektronen eines Übergangsmetalls über am Metall stattfindende Oxidations- und Reduktionsreaktionen lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Koordinationssphäre des Metallzentrums steuern. Wird beispielsweise der sechsfach koordinierte Mn-Komplex **1** elektrochemisch über einen Zwei-Elektronen-Prozeß reduziert, so wird die Gesamtzahl an Valenzelektronen von 18 aufrechterhalten, indem ein Phosphanligand abgespalten wird und **2** entsteht [Gl. (b)].^[14]

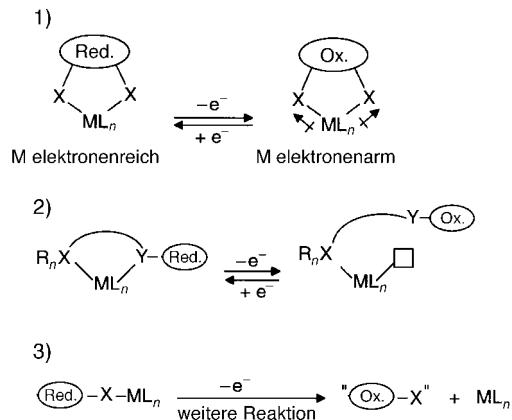


Dies kann eine effektive Methode sein, um eine Koordinationsstelle an einem Metallzentrum freizulegen oder zu besetzen. Bei Aren-Metallkomplexen führt diese Methode zu interessanten Veränderungen in der Aren-Hapticität,^[15] die oft zu Reaktivitäten führen, die für die Komplexe vor der Reduktion unerreichbar waren.^[16] So führt die elektrochemische Reduktion eines η^6 -Benzol-Mangankomplexes zu einer Cyclodimerisierung des komplexierten Arens.^[16] Darüber hinaus können sich durch eine Redoxreaktion weitere Eigenschaften und Verhaltensweisen derartiger elektrochemisch ansprechbarer Komplexe ändern. Dazu zählen Veränderungen in der Art der Ligandenbindung (z.B. Verknüpfungs-isomerie),^[15, 17] redoxinduzierte Liganden-Austauschreaktionen,^[18] geometrische Isomerie^[19] und die redoxinduzierte Bindung oder Abspaltung eines Liganden.^[14, 20] Diese Methode ist sogar bei hochentwickelten Gastrennsystemen mit

einem Cu^I/Cu^{II}-Redoxpaar angewendet worden.^[21] Im Unterschied zu den am Liganden ansetzenden Methoden zur Veränderung der Übergangsmetallreaktivität bewirken die Redoxreaktionen am zentralen Metall *drastische* Veränderungen sowohl in der elektronischen (Oxidationszustand) als auch in der sterischen Umgebung des gebundenen Metallzentrums und damit auch in der Art der Chemie, die dieses Metallzentrum vermitteln könnte. Durch eine am Liganden ansetzende Methode sind hingegen feinere, aber dennoch nicht weniger bedeutende Veränderungen der elektronischen Eigenschaften des Übergangsmetalls ohne eine formale Änderung des Oxidationszustands des Metalls möglich. Bei Katalysestudien zum Einfluß von Redoxprozessen auf die katalytische Wirkung ist es besonders wichtig, daß der Komplex in der katalytisch relevanten formalen Oxidationsstufe erhalten bleibt.

2.3. Klassifizierung von redoxaktiven Liganden für Übergangsmetalle

Zwar haben wir bereits repräsentative Beispiele für die oben beschriebene Chemie geliefert, doch wollen wir nun eine Übersicht über bekannte redoxaktive Liganden, die zur Steuerung der Übergangsmetallreaktivität entwickelt wurden, geben. Solche Liganden können gemäß ihrer Art, die Reaktivität und die Koordinationseigenschaften von Übergangsmetallen zu verändern, in drei Klassen unterteilt werden: 1) substitutionsinerte, redoxschaltbare Liganden, 2) redoxschaltbare, hemilabile Liganden (RHLs) und 3) redoxaktive Liganden, die reaktive (Abgangs-) Gruppen an einem Übergangsmetallkomplex sind (Schema 2). Bei Liganden der



Schema 2. Klassifizierung redoxschaltbarer Liganden. 1) Substitutionsinerte, redoxschaltbare Liganden; X = stark bindender Ligand. 2) Redoxschaltbare, hemilabile Liganden (RHLs); Y = schwach bindender Ligand; R = Substituent mit einstellbaren elektronischen Eigenschaften; □ = Ligand oder Lösungsmittel. 3) Redoxaktive Liganden, die nach Oxidation abgespalten werden.

Klasse 1 ist die redoxaktive Gruppe in einem Liganden eingebaut, der eine starke, substitutionsinerte Wechselwirkung zum Übergangsmetall eingeht. Änderungen im Oxidationszustand des Liganden beeinflussen die Reaktivität des Metalls, indem sie dessen elektronischen Charakter ohne eine

Änderung des formalen Oxidationszustands verändern.^[22] Die von unserer Arbeitsgruppe eingehend untersuchten RHLs^[23] (Klasse 2) sind mehrzählige Liganden mit zumindest einem substitutionsinerten Zentrum (R_nX) und einem substitutionslabilen Zentrum (Y). Eine redoxschaltbare Gruppe ist kovalent an den substitutionslabilen Bereich des Liganden gebunden, und infolgedessen ermöglichen Änderungen im Oxidationszustand der redoxaktiven Gruppe, die Stärke der benachbarten Metall-Ligand-Bindung zu regulieren, was in einigen Fällen zur Abspaltung des labilen Teils des Liganden führt.^[23, 24] Die substitutionsinerte Bindung dient dazu, den Liganden am Metallzentrum festzuhalten und ermöglicht durch Wahl des Restes R eine Regulierung in Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums. Mit Liganden von diesem Typ ist es möglich, eine oder mehrere Koordinationsstellen eines Übergangsmetalls, an das er gebunden ist, zu beeinflussen, ohne daß der formale Oxidationszustand des Metallzentrums verändert wird (Schema 2). Anders als Liganden der Klasse 1, die in erster Linie eine elektrochemische Kontrolle über die elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetalle, an die sie gebunden sind, ermöglichen (ohne gleichzeitige, signifikante Veränderungen der sterischen Eigenschaften), bieten RHLs die Möglichkeit, elektrochemisch sowohl die sterische als auch die elektronische Umgebung von Übergangsmetallen zu kontrollieren. Wenn man ein katalytisches System mit elektrochemisch schaltbaren Selektivitäten für gewünschte Umsetzungen entwickeln will, dann könnte diese Art von Liganden sehr nützlich sein. Einige Metallkomplexe haben schließlich redoxaktive Liganden (Klasse 3), die als reaktive Fragmente bei elektrochemischer Oxidation oder Reduktion entweder vollständig aus der Koordinationsphäre des Übergangsmetalls entfernt werden können oder deren Bindungsart oder -stärke sich verändern (Schema 2).^[25] Bei diesen Liganden handelte es sich bisher überwiegend um einzähnige, aber grundsätzlich könnten sie auf einfache Weise zu vielzähligen Systemen erweitert werden.

Über die erwähnten Ligantentypen hinaus sind weitere redoxaktive Liganden und deren Metallkomplexe untersucht und elektrochemisch charakterisiert worden; die Fähigkeit dieser Liganden, die Übergangsmetallreaktivität in Abhängigkeit ihres Oxidationszustands zu beeinflussen, ist jedoch bislang nicht geprüft worden.^[19b-d, 26] Zwar wurden redoxaktive Gruppen auf der Basis von Ferrocen oder Cobaltocen bisweilen wegen ihrer Struktur in Liganden eingebaut, doch wurden ihr elektrochemisches Verhalten noch nicht untersucht.^[4d, 9b, 26e-g, 27] In der Tat sind Liganden auf Ferrocen-Basis bei der Entwicklung einiger sehr wirksamer und nützlicher homogener Katalysatoren verwendet worden.^[4d] Auf diese Systeme werden wir hier allerdings nicht weiter eingehen.

3. Substitutionsinerte, redoxaktive Liganden

3.1. Allgemeine Beschreibung

Veränderungen des Oxidationszustands von substitutionsinerten, redoxaktiven Liganden beeinflussen den elektronischen Charakter eines gebundenen Metalls entweder durch

Elektronenschub oder –zug über die Bindung oder durch Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum. Dies kann anhand der UV/Vis- und IR-spektroskopischen Eigenschaften von Komplexen mit redoxaktiven Liganden und insbesondere dadurch, wie sich diese Eigenschaften bei Oxidation oder Reduktion des Liganden verändern, nachgewiesen werden.^[22a,b, 28]

3.2. Abhängigkeit der Carbonyl-Streckschwingungsfrequenz vom Oxidationszustand des Liganden

3.2.1. Theoretische Grundlagen

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Carbonyl-Streckschwingungsfrequenz vom Oxidationszustand des Liganden ist die Aufmerksamkeit in erster Linie auf Metallcarbonylkomplexe gerichtet worden. Die Schwingungsenergien der Carbonylliganden reagieren empfindlich auf den elektronischen Charakter des Metalls, an das sie gebunden sind, denn die Metall-Elektronendichte kann in die π^* -Orbitale verschoben werden. Diese π -Rückbindung führt zu einer Verminderung der C-O-Bindungsstärke und damit zu einer Verminderung der CO-Streckschwingungsfrequenz. Wenn also ein redoxaktiver Ligand seinen Oxidationszustand ändert, so hat dies eine Veränderung des elektronischen Charakters des gebundenen Übergangsmetalls zufolge, die sich durch eine Analyse des ν_{CO} -Bereichs im IR-Spektrum nachweisen läßt. Eine große Zahl von Übergangsmetallkomplexen (3–17) ist auf diese Weise untersucht worden^[22a,b, 28b-g,i,j] (Tabelle 1), wobei sowohl

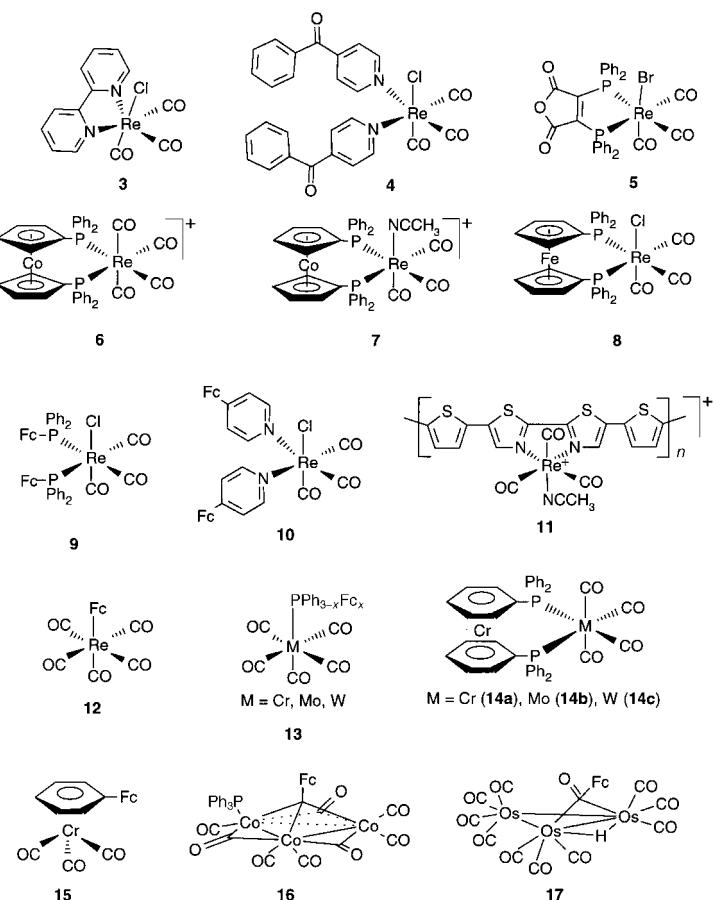
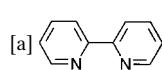
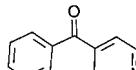
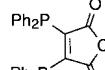
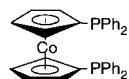
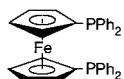


Tabelle 1. Metalcarbonylkomplexe mit redoxaktiven Liganden.

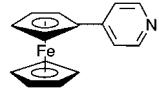
Komplex ^[a]	Lit.	Liganden-Redoxprozeß	$\Delta\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$
3: fac-[ClRe(CO) ₃ (bpy)]	[28c]	1-e ⁻ -Reduktion	-25 bis -34
4: fac-[ClRe(CO) ₃ (4-bzpy) ₂]	[28c]	1-e ⁻ -Reduktion 2-e ⁻ -Reduktion	-14 bis -20 -26 bis -37
5: fac-[BrRe(CO) ₃ (bma)]	[28f]	1-e ⁻ -Reduktion	-15 bis -32
6: fac-[Re(CO) ₄ (dppc)] ²⁺	[22a]	1-e ⁻ -Reduktion	-11 bis -17
7: fac-[Re(CO) ₃ (dppc)(NCCH ₃)] ²⁺	[22a]	1-e ⁻ -Reduktion	-13 bis -21
8: fac-[ClRe(CO) ₃ (dpff)]	[28d]	1-e ⁻ -Oxidation	12 bis 20
9: fac-[ClRe(CO) ₃ (FcPPh ₂) ₂]	[28d]	1-e ⁻ -Oxidation 2-e ⁻ -Oxidation	5 bis 9 8 bis 16
10: fac-[ClRe(CO) ₃ (FcPy) ₂]	[28d]	2-e ⁻ -Oxidation	4 bis 7
11: fac-[Re(CO) ₃ [poly-(btbt)](NCCH ₃)] ⁺	[28e]	potentialgesteuerte Oxidation ^[b]	4 bis 6
12: [Re(CO) ₃ Fc]	[28d]	1-e ⁻ -Oxidation	12 bis 33
13: [LM(CO) ₅] M = Cr, Mo, W; L = Fc _x PPh _{3-x} (x = 1–3)	[28g]	aufeinanderfolgende 1-e ⁻ -Oxidationen	jeweils ≈ 5
14: [M(CO) ₄ (dppbc)] M = Cr (14a), Mo (14b), W (14c)	[28b]	1-e ⁻ -Oxidation	≤ 30
15: [(η^6 -Ph-Fc)Cr(CO) ₃]	[22b]	1-e ⁻ -Oxidation	10 bis 20
16: [(FcC) ₂ Co ₃ (CO) ₈ PPh ₃]	[28i]	1-e ⁻ -Oxidation	13 bis 19
17: [(FcCO)Os ₃ H(CO) ₁₀]	[28j]	1-e ⁻ -Oxidation	6 bis 8

 η^2 -2,2'-Bipyridin (bpy)

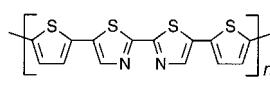
4-Benzoylpypyridin (4-bzpy)

 η^2 -2,3-Bis(diphenylphosphanyl)maleinsäureanhydrid (bma) η^2 -1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)-cobalticen (dppc) η^2 -1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dpff)

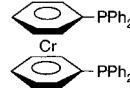
Ferrocenyl (Fc)



4-Ferrocenylpyridin (FcPy)



poly-[5,5'-Bis(2-thienyl)-2,2'-bithiazol] (poly-(btbt))

 η^2 -1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)(η^6 -benzol)chrom (dppbc)

[b] Oxidiert bei 1.5 V gegen Silberdraht.

redoxaktive Liganden vertreten sind, die im oxidierten Zustand stabiler sind (reduzierbare Liganden), als auch solche, die in ihrem reduzierten Zustand stabiler sind (oxidierbare Liganden). Reduzierbare Liganden führen zu niedrigeren CO-Streckschwingungsfrequenzen, da durch die Reduktion die Elektronendichte am Metallzentrum erhöht wird, was eine verstärkte π -Rückbindung in die CO-Liganden zufolge hat. Dagegen setzen oxidierbare, redoxaktive Liganden bei einer Oxidation die Elektronendichte am Metallzentrum herab, was zu einer erhöhten CO-Streckschwingungsfrequenz führt. Diese Liganden sind mit einer Vielzahl von Übergangsmetallfragmenten komplexiert worden, zu denen auch einkernige Rhenium-Carbonylkomplexe,^[22a, 28c,d,f,i] Carbonylkomplexe von Metallen der Gruppe 6^[28b,g] und einige Metallcarbonylcluster^[28i,j] zählen.

3.2.2. Faktoren, die die Größe von $\Delta\nu_{\text{CO}}$ kontrollieren

Die Untersuchung einiger strukturell verwandter Komplexe, wie der in Tabelle 1 abgebildeten Re-Carbonylkomplexe^[22a, 28c,d,f] **3–12**, offenbart einige der Faktoren, die die Größe der Änderung von ν_{CO} ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) bei Oxidation oder Reduktion

eines angehängten redoxaktiven Liganden kontrollieren. Änderungen der relativen Ausrichtung von redoxaktivem Zentrum und zentralem Metallatom sowie des Abstands zwischen beiden können zu signifikanten Veränderungen von $\Delta\nu_{\text{CO}}$ führen. So enthält **8** einen chelatisierenden Diphenylphosphanylferrocenliganden und **9** zwei einzähnige Ferrocenyl(Fc)-funktionalisierte Phosphanliganden.^[28d] Trotz sehr ähnlicher Koordinationssphären in den beiden Komplexen führt die Ein-Elektronen-Oxidation von **8** zu einem etwa doppelt so hohen Zuwachs von $\Delta\nu_{\text{CO}}$ wie die von **9**. Ein deutlicher Unterschied zwischen **8** und **9** ist der Abstand des redoxaktiven Fe-Zentrums zum komplexierten Re-Atom. Mit dem kürzeren Fe-Re-Abstand (4.506(1) Å für **8** im Vergleich zu 5.157(2) und 5.519(2) Å für **9**)^[28d] sowie zwei an das Re-Zentrum gebundenen Phosphangruppen entzieht der 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen(dpff)-Ligand in **8** dem Re-Zentrum mehr Elektronendichte als die einzähnigen FcPPh₂-Liganden in **9**, wenn beide Komplexe vom vollständig reduzierten Zustand (siehe Tabelle 1) in den einfach oxidierten Zustand überführt werden.^[28d] Die ladungsabhängige Carbonyl-Streckschwingungsfrequenz wird auch durch den elektronischen Charakter des redoxaktiven Liganden und des gebundenen Metalls

sowie durch den Grad an elektronischer Wechselwirkung zwischen beiden beeinflußt. Obwohl sowohl **9** als auch **10** einzähnige Ferrocenliganden enthalten, ist die Art der verbrückenden Gruppe zwischen der Ferroceneinheit und dem Re-Atom verschieden, und der Abstand zwischen dem Fe- und dem Re-Zentrum ist in **10** größer als in **9**.^[28d] Das Produkt der Oxidation von **10** weist einen kleineren Wert für $\Delta\nu_{\text{CO}}$ auf als das Produkt der Oxidation von **9**, worin sich eine weniger ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen dem Ferrocenylrest und dem Re-Zentrum in **10** widerspiegelt.^[28d] Wie **9** und **10** enthalten auch die Komplexe **3–5** und **8** jeweils einen oder mehrere redoxaktive Liganden und die $[\text{XRe}(\text{CO})_3]$ -Teilstruktur.^[28c,d,f] Die redoxaktiven Liganden haben jedoch einen unterschiedlichen elektronischen Charakter und führen bei ihrer Oxidation oder Reduktion zu $\Delta\nu_{\text{CO}}$ -Werten, die über einen großen Bereich verteilt sind. Die oben beschriebenen Faktoren treten auch beim Vergleich von **3** und **4** zutage, die reduzierbare Pyridinliganden enthalten.^[28c] Man beachte, daß **3** mit seinem zweizähnigen Bipyridinliganden bei der Ein-Elektronen-Reduktion eine größere durchschnittliche Verschiebung seiner CO-Streckschwingungsfrequenz erfährt als **4**.^[28c] Die größten Verschiebungen der CO-Streckschwingungsfrequenz treten bei Komplexen auf, bei denen die redoxaktiven Gruppen wie in **3**^[28c] und **12**^[28d] direkt an das Metallzentrum gebunden sind. Die Untersuchung der Komplexe in Tabelle 1 und die entsprechenden spektroskopischen Daten zeigen, welche Möglichkeiten bestehen, das ladungsabhängige Verhalten derartiger Komplexe sehr genau einzustellen. Änderungen des Oxidationszustands an geometrisch gespannten (d.h., Redox- und Metallzentrum sind in räumlicher Nähe zueinander fixiert), zweizähnigen redoxaktiven Liganden stören die elektronischen Eigenschaften gebundener Übergangsmetalle mehr (d.h. $>\Delta\nu_{\text{CO}}$) als einzähnige Liganden, bei denen sich die redoxaktive Gruppe weiter vom Metallzentrum wegbewegen kann. Die Größenordnung der durch Redoxprozesse am Liganden verursachten Änderungen von physikalischen Eigenschaften (z.B. $\Delta\nu_{\text{CO}}$) und chemischer Reaktivität (Abschnitt 3.3) lässt sich durch die Kontrolle des Abstands und des Grads der elektronischen Wechselwirkung zwischen redoxaktivem Zentrum und Metall regulieren.

3.2.3. Qualitative Abschätzung von Substituenteneffekten bei Ferrocenyl- und Ferrocenyliumliganden

Eine interessante Fragestellung im Zusammenhang mit der Verwendung von Liganden mit redoxaktiven Substituenten ist der Unterschied zwischen den Substituenteneffekten für die reduzierte und die oxidierte Form des Liganden. Welchen Einfluß hat beispielsweise der Übergang von einer Ferrocenyl- zu einer Ferrocenyliumgruppe auf den Substituenteneffekt? Während für Ferrocenyl- und andere Metallocenylsubstituenten aus Taft-Gleichungen berechnete σ -Konstanten bestimmt worden sind,^[29] sind uns für Ferrocenyliumgruppen keine derartigen Bestimmungen bekannt.

Obwohl die Wirkung auf den Wechsel eines Substituenten zwischen oxidierten und reduzierten Zuständen von Sy-

stem zu System verschieden sein wird, liefert die Untersuchung bekannter Beispiele einige Hinweise auf den Substituenteneffekt der Ferrocenyl- im Vergleich zur Ferrocenyliumeinheit. Eine Reihe strukturell ähnlicher $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{X})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexe ist in Hinblick auf den Einfluß verschiedener Arylsubstituenten (X) auf die CO-Streckschwingungsfrequenz der Komplexe untersucht worden.^[30] Diese Reihe kann mit den oxidierten und reduzierten Formen von **15** ($\text{X} = \text{Fc}, \text{Fc}^+$) verglichen werden, um die Stellung der Ferrocenyl- im Vergleich zur Ferrocenyliumgruppe innerhalb dieser Reihe zu bestimmen. Durch eine Ein-Elektronen-Oxidation am Eisenatom von **15** verschieben sich die CO-Streckschwingungsfrequenzen von $\nu_{\text{CO}} = 1964$ und 1887 cm^{-1} zu 1974 und 1907 cm^{-1} .^[22b] Demzufolge sollte die Ferrocenylgruppe ein stärkerer Elektronendonator sein als eine Methoxygruppe ($\text{X} = \text{OMe}$: $\nu_{\text{CO}} = 1973, 1891 \text{ cm}^{-1}$), während eine Ferrocenyliumgruppe fast genauso stark elektronenziehend wirkt wie eine Methoxycarbonylgruppe ($\text{X} = \text{COOMe}$: $\nu_{\text{CO}} = 1985, 1911 \text{ cm}^{-1}$).^[30] Kennt man derartige elektronische Substituenteneffekte, sollte man in der Lage sein, Übergangsmetallkomplexe zu entwickeln, die in mehreren Zuständen mit unterschiedlichem Elektronengehalt vorliegen können, zwischen denen umgeschaltet werden kann. Das Ergebnis einer solchen Analyse wird allerdings stark von der Verbindungsklasse abhängen. So ist die Methoxygruppe in der zuvor erwähnten Verbindungsreihe wegen der Wechselwirkung des Arens mit dem Chromzentrum kein sehr starker π -Donor,^[31] und wir haben bereits gesehen, daß die Anordnung einer redoxaktiven Gruppe deren elektronische Wirkung im Komplex wesentlich beeinflussen kann.

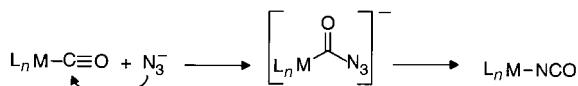
3.2.4. Anwendung leitfähiger Polymere

Im Zusammenhang mit dem durch Änderung des elektronischen Charakters einer Redoxgruppe ausgeübten Einflusses ist es interessant zu erwähnen, daß leitfähige Polymere an Übergangsmetalle gebunden und als substitutionsinerte, redoxaktive Liganden dienen können. Ein Beispiel dafür ist das Polymer **11**, dessen potentialgesteuerte Oxidation zu $\Delta\nu_{\text{CO}} = 4–6 \text{ cm}^{-1}$ führt (Tabelle 1).^[28e] Anders als sonstige redoxaktive Spezies, bei denen zwischen zwei Zuständen mit ganzzähligen Ladungsmengen hin- und hergeschaltet werden kann, sind mit leitfähigen Polymeren wegen der starken Delokalisierung ihrer Elektronen in einem kontinuierlichen Ladungsbereich prinzipiell alle Zustände zugänglich. Damit könnte die Reaktivität eines gebundenen Metallzentrums sehr genau reguliert und nicht wie mit anderen redoxaktiven Liganden lediglich ein- und ausgeschaltet werden. Dies hängt davon ab, in welchem Maß durch die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren und den leitfähigen Polymeren eine elektronische Lokalisierung induziert wird. Dieser Frage ist man noch nicht hinreichend nachgegangen, zum Teil wegen des heterogenen Charakters leitfähiger Polymer-Metallkomplexe und wegen der Schwierigkeiten, die mit der Charakterisierung derartiger komplexer Materialien verbunden sind.

3.3. Steuerung der Reaktivität mit substitutionsinerten, redoxaktiven Liganden

3.3.1. Nucleophiler Angriff an Metallcarbonylkomplexen

Die obigen Untersuchungen weisen darauf hin, daß der Elektronengehalt von Metallcarbonylkomplexen durch Redoxprozesse am Liganden reguliert werden kann. Da sich diese Effekte in Veränderungen der CO-Schwingungsfrequenz niederschlagen, liegt die Vermutung nahe, daß auch die Geschwindigkeit von Reaktionen, an denen diese Liganden beteiligt sind, durch zusätzliche Liganden-Redoxprozesse beeinflußt werden kann. Bestens geeignet für eine dahingehende Untersuchung sind nucleophile Reaktionen an den CO-Gruppen in Übergangsmetall-Carbonylkomplexen.^[32] Diese Reaktionen sind selektiv, führen häufig zu einem einzigen metallhaltigen Produkt und sind im allgemeinen irreversibel.^[32] So sind der Azid- oder Amin-N-oxid-Angriff auf eine Carbonylgruppe sorgfältig untersucht worden. Sie sind sowohl in bezug auf den Metallcarbonylkomplex als auch auf das Nucleophil Reaktionen erster Ordnung, wobei der nucleophile Angriff an der CO-Gruppe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist (Schema 3).^[32] So wie



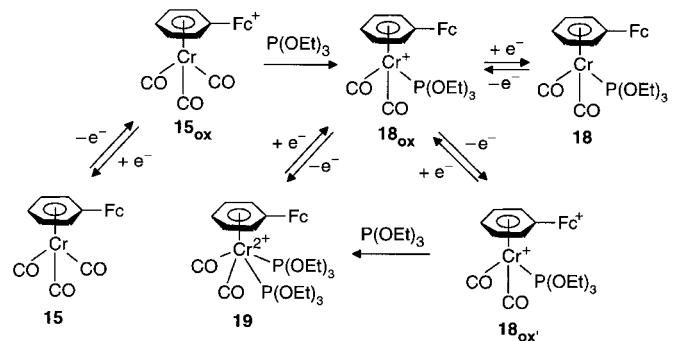
Schema 3. Nucleophiler Angriff eines Azids auf eine Metallcarbonylgruppe; der erste Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend.

die CO-Streckschwingungsfrequenz bekanntlich vom Oxidationszustand eines angebundenen redoxaktiven Liganden abhängt, sollte dies auch für die Elektrophilie der CO-Gruppe gelten. In der Tat lassen die Geschwindigkeiten der Reaktionen von **7** (Tabelle 1) mit drei Amin-N-oxiden ebenfalls eine Abhängigkeit vom Ladungszustand des 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)cobalticenium(dppc)-Liganden erkennen. Bei der Umsetzung von **7** mit Trimethylamin-N-oxid, *N*-Methylmorpholin-N-oxid und Dimethylanilin-N-oxid beträgt das Verhältnis $k_{\text{ox}}/k_{\text{red}}$ durchschnittlich 200.^[22a] Über ein Modell mit vereinfachten kinetischen Bedingungen wurde der Reaktivitätsunterschied zwischen **7**_{ox} und **7**_{red} zu $\Delta\Delta H^\ddagger = 3.1 - 3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt.^[22a] Die Reaktion von **6** (Tabelle 1) mit $[n\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{N}_3^-]$ in Acetonitril hängt ebenfalls stark vom Ladungszustand der Cobaltocenylgruppe ab.^[22a] In Acetonitril ist die Reaktionsgeschwindigkeit von **6**_{ox} 5400mal höher als die von **6**_{red},^[22a] in einer 0.1M $[n\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$ -Lösung in Acetonitril dagegen nur 2200mal.^[22a] Diese für den nucleophilen Angriff von neutralen Amin-N-oxiden beobachteten Unterschiede in den $k_{\text{ox}}/k_{\text{red}}$ -Verhältnissen sind größer als für $\Delta\nu_{\text{CO}} = -11 \text{ bis } -17 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten war und lassen eine mögliche Beteiligung elektrostatischer Effekte für eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim nucleophilen Angriff von N_3^- vermuten. Des weiteren verringern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten für **6**_{ox} und **6**_{red} auf ein Achtel bzw. ein Drittel, wenn die Reaktionen in 0.1M $[n\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$ in Acetonitril durchgeführt werden.^[22a] Diesen Ergebnissen zufolge reagiert **6**_{ox} empfindlicher auf elektrostatische Effekte; damit in Einklang ist die Vorstellung,

dass **6**_{ox} das anionische Nucleophil stärker anzieht als **6**_{red}. Weitere Untersuchungen bestätigten die unterschiedliche Bedeutung elektrostatischer Effekte bei **6**_{ox} und **6**_{red}. In einer Untersuchung zu den nichtelektrostatischen Beiträgen zur Geschwindigkeitssteigerung wurde das Verhältnis der nichtelektrostatischen Geschwindigkeitskonstanten von **6**_{ox} und **6**_{red}, $k_{\text{ox}}/k_{\text{red}}$ (nichtelektrostatisch), zu 1100 bestimmt.^[22a]

3.3.2. Ligandenaustausch und -addition

Substitutionsinerte, redoxaktive Liganden können auch verwendet werden, um Ligandenaustausch- und Ligandenadditionsreaktionen zu steuern (Schema 4).^[22b] Verbindung **15**



Schema 4. Die elektrochemisch regulierte, reversible Aufnahme und Abgabe von Triethylphosphit bei einem Chromkomplex mit einem redoxaktiven Liganden.

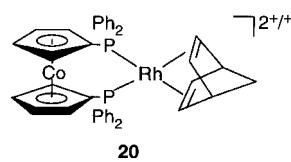
weist unter verschiedenen Reaktionsbedingungen eine ergiebige, wenn auch komplizierte Elektrochemie auf.^[22b,e,f] In koordinierenden Lösungsmitteln wie CH_3CN oder DMF findet eine Ein-Elektronen-Oxidation an der Ferrocenylgruppe statt, der ein intramolekularer Elektronentransfer vom Chrom- zum Eisenzentrum und ein schneller Abbau des Komplexes folgen.^[22d] In Dichlormethan ist der Oxidationsprozeß bei mäßigen Vorschubgeschwindigkeiten (0.5 Vs^{-1}) dagegen reversibel und aktiviert den Komplex für eine CO-Substitution durch $\text{P}(\text{OEt})_3$, die zu **18**_{ox} führt (Schema 4).^[22b] Interessanterweise verändert diese Substitution das formale Potential des Chromzentrums, so daß ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen dem Chrom- und dem Eisenzentrum stattfindet, der den Redoxschalter „schließt“ und für jedes der beiden Metallzentren zu 18 Valenzelektronen führt (Schema 4).^[22b] Das Chromzentrum kann anschließend elektrochemisch reduziert werden. Der Mechanismus wurde durch eine Untersuchung des Verhaltens der Modellverbindung $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ und durch den Vergleich des erhaltenen Produkts mit einer authentischen Probe des vorhergesagten bestätigt.^[22b] Die Reaktivität von **18** hängt ebenfalls vom Oxidationszustand des Liganden ab (Schema 4). Bei der Oxidation von **18**_{ox} wird ein Elektron aus der Ferrocenylgruppe entfernt und es entsteht **18**_{ox'}, welches in Gegenwart von $\text{P}(\text{OEt})_3$ dieses addiert (Schema 4).^[22b] Durch die Phosphit-Addition an das Chromzentrum wird der Elektronengehalt des Metallzentrums erhöht, so daß ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen dem Chromzentrum

und der Ferrocenylumgruppe stattfindet, wodurch der Redoxschalter erneut geschlossen und für beide Metallzentren wieder eine Elektronenhülle mit 18 Elektronen hergestellt wird.^[22b] Die Ein-Elektronen-Reduktion von **19** bewirkt eine Phosphit-Abspaltung und schließt den Cyclus, der damit als ein reversibles chemisches System zur Aufnahme und Abgabe eines Liganden betrachtet werden kann.^[22b] Bezeichnenderweise wird $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ selbst in Gegenwart von $\text{P}(\text{OEt})_3$ durch eine Zwei-Elektronen-Oxidation abbaut, wodurch die notwendige Beteiligung der Ferrocenylgruppe in **18** an der reversiblen Aufnahme und Abgabe des Phosphits bestätigt wird.^[22b]

Ein weiteres interessantes Beispiel für die Anwendung eines substitutionsinerten, redoxaktiven Liganden zur Beeinflussung der Übergangsmetallreakтивität ist der Ferrocenylsulfid-Komplex $[\text{Rh}\{\eta^2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}_2]^+$.^[22c] In seiner reduzierten Form reagiert dieser Komplex nicht mit Acetonitril, wohingegen er nach Ferrocenyloxidation glatt mit zwei Äquivalenten Acetonitril zum diamagnetischen oktaedrischen Rh^{III} -Komplex *cis,trans,cis*- $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_2\{\eta^2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}_2]^+$ umgesetzt wird. Dies scheint das einzige Beispiel für einen aus einem substitutionsinerten, redoxaktiven Liganden gebildeten Komplex zu sein, der in Abhängigkeit vom Oxidationszustand Liganden aufnimmt. Die Oxidation der Ferrocenylgruppen erhöht offenbar die Lewis-Acidität des Rh-Zentrums, wodurch die Koordination des Acetonitrilliganden begünstigt wird. Dies führt zu einer Umverteilung der Elektronen innerhalb des Komplexes vom Rh- auf die oxidierten Fe-Zentren. Daher zeigen konventionelle Analoga dieses Liganden, die unterschiedlich stark elektronenziehende Arylreste enthalten (z. B. NO_2 - und F-substituierte), diesen Effekt nicht. Tatsächlich fungieren die Ferrocenylumgruppen nicht nur als elektronenziehende Substituenten, sondern begünstigen intramolekular den $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-Rh}^{\text{III}}$ -Übergang unter gleichzeitiger Erweiterung der Koordinationssphäre des Komplexes durch die Aufnahme von Acetonitril.

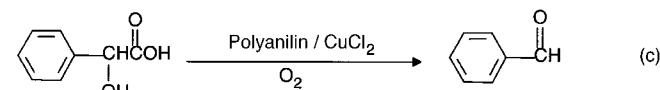
3.3.3. Katalytische Reaktivität

Außer stöchiometrischen sind auch katalytische Reaktionen über substitutionsinerte, redoxaktive Liganden kontrolliert worden. Ein herkömmlicher Rh-Diphosphan-Norbornadien-Katalysator, **20**, ist mit dem Chelatliganden dppc hergestellt worden.^[22d] Er katalysiert die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan, und man beobachtet eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit (etwa auf das 16fache) für den reduzierten im Vergleich zum oxidierten Katalysator.^[22d] Dieses Ergebnis wurde damit erklärt, daß der reduzierte Ligand stärker basische Phosphangruppen enthält. Von isostrukturellen Komplexen weiß man, daß die Hydrierungsgeschwindigkeiten mit wachsender Phosphan-Basizität zunehmen.^[33] Der Katalysator **20** ist auch für die Hydrosilierung von Aceton eingesetzt worden. In diesem Fall wurde im Vergleich zu den Hydrierungen ein



entgegengesetzter Trend für die Reaktivität festgestellt. Der von **20_{ox}** abgeleitete Katalysator hat eine größere Hydrosilierungs-Turnover-Frequenz als der von **20_{red}** abgeleitete.^[22d] Dieser Befund wurde nicht weiter erklärt. Diese Versuche sind wichtige Pionierarbeiten, da sie das Konzept und die Anwendungsmöglichkeiten durch Veränderung des Oxidationszustands des Liganden redoxschaltbarer Katalysatoren verdeutlichen.

In einer ergänzenden Arbeit ist die Reaktivität eines aus Polyanilin und CuCl_2 aufgebauten heterogenen Katalysators gezielt beeinflußt worden, indem der Oxidationsgrad des Polymers über den Grad der Dotierung mit einer Protonensäure chemisch kontrolliert wurde.^[34] Das Katalysatorsystem wurde für die decarboxylierende Dehydrierung von Mandelsäure verwendet [Gl. (c)]. Ein Vergleich von zwei Protonen-



säure-Dotierungen ergab, daß der weniger dotierte Katalysator zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führte.^[34] Obwohl der Katalysator schwer zu charakterisieren war, war es trotzdem deutlich, daß durch eine Änderung der Dotierung und damit durch eine Änderung des Oxidationszustands des Metall-Polymer-Komplexes die Reaktivität des katalytischen Systems kontrolliert werden konnte.

4. Redoxschaltbare hemilabile Liganden (RHLs)

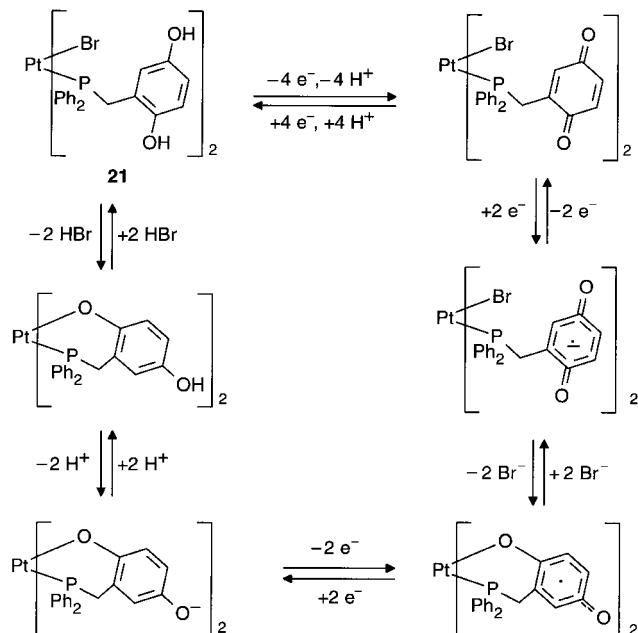
4.1. Allgemeine Beschreibung

RHLs (Schema 2, Klasse 2) sind für die Komplexierung vieler Metalle entwickelt und synthetisiert worden.^[23, 24] Häufig werden Phosphanliganden verwendet, um die substitutionsinerte Bindung zu späten Übergangsmetallen zu bilden; in diesen Fällen können die Alkyl- oder Arylphosphan-substituenten dazu dienen, den elektronischen Charakter des Metallzentrums, an das der RHL gebunden ist, gezielt zu gestalten. Zu den bisher untersuchten, schwach bindenden Liganden zählen Ether,^[23c] η^6 -Arene,^[23b] Sulfide,^[23c] η^1 -Thiophene^[35] und η^1 -Chinone.^[24] Als Redoxgruppen wurden die Ferrocenylgruppe, Chinone und Polythiophenyl-Derivate verwendet. Änderungen im Ladungszustand der Redoxgruppe verändern die Bindungsstärke zwischen dem Metall und der labilen Gruppe des Liganden, was in einigen Fällen zur Abspaltung dieser Gruppe zugunsten der Anlagerung eines stärker bindenden Liganden oder eines Lösungsmittelmoleküls führt. In zwei ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden sehr verschiedene redoxaktive Liganden verwendet.^[23b, 24] Beide Untersuchungen nutzten Phosphane für die inerte Bindung an späte Übergangsmetalle, in einem Fall war die redoxaktive Gruppe jedoch ein Chinon, wobei der Redoxprozeß protonenabhängig ist,^[24] während im anderen Fall Ferrocen verwendet wurde.^[23b]

keit (etwa auf das 16fache) für den reduzierten im Vergleich zum oxidierten Katalysator.^[22d] Dieses Ergebnis wurde damit erklärt, daß der reduzierte Ligand stärker basische Phosphangruppen enthält. Von isostrukturellen Komplexen weiß man, daß die Hydrierungsgeschwindigkeiten mit wachsender Phosphan-Basizität zunehmen.^[33] Der Katalysator **20** ist auch für die Hydrosilierung von Aceton eingesetzt worden. In diesem Fall wurde im Vergleich zu den Hydrierungen ein

4.2. Kontrolle der Metall-Koordinationssphäre über RHLs

Ein Pt^{II}-Komplex (sowie ein ähnlicher Pd^{II}-Komplex), der zwei Phosphanliganden mit je einer angebundenen *p*-Hydrochinoylgruppe trägt, zeigt sowohl H⁺- als auch elektrochemisch induzierte Veränderungen in seiner Koordinationssphäre (Schema 5).^[24] Behandelt man **21** mit Natriumcarbo-

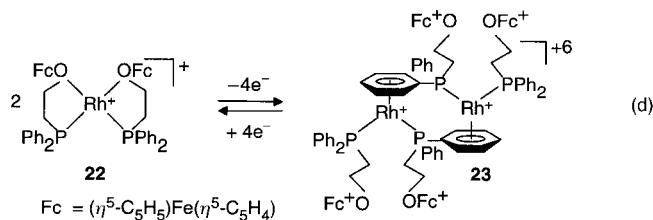


Schema 5. Protonengekoppelte, elektrochemisch regulierte Bindung eines RHLs auf Chinon-Basis an Pt^{II}.

nat in Methanol, so wird die Hydrochinongruppe deprotoniert, und die anionischen Sauerstoffatome koordinieren das Pt-Zentrum, indem sie Br⁻ ersetzen.^[24] Die Reaktion ist reversibel, und bei Umsetzung des O,P-Chelatkomplexes mit HBr entsteht wieder **21**. Ähnliche Veränderungen in der Koordinationssphäre finden unter elektrochemischen Bedingungen statt.^[24] Die Cyclovoltammogramme von **21** und dessen oxiderter Form (in der Chinonylgruppen vorliegen) zeigen bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten irreversible Potentialwellen, die — wie in Schema 5 dargestellt — auf eine reversible Sauerstoff-Koordination bei gleichzeitiger Verdrängung von Br⁻ zurückgeführt wurden.^[24] Diese Veränderungen können auch durch chemische Oxidations- und Reduktionsmittel in einem Medium mit eingestellter H⁺-Konzentration erreicht werden.^[24] Ein Nachteil dieses Ansatzes ist jedoch die Notwendigkeit, die H⁺-Konzentration zu variieren, um zwischen den verschiedenen chemischen Spezies in Schema 5 hin und her zu pendeln. Dieser Umstand erfordert also nicht nur Änderungen bezüglich der elektrochemischen Bedingungen, sondern auch bezüglich der chemischen wie des Reaktionsmediums (der H⁺-Konzentration).

Ein RHL-System, dessen Elektrochemie nicht von der H⁺-Konzentration abhängt, basiert auf chelatisierenden Ferrocenylether-Phosphanliganden, die an Rh^I gebunden sind [Gl. (d)].^[23a] Die Rh-O(Ether)-Bindung ist schwach, und die Oxidation der benachbarten Ferrocenylgruppe schwächt

diese Bindung weiter bis hin zur Dissoziation, wodurch das 36 Elektronen enthaltende, η⁶-Aren-verbrückte Dimer **23** entsteht [Gl. (d)].^[23a] Das Cyclovoltammogramm von **22** ist in Einklang mit der vorgeschlagenen Umsetzung und zeigt ein von der Vorschubgeschwindigkeit abhängiges Verhalten, was

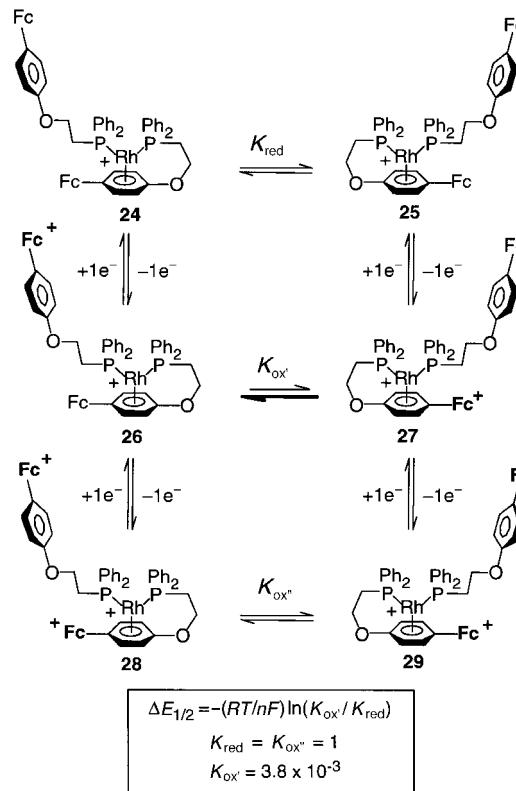


den Nachweis von Zwischenprodukten ermöglicht. Darüber hinaus wurde diese Art der Arenligandbindung durch Röntgenstrukturanalyse eines nach dem angenommenen Reaktionsmechanismus gebildeten Zwischenprodukts der in Gleichung (d) dargestellten Reaktion bestätigt.^[23a] Das vom Oxidationszustand abhängige Verhalten von **22** ist ein Beweis für das RHL-Konzept; die elektrochemische Umwandlung des quadratisch-planaren Komplexes **22** in das Aren-verbrückte Dimer **23** (mit einer „Klavierstuhl“-Anordnung an jedem Rh-Zentrum) zeigt, wie man RHLs einsetzen kann, um die elektronische und sterische Umgebung von Übergangsmetallen zu kontrollieren. Auf der Grundlage dieser Reaktion können darüber hinaus andere Komplexe, die ein ähnliches und potentiell nützliches Verhalten aufweisen, synthetisiert und eingesetzt werden.

4.3. Bestimmung der durch RHL-Oxidation induzierten thermodynamischen und kinetischen Störungen

Außer Ethergruppen sind η⁶-Arene in redoxschaltbare, hemilabile Liganden eingebaut worden,^[31] und diese Liganden sind verwendet worden, um die durch Liganden-Redoxprozesse in einem Rh^I-RHL-Komplex ausgelöste, thermodynamische Störung quantitativ zu bestimmen.^[23b] Die durch Oxidation induzierte thermodynamische Störung im Komplex **24** ist über die Analyse der Cyclovoltammetrie-Daten und deren Zusammenhang mit einer Reihe von intramolekularen Aren-Aren-Austauschreaktionen ermittelt worden (Schema 6). Das Cyclovoltammogramm von **24** zeigt zwei reversible Potentialwellen innerhalb eines für Ferrocenyloxidationen gebräuchlichen Potentialfensters. Diese Kurven, deren Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$ 143 mV auseinander liegen, können den beiden Ferrocenylgruppen in **24** zugeordnet werden; die Ferrocenylgruppe am Rh-gebundenen Aren wird bei einem positiveren Potential oxidiert als das freie Ferrocenylarenen.^[23b] Für die Beschreibung und Auswertung der Austauschprozesse wurde ein leiterartiges Reaktionsschema verwendet (Schema 6).^[23b] Nimmt man an, daß das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ für die Oxidation von **27** dem für die Oxidation von **24** nach **26** gleichzusetzen ist, so erlaubt dies die Bestimmung von K_{ox} . Mit der aus der Nernst-Gleichung abgeleiteten Beziehung $\Delta E_{1/2} = -(RT/nF)\ln(K_{\text{ox}}/K_{\text{red}})$ kann das Verhältnis $K_{\text{ox}}/K_{\text{red}}$ berechnet werden. Da K_{red} (und K_{ox}') einen degenerierten

Prozeß beschreibt, ergibt diese Analyse den absoluten Wert für K_{ox^*} von 3.8×10^{-3} . Bei 20°C beträgt $\Delta G = 3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, was vermutlich der durch Schwächung der η^6 -Aren-Rh-Wechselwirkung verursachten Destabilisierung des Komplexes entspricht (Abb. 1).^[23b] Es ist von Bedeutung, daß sich diese Art der Analyse allgemein auf jeden RHL-Komplex



Schema 6. Verwendung einer degenerierten Austauschreaktion zur Berechnung der durch RHL-Oxidation verursachten thermodynamischen Störung.

anwenden läßt, der einem degenerierten Austauschprozeß unterliegt. Liegt kein degenerierter Prozeß vor, kann die durch Ligandenoxidation verursachte, absolute thermodynamische Störung nicht bestimmt werden. Die Cyclovoltammetrie liefert für einen derartigen Prozeß stattdessen nur ein Verhältnis von Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion, an der die oxidierten und reduzierten Spezies beteiligt sind.^[23b]

Neben der bei der RHL-Oxidation auftretenden thermodynamischen Störung ist auch die kinetische Störung für diesen ungewöhnlichen Prozeß berechnet worden. Die degenerierte Aren-Aren-Austauschreaktion von **24** wurde durch Austauschspektroskopie (EXSY) nachgewiesen und untersucht, und es wurden kinetische Parameter bestimmt (bei $T=20^\circ\text{C}$: $k=0.36 \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger=18.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger=22.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger=15.3 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).^[23b] Die Aren-Austauschreaktionen zwischen **26** und **27** sowie **28** und **29** sind ebenfalls mit EXSY untersucht worden.^[36] Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion für die einfach oxidierte Verbindung **26** ist nahezu identisch zu der von **24**, was mit einem dissoziativen Mechanismus in Einklang ist (bei $T=20^\circ\text{C}$: $k=$

0.35 s^{-1} , $\Delta G^\ddagger=17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger=23.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger=17.3 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Die doppelt oxidierte Verbindung **28** weist hingegen eine höhere Austauschgeschwindigkeit als **24** oder **26** auf (bei $T=20^\circ\text{C}$: $k=0.54 \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger=17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger=12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger=-15.3 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Die Ergebnisse lassen sich mit einer schwächeren Rh-Aren-Bindung in **28** erklären, die zu einer größeren Dissoziations- und Austauschgeschwindigkeit führt.^[36] Wie wir in Abschnitt 4.6

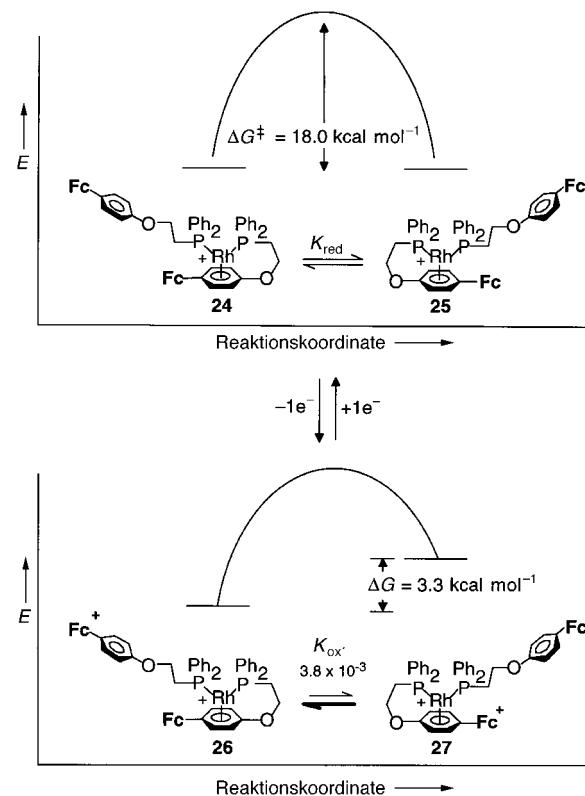


Abb. 1. Die RHL-Oxidation im Komplex **24** bewirkt eine Veränderung der Gleichgewichtskonstante und der Gibbs-Energie für einen Aren-Aren-Austausch.

erörtern werden, hat die Oxidation von **24** einen erheblichen Einfluß auf dessen katalytische Reaktivität.

Während es mit den obigen Arbeiten möglich wurde, den Einfluß der RHL-Oxidation auf die Komplexstabilität zu ermitteln, verschafften andere Arbeiten Einblicke in einige der grundlegenden Faktoren (z.B. elektrostatische und induktive Effekte, Ligandengeometrie), die zu den vom RHL-Oxidationszustand abhängigen Effekten beitragen. Diese Arbeiten demonstrierten auch, wie diese Faktoren synthetisch eingestellt werden können, um das Verhalten von RHL-Komplexen zu steuern. Es wurden die Beiträge von zwei Faktoren zur Schwächung der Metall-Ligand-Bindungen betrachtet: 1) der induktive Verschiebung von Elektronendichte von der Metall-Ligand-Bindung zur elektronenarmen, redoxaktiven Gruppe und 2) die elektrostatische Abstoßung zwischen der kationischen, redoxaktiven Gruppe und dem gebundenen, kationischen Metallzentrum. Zu den Charakteristika von RHL-Komplexen, die die relative Bedeutung der beiden obigen Faktoren beeinflussen, zählen: 1) der elektro-

tronische Charakter des Liganden (sowohl der redoxaktiven Gruppe als auch der Phosphaneinheit) und des gebundenen Übergangsmetalls, 2) die Wertigkeit des zentralen Metallatoms sowie 3) der Abstand zwischen der redoxaktiven Gruppe und dem Metallatom. Das elektrochemische Verhalten einer Reihe von RHL-Komplexen mit oxidierbaren, an kationische Metallzentren gebundenen RHLs ist im Hinblick auf diese grundlegenden Faktoren untersucht worden (Tabelle 2).^[23c] Cyclovoltammetrisch wurden die formalen Potentiale bestimmt, die ein Maß dafür sind, wie sich die thermodynamische Stabilität im Komplex durch Oxidation ändert ($\Delta G = -nFE$). Darüber hinaus wurden aus den Cyclovoltammogrammen und einigen wenigen Vorgaben die Verhältnisse der Liganden-Bindungskonstanten im reduzierten und oxidierten Zustand ermittelt.^[23c] So verringert die Oxidation des Liganden in **34** dessen Bindungsaffinität für Rh ($K_{\text{red}}/K_{\text{ox}} = 4.43 \times 10^6$).^[23c] Anhand dieser Parameter wurden die Verbindungen in Tabelle 2 verglichen.

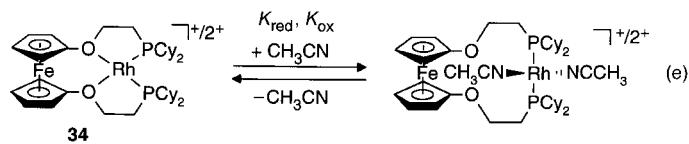
Tabelle 2. Vergleich vierzähniger RHLs und ihrer Metallkomplexe.

Komplex	X	M	R	$E_{1/2}^{[a]}$ [mV]	$K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}$
30	O	–	Ph	–203	–
31	O	–	Cy	–200	–
32	S	–	Ph	37	–
33	O	Rh ^I	Ph	270 ^[b]	$> 9.98 \times 10^7$
34	O	Rh ^I	Cy	193	4.43×10^6
35	S	Rh ^I	Ph	677 ^[c]	1.27×10^{11}
36	O	Pd ^{II}	Ph	420 ^[b]	$> 1.58 \times 10^{10}$
37	O	Pd ^{II}	Cy	388	9.88×10^9

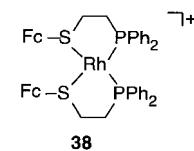
[a] Halbstufenpotential, wenn nicht anders angegeben. Alle Werte sind bezogen auf Ferrocen/Ferrocenium. [b] Anodisches Peakpotential E_{pa} ; erscheint bei mäßigen Vorschubgeschwindigkeiten ($< 1 \text{ Vs}^{-1}$) irreversibel. [c] $E_{1/2}$, aufgenommen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 Vs^{-1} ; bei niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten erscheint die Kurve irreversibel.

Der Einfluß des elektronischen Charakters des Liganden zeigt sich, wenn man als schwach bindende Gruppe statt eines Ethers das entsprechende Sulfid verwendet, wodurch sich der elektronische Charakter der redoxaktiven Gruppe erheblich verändert. Der Ligand **30** wird bei sehr viel niedrigerem Potential reversibel oxidiert und reduziert als **32** (-203 mV vs. 37 mV), ein Zeichen für die Abgabe von π -Elektronen der Ethergruppe an die Ferrocenyleinheit.^[23c] Zusätzlich spielt der elektronische Charakter der Phosphangruppen eine bedeutende Rolle für das Verhalten von RHL-Komplexen. Neben den am Eisenatom angreifenden Oxidationen und Reduktionen können cyclovoltammetrisch auch Elektronen-transferprozesse nachgewiesen werden, die als Rh^I/Rh^{II}-Übergänge charakterisiert wurden. Obwohl diese mit der rotierenden Scheibenelektrode als Ein-Elektronen-Oxidationen/-Reduktionen charakterisiert worden sind, konnten wegen der Kurzlebigkeit der oxidierten Formen dieser Komplexe keine EPR-Daten erhalten werden, die die Bildung paramagnetischer Rh^{II}-Zentren zweifelsfrei bestätigen. Nichtsdestoweniger sind die oxidierten Formen aller Komplexe mit phenylsubstituierten Liganden instabil, worauf die irreversi-

blen Oxidationen bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten hinwiesen. Der „Rh^{II}“-Oxidationszustand des elektronenreichen Komplexes **34** mit cyclohexylsubstituierten Liganden ist hingegen stabiler, und die Oxidationen sowohl am Fe- als auch am Rh-Zentrum sind reversibel.^[23c] Es wurden noch weitere Modellkomplexe untersucht, die dieses Ergebnis stützen.^[23c] Mit Cyclohexylgruppen ist das gebundene Metall „weicher“ als mit Phenylsubstituenten, da die Cyclohexylgruppen die elektrostatische Abstoßung und die induktive Verschiebung von Elektronen zwischen dem zentralen Metall und der redoxaktiven Gruppe verringern. Dies führt zu einer mäßigen Senkung des Oxidationspotentials, wie bei einem Vergleich von **33** und **34** sowie **36** und **37** deutlich wird. Die Wertigkeit des zentralen Metallatoms beeinflußt ebenfalls das ladungsabhängige Verhalten von RHL-Metallkomplexen. Die Pd^{II}-Komplexe **36** und **37** weisen sehr viel höhere Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$ auf als die entsprechenden Rh^I-Komplexe **33** und **34** (Tabelle 2). Wie röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen wurde, ist die Fe-M-Wechselwirkung nichtbindend: Für all diese quadratisch-planaren Komplexe wurden nahezu identische Fe-M-Abstände von ca. 4.0 \AA erhalten. Da dieser Parameter festgelegt ist, spiegeln die Unterschiede zwischen den Pd^{II}- und den Rh^I-Komplexen eine erhöhte elektrostatische Abstoßung zwischen dem zentralen Metallatom und der oxidierten Redoxgruppe wider. Obwohl auch hinsichtlich der elektronenziehenden Effekte Unterschiede vorhanden sind, war es klar, daß die Liganden-Bindungskonstanten der Pd^{II}-Komplexe größeren Veränderungen unterliegen als die der Rh^I-Komplexe. Tatsächlich ist der $K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}$ -Wert von **37** größer (9.98×10^9)^[23c] als der jedes anderen beschriebenen Metallkomplexes mit einem redoxaktiven Liganden, der in zwei Oxidationsstufen stabil ist. Der Komplex **35** weist zwar ein größeres $K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}$ -Verhältnis auf, aber dessen oxidierte Form hat nur eine kurze Lebensdauer und kann daher nur durch ultraschnelle Voltammetrie nachgewiesen werden. Veränderungen dieser Art lassen vermuten, daß Oxidationen am Liganden zu erheblichen Veränderungen der Komplexreaktivität führen sollten. Der Komplex **34** zeigt eine derartige Veränderung bei der Umsetzung mit Acetonitril [Gl. (e)]. Durch Oxidation der Ferrocenylgruppe werden die Rh-O-Bindungen geschwächt, und die Bindungskonstante des Komplexes für Acetonitril steigt um 2.27×10^7 .^[23c]



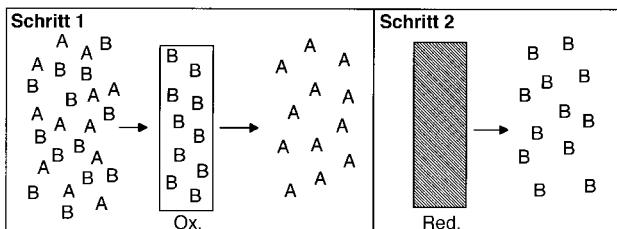
Obwohl es schwierig ist, die Beiträge der elektrostatischen Abstoßung und des induktiven Elektronenzugs zur Destabilisierung von RHL-Komplexen zu trennen, hat man versucht, durch den Vergleich von elektronisch ähnlichen, aber strukturell unterschiedlichen Komplexen diese Frage für eine Klasse von RHLs zu beantworten. Der Komplex **38** ist ähnlich wie **33** (Tabelle 2) ein Bisphosphan-Bis-thioether-Rhodiumkomplex, der jedoch für eine Ein-Elektronen-Oxidation ei-



nen sehr viel kleineren $K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}$ -Wert aufweist (3.87×10^3 vs. 1.27×10^{11}). Der Hauptunterschied zwischen **35** und **38** ist die durch den vierzähligen Liganden verursachte geometrische Spannung in **35**. Infolgedessen ist der Rh-Fe-Abstand in **35** festgelegt und bedeutend kürzer (4.055(7) Å) als in **38** (ca. 5.2 Å).^[23c] Infolge ihrer kürzeren Rh-Fe-Abstände sollte der Beitrag der elektrostatischen Abstoßung zur Destabilisierung von Komplexen mit vierzähligen RHLs größer sein als in ähnlichen Komplexen mit zweizähligen RHLs. Zwar konnte der absolute Beitrag der elektrostatischen Abstoßung den Ergebnissen dieser Studie nicht direkt entnommen werden, doch weisen die cyclovoltammetrisch erhaltenen Ergebnisse und die ermittelten Verhältnisse der Bindungskonstanten darauf hin, daß die elektrostatische Abstoßung erheblich zur Destabilisierung der RHL-Komplexe bei deren Oxidation beiträgt.

4.5. Polymere RHLs: ein kurzer Blick in die Zukunft

In Hinblick auf Anwendungen der RHL-Übergangsmetallchemie im Bereich der Trennmethoden oder bei der heterogenen Katalyse zielt die derzeitige Forschung auf eine Ausweitung auf polymere Träger ab. Die angestrebten Übergangsmetallkomplexe werden so entworfen, daß sie eine gewünschte Komponente in einem Mehrkomponentengemisch selektiv binden (Schema 7). Des weiteren soll diese

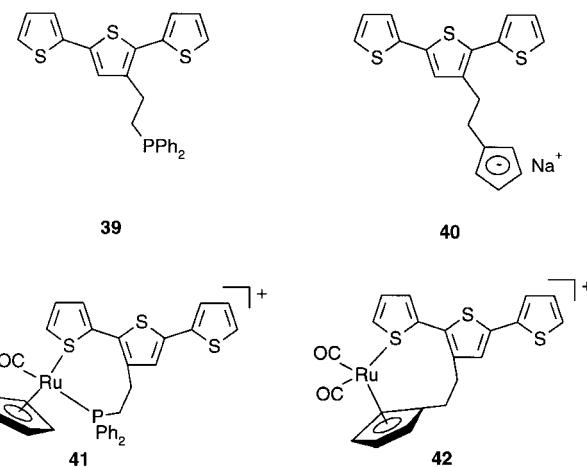


Schema 7. Anwendung RHL-modifizierter Membranen als elektrochemisch kontrollierte Schalter zur Trennung von niedermolekularen Verbindungen.

Bindung schaltbar sein, so daß einer der Oxidationszustände des Liganden die gewünschte Komponente an das Metall bindet. Durch Abtrennung des gebildeten Metallkomplexes aus dem Gemisch und nachfolgende elektrochemische Umschaltung des Liganden sollte die gereinigte Komponente erhalten werden. Metallkomplexe an polymeren Trägern werden diese Trennungen von Metall-Substrat-Komplexen erleichtern. Außerdem können sie ohne Schwierigkeiten dazu verwendet werden, funktionalisierte Membranen zu modifizieren oder aufzubauen.^[37] Zwei Typen polymerer RHLs können hier eingesetzt werden: leitfähige und redoxaktive polymere RHLs. Leitfähige Polymere werden gegenwärtig in RHL-Metallkomplexe eingebaut, in denen das Metallzentrum eng mit dem Polymer wechselwirkt.^[35] Man erwartet, daß die Oxidation des Polymers diese Wechselwirkung und damit die Polymer-Metall-Bindung schwächt, indem sie die Elektronendichte im Polymer verringert. Wie in Abschnitt 3.2.4 erwähnt, haben leitfähige Polymere (z. B. Poly-

thiophene und Polypyrrole) Vorteile gegenüber den meisten anderen redoxaktiven Liganden, da sie zu einer Vielzahl von Zwischenoxidationszuständen oxidiert werden können.^[38a,b] Prinzipiell kann diese Eigenschaft, die aus der starken elektronischen Delokalisierung des leitfähigen Polymers hervorgeht, genutzt werden, um die Reaktivität von RHL-Übergangsmetallkomplexen zu regulieren und nicht nur umzuschalten. Redoxaktive Polymere, die elektronisch isolierte redoxaktive Gruppen tragen (z. B. Polyvinylferrocene), sind ebenfalls von Interesse. Zwar können Redoxpolymere nicht die „Regulierbarkeit“ der hochkonjugierten leitfähigen Polymere aufweisen, doch liefern sie einen heterogenen Träger für RHL-Metallkomplexe^[39] und können mit höheren Molekulargewichten hergestellt werden als die durch elektrochemische Abscheidung erhaltenen leitfähigen Polymere.

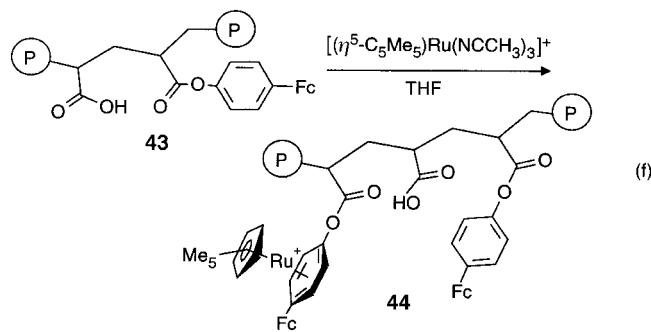
In Hinblick auf die Entwicklung polymerer RHLs sind mehrere Systeme synthetisiert und bereits untersucht worden. Leitfähige polymere RHLs sind auf der Grundlage der Liganden **39**^[35b] und **40**^[35a] entwickelt worden. Wegen ihrer



günstigen Polymerisationspotentiale und ihrer Fähigkeit, Übergangsmetalle entweder über eine η^1 - oder über eine η^5 -Bindung zu koordinieren, sind substituierte Terthiophene als monomere Bausteine ausgewählt worden. So sind die Ru-Komplexe **41** und **42** aus **39** bzw. **40** hergestellt worden. Beide Komplexe sind anodisch polymerisiert worden und bildeten stabile Filme auf der Elektrodenoberfläche. Mit der Bildung von poly-**41** tritt eine reversible Potentialwelle mit E_{pa} und $E_{\text{pc}} = 505$ bzw. 435 mV (vs. Ferrocen/Ferrocenium) auf. Die Polymeroxidation wird von einem Farbwechsel von Rot nach Blau begleitet. Bei höheren Potentialen wird der Film schnell abgebaut. Dies zeigt, wie wichtig es ist, einen polymeren RHL sorgfältig zu gestalten, damit er zum Metallzentrum elektrochemisch kompatibel ist. Die Stabilität des Polymers und die Beständigkeit des Thiophen-Metallkomplexes bei der Oxidation sind IR-spektroskopisch über einen Vergleich der Metalcarbonyl-Streckschwingungsfrequenzen für **41** und poly-**41** bestätigt worden; für beide Komplexe wurde $\nu_{\text{CO}} \approx 1990 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die κ^1 -Thiophenylliganden in **41** und poly-**41** können durch stärker koordinierende Liganden wie CO und Acetonitril ersetzt werden, was die Hemilabilität des monomeren und polymeren Liganden beweist. Die Oxidation

der aus **41** und **42** gebildeten Polymere sollte die Elektronendichte der Metall-Thiophenyl-Bindungen verringern und diese Wechselwirkung schwächen. Durch die Polymeroxidation sollte nicht nur der Austausch mit CO und Acetonitril beschleunigt werden, sondern auch die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen beeinflußt werden. Es ist von Bedeutung, daß sich diese Schwächung der Metall-Thiophenyl-Bindung im Prinzip über den Oxidationsgrad dieser stark delokalisierten, leitfähigen Polymerliganden variiert läßt. Mit diesen ersten Testsystemen war es allerdings schwierig, die mit der Polymeroxidation verbundenen elektronischen Effekte von anderen Effekten, wie der Änderung der Porosität oder Substrat-Verteilungskoeffizienten, zu unterscheiden. Nichtsdestoweniger wird der Einbau von Phosphinit-, Cyclopentadienyl- und Phosphangruppen als substitutionsinerte Gruppen zu einer Vielzahl von Metallkomplexen mit interessanter und elektrochemisch steuerbarer katalytischer Aktivität führen. Man beachte, daß **41** chiral ist und auf einfache Weise enantiomerenrein erhalten werden kann. **41** ist demnach ein guter erster Anwärter für die Entwicklung von chiralen Materialien, die für eine elektrochemisch steuerbare Enantiomerentrennung geeignet sind, auf der Basis von Übergangsmetallen.

In der Klasse der Redoxpolymere ist kürzlich ein System der ersten Generation untersucht worden. Inspiriert durch den Komplex **24** (Abschnitt 4.3) wurde das Polymer **44** durch Modifizierung von Polyacrylsäure, über die die Ferrocenylarengruppen eingeführt wurden (**43**), und anschließende Komplexierung des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]^+$ -Fragments hergestellt [Gl. (f)].^[39] Dieses neue System ist ein Modellsystem für die

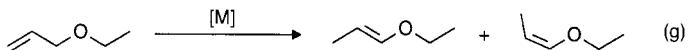


Ausweitung der RHL-Metallchemie auf Redoxpolymere. Seine Ru-Bindungskonstante ändert sich bei Oxidation um mehr als zwei Größenordnungen. Die Tatsache, daß mit **43** die Übergangsmetall-Bindungskonstante elektrochemisch gesteuert werden kann, war Anlaß genug, weitere polymere RHLs, in die *p*-Ferrocenylphenylacetat eingebaut ist, zu entwickeln.

4.6. Steuerung der katalytischen Reaktivität mit RHLs

Zwar befinden sich RHLs noch in einem frühen Entwicklungsstadium, doch wurde mit **24** bereits ein Rh^I-Katalysator mit elektrochemisch schaltbarer Reaktivität hergestellt (siehe Abb. 1). Man rufe sich ins Gedächtnis, daß die Geschwindig-

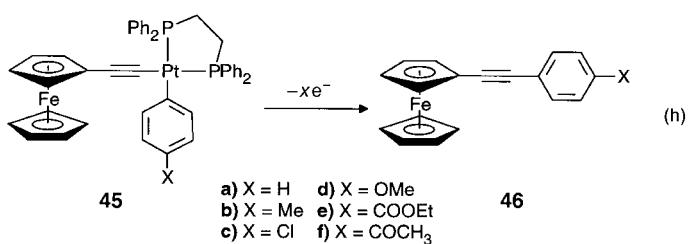
keit des intramolekularen Aren-Aren-Austauschs in **24** durch Oxidation der Ferrocenylgruppen (**28**) erhöht wird (Abschnitt 4.3). Der Komplex **24** ist darüber hinaus ein Olefin-Isomerisierungskatalysator, dessen Aktivität vom RHL-Oxidationszustand abhängt. So verläuft die Isomerisierung von Ethylallylether zu *cis*- und *trans*-1-Propenylether sowohl mit **24** als auch mit **28** problemlos, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit **28** sehr viel höher (2–3mal höher als mit **24**) [Gl. (g)].^[36] Dieser Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten spiegelt die größere Labilität des Ferrocenyl-



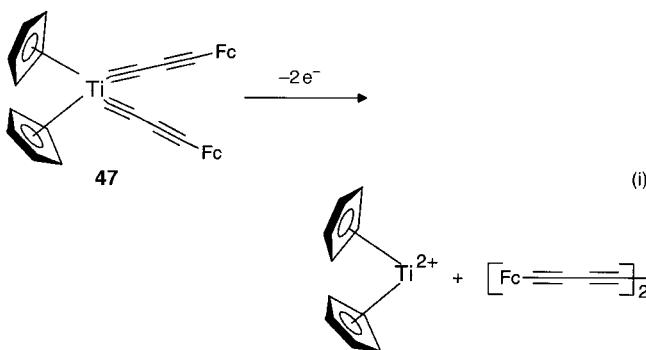
liumarenliganden in **28** im Vergleich zum Ferrocenylarenliganden in **24** wider (siehe Abschnitt 4.3). Es fällt auf, daß mit der einfach oxidierten Spezies **26** (Schema 6) die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu identisch ist mit der, die mit dem reduzierten Katalysator **24** auftritt,^[36] was auf die Bedeutung der Oxidation des mehrzähligen RHL-Liganden hinweist.^[36] Dieser Modellversuch zur Demonstration der Fähigkeit von RHLs, die Reaktivität eines Katalysators elektrochemisch zu kontrollieren, bereitet den Weg für die weitere Entwicklung von RHL-Metall-Katalysatoren für kompliziertere und möglicherweise auch nützlichere Reaktionen. Die mit der Oxidation von **24** verbundene thermodynamische Störung ist im Vergleich zu der bei einigen anderen, in diesem Aufsatz erörterten Komplexen (z.B. **33–37**) recht gering. Es ist infolgedessen wahrscheinlich, daß bei einem optimalen Design von RHL-Übergangsmetall-Katalysatoren tatsächlich über diesen Weg mit anderen Liganden große, vom Oxidationszustand abhängige Veränderungen sowohl der katalytischen Aktivität als auch der Selektivität realisiert werden können.

5. Redoxaktive Liganden mit reaktiven (austretenden) Fragmenten

Während die obigen Beispiele redoxaktive Ligand-Metall-Komplexe mit einer auf reversible Weise veränderbaren Chemie beschreiben, wurden auch redoxaktive Ligand-Metall-Komplexe untersucht, die elektrochemisch induzierte, irreversible Reaktivitätsänderungen eingehen. In einigen Beispielen sind Ferrocen-enthaltende Alkinylliganden an durch Oxidation des Liganden induzierten, reduktiven Eliminierungen beteiligt [Gl. (h) und (i)].^[25a,b] Diesen Untersuchungen vorausgehend wurde gezeigt, daß die Oxidation eines Metallzentrums reduktive Eliminierungen induzieren



kann, durch die die Elektronendichte an dem an Elektronen verarmten Metallfragment wieder erhöht wird.^[40] Neueren Arbeiten zufolge kann diese Reaktion auch in **45** durch chemische oder elektrochemische Oxidation des Liganden ausgelöst werden [Gl. (h)].^[25b] Der Mechanismus der Reaktion wurde elektronenspektroskopisch untersucht, und das erste Zwischenprodukt, das bei der Umsetzung von **45e** mit einem chemischen Oxidationsmittel nachgewiesen wurde, war das Ferrocenium-Derivat von **45e**.^[25b] Entgegen den Erwartungen ergaben kinetische Untersuchungen mit **45a–f**, daß elektronenziehende Arylsubstituenten die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen.^[25b] Man sollte erwarten, daß derartige Substituenten die Elektronendichte am Pt^{II}-Zentrum verringern und die Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung erhöhen. Diese Versuchsergebnisse legten die Vermutung nahe, daß der anfänglichen schnellen Oxidation ein intramolekularer Elektronentransfer vom Pt^{II}-Zentrum zur Ferrocenylumgruppe folgt.^[25b] In Übereinstimmung mit den Ergebnissen sollte man erwarten, daß Elektronendonor-Substituenten diesen Prozeß begünstigen. Im letzten Reaktionsschritt findet die reduktive Eliminierung zum Arylalkin-Kupplungsprodukt **46** statt.^[25b] Das Schicksal des Platin-Fragments wurde nicht erörtert. Eine ähnliche oxidativ induzierte reduktive Eliminierung tritt bei **47** auf [Gl. (i)].^[25a]



Mechanistisch gesehen muß die Reaktion von Gleichung (i) anders verlaufen als die von Gleichung (h), da es unwahrscheinlich ist, daß das elektronenarme d⁰-Ti-Zentrum wie bei den d⁸-Komplexen (**45**) intramolekular oxidiert wird. Ein Vergleich der Cyclovoltammetrie-Daten von **47** mit denen von Modellverbindungen bestätigt indessen, daß die Oxidation von **47** zur Abspaltung eines Elektrons von der Ferrocenylgruppe führt.^[25a] Statt eines Metall→Metall-Elektronentransfers wie bei **45** folgt der anfänglichen Oxidation von **47** vermutlich ein Elektronentransfer von der Ti-C-Bindung zum Ferrocenylrest, so daß [Cp₂Ti]²⁺ und zwei Alkinylradikale entstehen, die miteinander unter Bildung des Produkts kuppeln.^[25a]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Mit redoxaktiven Liganden eröffnet sich hinsichtlich der Kontrolle der Übergangsmetallreaktivität eine neuartige Methode, die besondere Vorteile gegenüber anderen Methoden, wie der Änderung von Ligandensubstituenten oder

Redoxreaktionen am Metallzentrum, aufweist. Redoxgruppen mit stabilen und reversiblen Änderungen des Oxidationszustands können für die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen mit schaltbaren Reaktivitätszuständen genutzt werden. Die bislang beschriebenen redoxaktiven Liganden können in drei Klassen unterteilt werden: 1) redoxaktive, substitutionsinerte Liganden, 2) redoxschaltbare, hemilabile Liganden (RHLs) und 3) redoxaktive Liganden, die reaktive (Abgangs-) Gruppen sind. Änderungen des Oxidationszustands von substitutionsinerten Liganden beeinflussen den elektronischen Charakter des gebundenen Metalls, daraus ergibt sich eine Möglichkeit zur Kontrolle der CO-Streckschwingungsfrequenz für viele Metallcarbonylkomplexe. Des weiteren können mit substitutionsinerten redoxaktiven Liganden und RHLs die stöchiometrische und die katalytische Reaktivität kontrolliert werden. So konnte durch Oxidation eines redoxaktiven Liganden die Reaktionsgeschwindigkeit des nucleophilen Angriffs an einem Metallcarbonylkomplex um den Faktor 5400 erhöht werden.^[22a]

Ein grundlegendes Verständnis der Faktoren, die die Größe der Reaktivitätsänderung infolge der Änderung des Oxidationszustands des Liganden steuern, wird das rationale Design von Metallkomplexen mit genau einstellbaren Reaktivitätszuständen möglich machen. Mit Blick auf dieses Ziel sind degenerierte Austauschreaktionen untersucht worden, um die durch Oxidation eines RHLs verursachten thermodynamischen und kinetischen Störungen zu bestimmen.^[23b] Des weiteren ist anhand einer Reihe von kationischen Phosphoran-Ether-RHL-Metallkomplexen gezeigt worden, daß die elektrostatische Abstoßung ein bedeutender Faktor für die Änderung der Liganden-Bindungskonstante ist. Diese Bindungskonstanten können durch die Wahl der Phosphansubstituenten, des gebundenen Metallzentrums und der Ligandengeometrie so reguliert werden, daß durch Oxidation sehr große Veränderungen der Bindungskonstante induziert werden (bis um den Faktor 10¹¹).^[23c]

Das Konzept, die Übergangsmetallreaktivität durch elektrochemische Prozesse am redoxaktiven Liganden zu steuern, steckt noch in den Kinderschuhen, und es bestehen noch einige Herausforderungen. In den meisten der hier beschriebenen Arbeiten werden Metallocene als Redoxgruppen verwendet; dem Synthetiker steht allerdings ein großes Angebot an anderen redoxaktiven Gruppen zur Verfügung. Von besonderem Interesse sind reduzierbare Redoxgruppen und solche mit drei oder mehr stabilen Oxidationszuständen, womit die Reaktivität eines Übergangsmetallkomplexes noch differenzierter gesteuert werden könnte. Auf der Grundlage einer derartigen Kontrolle sollten neue und möglicherweise nützliche Katalysatoren mit schaltbarer Reaktivität sowie Materialien für neue Molekültrennverfahren entwickelt werden können. Darüber hinaus könnte möglicherweise die chemische Selektivität dieser redoxschaltbaren Katalysatoren durch Wahl des Oxidationszustands gezielt beeinflußt werden, und mit Katalysatoren, bei denen zwischen einem reaktiven aktiven und einem stabileren inaktiven Zustand umgeschaltet werden kann, würde sich die Rückgewinnung des Katalysators stark vereinfachen. Im Hinblick auf Molekültrennungen bestehen die aussichtsreichsten Möglichkeiten vermutlich in der Enantiomerentrennung. Auf der Grundlage

des hohen Maßes an Sterokontrolle, das in der asymmetrischen Katalyse erreicht wurde, sollten mit redoxaktiven Liganden chirale Übergangsmetallkomplexe entwickelt werden können, die molekulare Verbindungen elektrochemisch induziert aufnehmen oder abgeben. Diese Systeme könnten für die Trennung von pharmazeutisch relevanten Enantiomerenpaaren eingesetzt werden. Wegen der Wiederholbarkeit des Prozesses kann allerdings selbst dann, wenn die in Schema 7 verwendeten Metallzentren nur eine mäßige oder geringe Enantioselektivität aufweisen, das gewünschten Enantiomer prinzipiell in hoher Reinheit erhalten werden. Dies könnte ein entscheidender Vorteil gegenüber der asymmetrischen Katalyse sein, bei der eine gute Produktreinheit häufig nicht zu erreichen ist.

Dieses Arbeitsgebiet ist, kurz gesagt, äußerst vielversprechend. Es sind bedeutende Fortschritte erzielt worden, da hingehend, daß ein grundlegendes Verständnis entwickelt wurde, wie die Koordinationssphäre und der elektronische Charakter eines Übergangsmetallzentrums mit einem geeigneten redoxaktiven Liganden und ein angelegtes elektrochemisches Potential kontrolliert werden kann. Auch wenn bisher noch keine technisch anwendbaren Komplexe entwickelt worden sind, wäre es in Anbetracht des derzeitigen Kenntnisstandes nicht überraschend, wenn in den nächsten zehn Jahren derartige Systeme auftauchen würden.

C.A.M. dankt der National Science Foundation (NSF CHE-9625391 und CHE-9357099) und dem ACS Petroleum Research Fund (ACSPRF-30759-AC3).

Eingegangen am 27. Januar 1997 [A 203]
Übersetzt von Dr. Sabine Töteberg-Kaulen, Boffzen

- [1] *Molecular Design of Electrode Surfaces* (Hrsg.: R. W. Murray), Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- [2] a) P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409; b) I. Rubinstein, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1135; c) C. D. Hall in Lit.^[4d], S. 279; d) P. D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 79.
- [3] a) C. A. Mirkin, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8596; b) C. A. Mirkin, J. R. Valentine, D. Ofer, J. J. Hickman, M. S. Wrighton in *Biosensors and Chemical Sensors: Optimizing Performance Through Polymeric Materials* (Hrsg.: P. G. Edelman, J. Wang), American Chemical Society, Washington D.C., **1992**, Kap. 17.
- [4] a) H. Plenio, R. Diodone, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 73; b) J. C. Medina, T. T. Goodnow, M. T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10583; c) C. D. Hall, S. Y. F. Chu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 221; d) *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, New York, **1995**.
- [5] H. Plenio, D. Burth, *Organometallics* **1996**, *15*, 1151.
- [6] L. E. Echegoyan, H. K. Yoo, V. J. Gatto, G. W. Gokel, L. Echegoyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2440.
- [7] L. Echegoyan, G. W. Gokel, L. E. Echegoyan, Z.-H. Chen, H. Yoo, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1989**, *7*, 257.
- [8] T. Saji, *Chem. Lett.* **1986**, 275.
- [9] a) G. DeSantis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3283; b) M. Sato, M. Katada, S. Nakashima, H. Sano, S. Akabori, *ibid.* **1990**, 1979; c) P. Zanello, M. Casarin, L. Pardi, M. Herberhold, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 243; d) J. S. Kim, A. J. Bessire, R. A. Bartsch, R. A. Holwerda, B. P. Czech, *ibid.* **1994**, *484*, 47.
- [10] a) Z. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3369; b) T. Saji, I. Kinoshita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 716.
- [11] B. Delavaux-Nicot, Y. Guari, B. Douziech, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 585.
- [12] R. T. Hembre, J. S. McQueen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 65.
- [13] a) B. J. Boone, D. P. Klein, J. W. Seyler, N. Q. Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2411; b) A. L. Casalnuovo, T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, *ibid.* **1994**, *116*, 9869; c) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 931; d) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423; e) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, M. Kondo, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4306; f) E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Güler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703; g) T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4295; h) T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, A. L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4101; i) T. V. RajanBabu, A. L. Casalnuovo, *ibid.* **1992**, *114*, 6265.
- [14] D. J. Kuchynka, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2574.
- [15] a) W. J. Bowyer, J. W. Merkert, W. E. Geiger, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, *8*, 191; b) W. J. Bowyer, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5657.
- [16] a) R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8961; b) S. Lee, S. R. Lovelace, D. J. Arford, S. J. Geib, S. G. Weber, N. J. Cooper, *ibid.* **1996**, *118*, 4190.
- [17] a) D. O. Silva, H. E. Toma, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1705; b) W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5403; c) W. D. Harman, M. Sekine, H. Taube, *ibid.* **1988**, *110*, 2439; d) A. Yeh, N. Scott, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2542; e) D. Ooyama, N. Nagao, H. Nagao, Y. Miura, A. Hasegawa, K. Ando, F. S. Howell, M. Mukaida, K. Tanaka, *ibid.* **1995**, *34*, 6024.
- [18] a) G. J. Bezems, P. H. Rieger, S. Visco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 265; b) J. W. Hershberger, J. K. Kochi, *ibid.* **1982**, 212.
- [19] a) D. J. Kuchynka, J. K. Kochi, *Organometallics* **1989**, *8*, 677; b) J. A. Wytko, C. Boudon, J. Weiss, M. Gross, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4469; c) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399; d) J. B. Fernandes, L. Q. Zhang, F. A. Schultz, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 145.
- [20] a) M. Hecht, F. A. Schultz, B. Speiser, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5555; b) N. G. Connelly, D. J. H. Emslie, B. Metz, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1996**, 2289; c) X. H. Mu, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3351; d) X. H. Mu, F. A. Schultz, *ibid.* **1995**, *34*, 3835.
- [21] a) T. Suzuki, R. D. Nobel, C. A. Koval, *Inorg. Chem.*, im Druck; b) P. A. Terry, R. D. Nobel, D. Swanson, C. A. Koval, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, im Druck; c) P. A. Terry, H. J. Walls, R. D. Nobel, C. A. Koval, *ibid.* **1995**, *41*, 2556.
- [22] a) I. M. Lorkovic, M. S. Wrighton, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6220; b) L. K. Yeung, J. E. Kim, Y. K. Chung, P. H. Rieger, D. A. Sweigart, *Organometallics* **1996**, *15*, 3891; c) C. Slone, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; d) I. M. Lorkovic, R. R. Duff Jr., M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3617; e) C. Degrand, J. Besançon, A. Radecki-Sudre, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *160*, 199; f) C. Degrand, A. Radecki-Sudre, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 63.
- [23] a) E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1624; b) C. A. Sassano, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11379; c) A. M. Allgeier, C. S. Slone, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *ibid.* **1997**, *119*, 550.
- [24] S. B. Sembring, S. B. Colbran, D. C. Craig, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 761.
- [25] a) Y. Hayashi, M. Osawa, K. Kobayashi, Y. Wakatsuki, *Chem. Commun.* **1996**, 1617; b) M. Sato, E. Mogi, S. Kumakura, *Organometallics* **1995**, *14*, 3157.
- [26] a) J. C. Kotz, C. L. Nivert, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, 397; b) P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 11; c) M. Sato, K. Suzuki, H. Asano, M. Sekino, Y. Kawata, Y. Habata, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 263; d) P. Braunstein, L. Douce, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Bayeul, Y. Dusausoy, P. Zanello, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 925; e) M. Sato, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3492; f) S. Akabori, S. Sato, M. Sato, Y. Takanohashi, *ibid.* **1989**, *62*, 1582; g) P. Zanello in Lit.^[4d], S. 317.
- [27] a) P. D. Beer, J. E. Nation, M. E. Harman, M. B. Hursthorne, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 465; b) A. W. Rudie, D. W. Lichtenberg, M. L. Katcher, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2859; c) T.

- Moriuchi, I. Ikeda, T. Hirao, *Organometallics* **1995**, *14*, 3578; d) *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 153; e) *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 129.
- [28] a) K. M. Kadish, A. Tabard, A. Zrineh, M. Ferhat, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2459; b) C. Elschenbroich, F. Stohler, *Angew. Chem. 1975*, *87*, 198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 174; c) C.-F. Shu, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4326; d) T. M. Miller, K. J. Ahmed, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2347; e) M. O. Wolf, M. S. Wrighton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1526; f) K. Yang, S. G. Bott, M. G. Richmond, *Organometallics* **1995**, *14*, 2387; g) J. C. Kotz, C. L. Nivert, J. M. Lieber, R. C. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 87; h) H. Plenio, J. Yang, R. Diodone, J. Heinze, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4098; i) S. B. Colbran, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1983**, *2*, 943; j) A. J. Arce, P. A. Bates, S. P. Best, R. J. H. Clark, A. J. Deeming, M. B. Hursthouse, R. C. S. McQueen, N. I. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 478.
- [29] S. P. Gubin, A. A. Koridze, N. A. Ogorodnikova, A. A. Bezrukova, B. A. Kvasov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1981**, 929.
- [30] A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai, *Organometallics* **1992**, *11*, 2251.
- [31] E. T. Singewald, X. Shi, C. A. Mirkin, S. J. Schofer, C. L. Stern, *Organometallics* **1996**, *15*, 3062.
- [32] I. M. Lorkovic, R. R. Duff Jr., M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3617, zit. Lit.
- [33] a) W. R. Cullen, T.-J. Kim, F. W. B. Einstein, T. Jones, *Organometallics* **1985**, *4*, 346; b) *ibid.* **1983**, *2*, 714.
- [34] M. Higuchi, I. Ikeda, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1072.
- [35] a) T. B. Higgins, C. A. Mirkin, unveröffentlichte Ergebnisse; b) D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [36] C. S. Slone, C. A. Mirkin, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10743.
- [37] a) J. Qian, Y. Liu, H. Liu, T. Yu, J. Deng, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 173; b) R. W. Baker, W. J. Koros, E. L. Cussler, R. L. Riley, W. Eykamp, H. Strathmann, *Membrane Separation Systems*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, **1991**.
- [38] a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76; b) *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, **1986**.
- [39] A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Organometallics* **1997**, *16*, 3071.
- [40] a) M. Almemark, B. Åkermark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 66; b) F. Mao, D. R. Tyler, D. Keszler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 130; c) T. T. Tsou, J. K. Kochi, *ibid.* **1978**, *100*, 1634; d) A. Pedersen, M. Tilset, *Organometallics* **1993**, *12*, 56.