

Umwandlungen im kristallinen Zustand haben zur Entwicklung eines kristallinen Schalters geführt, der für eine der vielen Anwendungen steht, die mit auf Pinzetten-Komplexen basierenden Materialien verwirklicht wurden.



Pinzetten-Ligand

Absorbanz

1200

1100

$\leftarrow \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Metallorganische Pinzetten-Komplexe von Elementen der Platingruppe: Sensoren, Schalter und Katalysatoren**

Martin Albrecht und Gerard van Koten*

Seit den ersten Berichten über Übergangsmetallkomplexe mit Pinzetten-Liganden in den späten siebziger Jahren haben diese Systeme wegen der ungewöhnlichen Eigenschaften, die das Metallzentrum durch den Pinzetten-Liganden erhält, zunehmendes Interesse hervorgerufen. Typischerweise enthält ein solcher Ligand einen anionischen Arenring, der an beiden *ortho*-Positionen mit Heteroatomsubstituenten, z. B. CH_2NR_2 , CH_2PR_2 oder CH_2SR , substituiert ist. Die Heteroatomsubstituenten koordinieren im Allgemeinen ebenfalls an das Metallzentrum und unterstützen daher die M-C- σ -Bindung. Häufig führt dies zu einer dreizähligen meridionalen Koordination, bei der zwei Metallacyklen

gebildet werden, die sich die M-C-Bindung teilen. Detaillierte Studien zur Bildung und zu den Eigenschaften einer großen Vielfalt an Pinzetten-Komplexen von Elementen der Platingruppe führten sowohl zu einem grundlegenden Verständnis vieler Reaktionen der Organometallchemie als auch zu einer Reihe neuer Anwendungen. Die Entdeckung von Katalysatoren für die Alkandehydrierung, die Aufklärung der Mechanismen bestimmter Basisreaktionen (z. B. der C-C-Aktivierung) sowie die Entwicklung der ersten wiederverwendbaren Metallodendrimere als Katalysatoren in der homogenen Katalyse und kristalliner Schalter zur Materialveredelung sind nur einige der vielen Höhe-

punkte, die aus den vielfältigen Untersuchungen hervorgegangen sind. In dieser Übersicht werden zum einen die Synthesemethoden besprochen, die zurzeit für die Herstellung von Komplexen aus Elementen der Platingruppe und Pinzetten-Liganden bekannt sind. Zum anderen werden vor allem Anwendungen von Pinzetten-Komplexen in den Materialwissenschaften, wie die Entwicklung und Veredelung von Sensoren, Schaltern und Katalysatoren, diskutiert.

Stichwörter: Cyclometallierungen • Katalyse • Materialwissenschaften • Pinzetten-Liganden • Platingruppe

1. Einleitung

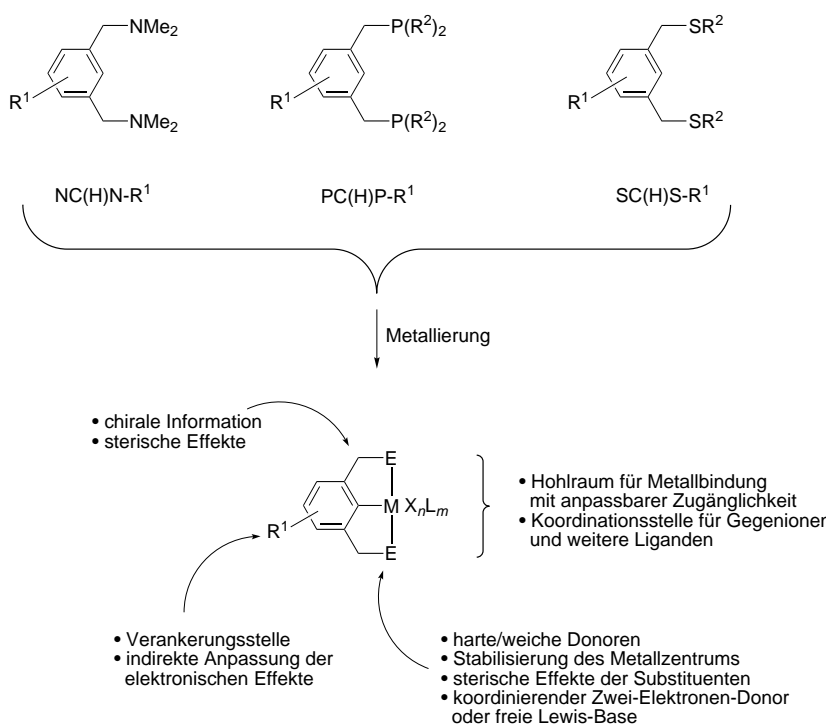
Die Steuerung der Eigenschaften von Metallzentren durch ein wohldefiniertes Ligandensystem ist ein Hauptziel der Anorganischen und der Organometallchemie. Chelatisierung, d. h. die Bindung eines Liganden an ein Metall über zwei oder mehr Bindungen, ist eine sehr geeignete Methode, um dieses Ziel zu erreichen. In Organometallkomplexen mit ihrer direkten (Übergangs)metall-Kohlenstoff-Bindung führt eine Chelatisierung zur Bildung von Metallacyklen, wodurch eine zusätzliche Stabilisierung der M-C-Bindung erreicht wird.^[1] In den späten siebziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts

wurde von den ersten Organometallkomplexen mit dreizähligen monoanionischen Liganden berichtet.^[2] Diese „Pinzetten“-Liganden (engl. pincer ligands;^[3] pincer = Kneifzange) haben die allgemeine Formel $[\text{2,6-(ECH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3}]^-$ (ECE) und können potentiell als *E,C,E*-dreizählig koordinierende, anionische Liganden fungieren, in denen E ein neutraler Zwei-Elektronen-Donor wie $\text{N(R}^2)_2$, $\text{P(R}^2)_2$, $\text{As(R}^2)_2$, OR^2 oder SR^2 ist, während C das anionische Arenkohlenstoffatom des 2,6-disubstituierten Benzolrings repräsentiert (Schema 1, weitere Beispiele in Tabelle 1 und 2).^[4] R^1 ist ein weiterer Substituent am Arenring, sehr häufig in der 4-Position. Im Folgenden ist $\text{R}^1 = \text{H}$, sofern nicht etwas Anderes angegeben ist.

Wir beschränken uns hier auf Pinzetten-Komplexe von Elementen der Platingruppe (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), einschließlich einiger Aspekte der Chemie von Nickelkomplexen als Repräsentanten der Elemente der ersten Periode der Übergangsmetalle.^[5] Die Metallkomplexierung durch Pinzetten-Liganden führt gewöhnlich zur Bildung von zwei fünfgliedrigen Metallacyklen und damit zu Komplexen des Typs $[\text{MX}_n(\text{ECE})\text{L}_m]$ (Schema 1). Es sind jedoch auch einige

[*] Prof. Dr. G. van Koten, Dr. M. Albrecht
Department of Metal-Mediated Synthesis, Debye Institute
Universität Utrecht
Padualaan 8, 3584 CH Utrecht (Niederlande)
Fax: (+31)30-2523615
E-mail: g.vankoten@chem.uu.nl

[**] Dieser Beitrag ist Prof. Dr. Luigi M. Venanzi in Erinnerung seiner Pionierarbeiten in der Organometallchemie im Allgemeinen und der PCP-Pinzelten-Chemie im Besonderen gewidmet.



Schema 1. Stellen, an denen Pinza-Liganden potentiell modifiziert werden können, und Einfluss der Modifizierung auf die Eigenschaften des Metallzentrums.

Liganden mit einer aus zwei C-Atomen bestehenden Brücke zwischen dem Arenkohlenstoff- und den E-Donoratomen bekannt, die entsprechend zu zwei sechsgliedrigen Metallacyclen führen. Derartige Systeme werden an geeigneten Stellen ebenfalls diskutiert. Bei der Koordination des NCN-Pinza-Liganden an (Übergangs)metalle wurde eine große Vielfalt an Bindungsmöglichkeiten beobachtet, die in Abhängigkeit vom Metallatom von η^1 -C-einzähnig bis η^3 -N,C,N-dreizähnig reichen, wie in Abbildung 1 anhand reprä-

sentativer Beispiele gezeigt ist.^[6] Eine derartige Vielfalt in der ECE-Koordination scheint ein einzigartiges Charakteristikum des NCN-Systems zu sein, da sie bislang weder in der verwandten PCP- noch in der SCS-Pinza-Chemie beobachtet wurde.

Am häufigsten ist die meridionale η^3 -E,C,E-Koordination, in der der Ligand dreizähnig als Sechsen-Elektronen-Donor mit *trans*-ständigen neutralen Donoren E an das Metallzentrum gebunden ist. Diese Koordinationsweise zwingt den Arenring des Pinza-Liganden in eine Konformation, in der er mit der Koordinationsebene von quadratisch-planar umgebenen d⁸-Metallzentren (Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) oder der Grundfläche von quadratisch-pyramidal umgebenen d⁶-Metallzentren (Ru^{II}, Rh^{III}, Ir^{III}) ungefähr coplanar ist. Die Veränderung von Ligandenparametern ermöglicht eine Feinabstimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften des komplexierten Metallzentrums, ohne das Bindungsmuster merklich zu beeinflussen. In derartigen Pinza-Systemen ist die Korrelation von Veränderungen in der Ligandensphäre mit den Eigenschaften des Metallzentrums außergewöhnlich hoch (siehe Schema 1). Diese Tatsache ist für die meisten hier beschriebenen Konzepte und Anwendungen essentiell.^[7] Zum Beispiel können sterische Einflüsse sowohl über die Größe der Donorsubstituenten als auch über die Einführung funktioneller Gruppen in den Benzylpositionen gesteuert werden. Selbstverständlich haben einige dieser Veränderungen auch Auswirkungen auf die Elektronenstruktur. Starke elektronische Effekte werden

Gerard van Koten ist seit 1986 Professor für organische Synthese am Debye-Institut der Universität Utrecht. Er ist wissenschaftlicher Direktor des Niederländischen Instituts für Katalysatorforschung (NIOK). Seine Forschungsinteressen umfassen die Untersuchung fundamentaler Prozesse in der Organometallchemie, die Anwendung metallorganischer Komplexe als homogene Katalysatoren (im Besonderen für die Synthese von Feinchemikalien) und als Materialien mit speziellen physikochemischen Eigenschaften (molekulare Drähte und Schalter). Die Synthese und Anwendung der ersten homogenen Metallodendrimer-Katalysatoren belegt sein Interesse für supramolekulare Systeme mit katalytisch aktiven (metallorganischen) Funktionalitäten.



G. van Koten



M. Albrecht

Martin Albrecht wurde 1971 in Genf, Schweiz, geboren. Nach dem Diplom an der Universität Bern ging er 1996 an die Universität Utrecht, um seine Doktorarbeit (beendet 2000) unter der Leitung von Professor G. van Koten durchzuführen. Die Studien befassten sich hauptsächlich mit Pinza-Komplexen von Metallen der Platingruppe und schlossen dabei fundamentale Aspekte der C-H- und C-C-Aktivierung sowie die Anwendung von vielkernigen Organoplatin-Komplexen als funktionelle Einheiten in Materialien mit ein. Letzteres führte zur Entwicklung neuer Sensormaterialien und der ersten kristallinen Schalter. Er erhielt den Backer-Preis 2000 für die beste Doktorarbeit in den Niederlanden. Zurzeit ist er Postdoc in der Gruppe von Prof. R. H. Crabtree an der Yale University, USA.

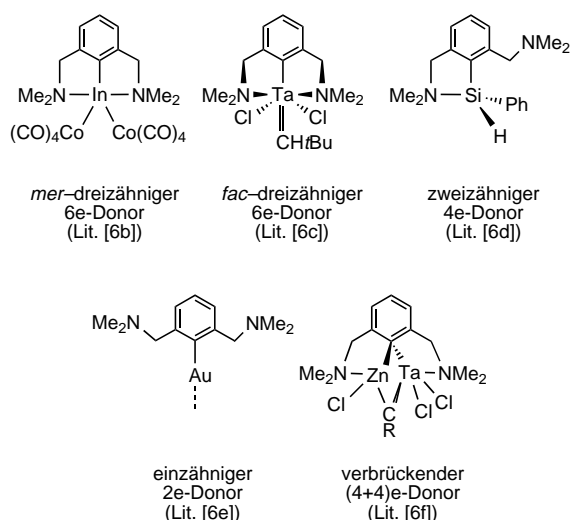


Abbildung 1. Koordinationsarten, die für den NCN-Pinzetten-Liganden beobachtet worden sind.

unter anderem der Art der Donoratome E und dem elektronenziehenden oder -schiebenden Charakter ihrer Substituenten zugeschrieben. Die Fein Anpassung der elektronischen Eigenschaften kann auch durch die Einführung weiterer Substituenten am aromatischen Ring erreicht werden. Positionen, an denen Substituenten keine signifikanten oder unerwünschten Einflüsse auf das Metallzentrum ausüben, können für andere Zwecke genutzt werden, z.B. zur Einführung von Gruppen zur molekularen Erkennung oder zum Verankern der ECE-Metall-Gruppe an einem Träger (siehe Abschnitte 3 und 5).

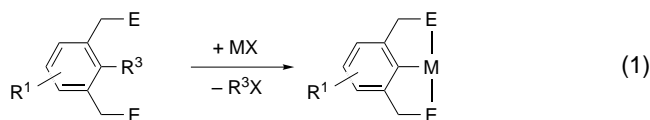
Bislang wurde der größte Teil der Untersuchungen mit Pinzetten-Liganden durchgeführt, die Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefeldonoren enthielten (d.h. $E = N(R^2)_2$, $P(R^2)_2$ oder SR^2).^[8] Dagegen wurden die verwandten OCO-Pinzetten-Liganden nicht so häufig genutzt.^[9] Für deren Komplexe sind auch noch keine Anwendungen bekannt.

2. Strategien für die Metallierung von Pinzetten-Liganden

Für die Metallierung von Pinzetten-Liganden und damit die Knüpfung einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung wurden mehrere Methoden entwickelt. Die Anwendbarkeit dieser Methoden ist sehr stark vom Übergangsmetall M und von den Donoratomen E des Pinzetten-Liganden abhängig.

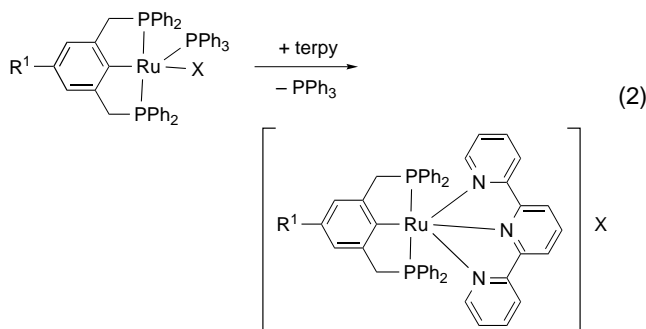
2.1. Direkte Cyclometallierung über C-R³-Aktivierung

Die direkte Cyclometallierung [Gl. (1), $R^3 = H$, CR_3 , SiR_3] ist eine besonders attraktive Methode zur Knüpfung einer M-C-Bindung, da hierbei eine regioselektive Metallierung keine Vorfunktionalisierung des Pinzetten-Liganden erfordert.^[7b, 10] Bereits 1976 wurde eine C-H-Aktivierung mit anschließender Bis-Cyclometallierung erfolgreich für die Komplexierung von Elementen der Gruppen IX (Rh, Ir) und X (Ni, Pd, Pt) mit PCP-Liganden ($E = PrBu_2$) einge-



setzt.^[2a] Für gewöhnlich waren dabei lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen notwendig. Durch die Verwendung leicht elektronenziehender Phenylsubstituenten ($E = PPh_2$) anstatt der elektronenschiebenden *tert*-Butylgruppen an den Phosphordonoren ließen sich mildere Reaktionsbedingungen, d.h. kürzere Reaktionszeiten und geringere Temperaturen, verwirklichen.^[11] Seitdem wurde eine Vielzahl an Phosphinen (R^2 in $P(R^2)_2$ beispielsweise *i*Pr, *t*Bu, Ph, Bn) und Metall-Ausgangskomplexen (hauptsächlich Pd und Pt) erfolgreich für die direkte Cyclometallierung eingesetzt.^[12] Allerdings bewirkten einige Metall-Ausgangskomplexe selbst bei längerem Erhitzen keine C-H-Aktivierung; stattdessen wurden Komplexe mit η^2 -*P,P*-zweizähnig koordinierten Pinzetten-Liganden gebildet.^[13] Es wird angenommen, dass derartige Spezies Intermediate sind, die der Cyclometallierung vorangehen.

Erst kürzlich wurden PCP-Ruthenium-Komplexe durch direkte Cyclometallierung hergestellt.^[12d, 14] Die Rutheniumkomplexe $[RuX(PCP)L]$ ($L = PPh_3$, $X = Cl$, OTf) sind in hohem Maße sauerstoffempfindlich, können aber durch die Umwandlung in den kationischen Terpyridin(terpy)-Komplex $[Ru(PCP)L']X$ mit $L' = 2,2':6',2''$ -Terpyridin entsprechend Gleichung (2) stabilisiert werden. Bemerkenswert ist die



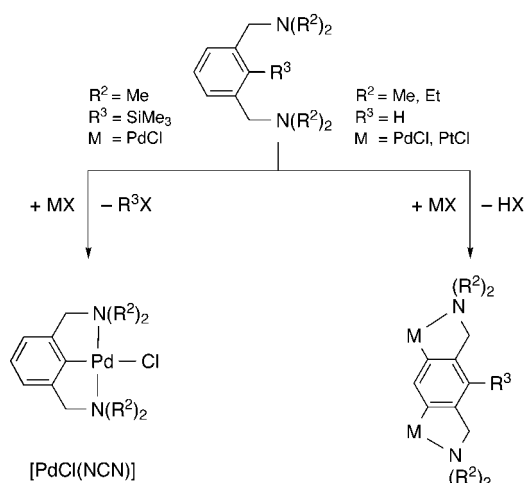
drastische Abnahme der Sauerstoff-Empfindlichkeit der neutralen Komplexe beim Wechsel von PPh_2 als Phosphordonor zum sterisch anspruchsvolleren $PrBu_2$. Darüber hinaus ließ sich mit dem neuen Phosphordonor auch eine Reihe von Hydridkomplexen der Form $[RuH(PCP)L]$ ($L = CO$, μ - N_2) Borhydrid-vermittelt herstellen.^[15]

Die entsprechenden PCP-Osmium-Komplexe sind äußerst selten, und über geeignete Methoden zur direkten Metallierung von PCP-Liganden mit Osmium(II)-^[16a] und Osmium(IV)-Ausgangskomplexen^[16b] wurde erst in neuester Zeit berichtet. Die niedervalenten Komplexe $[OsX(PCP)L]$ reagieren leicht mit terminalen Alkinen zu Vinyliden- und Carbinkomplexen.

Die direkte Cyclometallierung von PCP-Pinzetten-Liganden mit Rhodium wurde von Kaska und später auch von Milstein und Mitarbeitern ausführlich untersucht und führte zur Isolierung und Charakterisierung einer Reihe von Rhodium(II)-Komplexen $[Rh(PCP)L]$ (L beispielsweise C_2H_4 , H_2 ,

CO, PPh₃, N₂, Carben).^[17] Dabei gelingt bei geeigneten Reaktionsbedingungen die direkte Cyclometallierung unter C_{Aryl}-C_{Alkyl}-Aktivierung [R³ = Me, Et in Gl. (1); siehe auch Abschnitt 4.1]. Dies eröffnete einen eleganten Zugang zu Rhodium(III)-Komplexen des Typs [RhX(R³)(PCP)].^[18] Auf ähnliche Art konnten PCP-Iridium-Komplexe durch direkte Cyclometallierung via C-H- oder C-C-Aktivierung erhalten werden.^[17a, 19]

Die direkte Cyclometallierung von NCN-Pinzetten-Liganden ist weniger häufig; dieses Thema wurde 1998 umfassend behandelt.^[7b] Die geringere Tendenz dieser Liganden zur Cyclometallierung kann durch die relativ kleine Bindungsstärke der M-N-Bindung erklärt werden. Daher ist die für eine Cyclometallierung notwendige Wechselwirkung des NCN-Pinzetten-Liganden mit dem Metall-Ausgangskomplex schwächer als bei den entsprechenden PCP- und SCS-Liganden. Des Weiteren führt diese Situation zur bevorzugten Bildung des kinetisch kontrollierten doppelt metallierten *ortho,para*-Produkts anstelle des thermodynamisch kontrollierten biscyclometallierten *ortho,ortho*-Produkts (Schema 2).^[20, 21] Allerdings kann die unerwünschte *ortho,para*-Metallierung durch die Einführung eines Me₃Si-Substituenten als dirigierende Gruppe am aromatischen System (R³ = Me₃Si) erfolgreich unterdrückt werden.^[22]

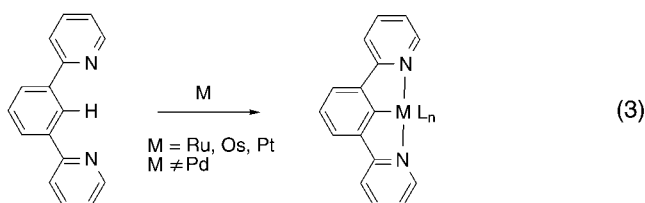


ortho,ortho-Palladierung

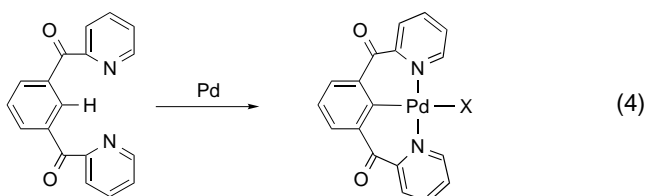
ortho,para-Metallierung

Schema 2. Regioselektive Cyclometallierung von NCN-Pinzetten-Liganden als Funktion des Ligandensubstitutionsmusters.

Im Gegensatz zu NCN-Pinzetten-Liganden mit Amino-gruppen reagieren ihre Pyridin-Analoga leicht mit Ruthenium-, Osmium-^[23] und Platin-Ausgangskomplexen^[24] unter Cyclometallierung zu den entsprechenden biscyclometallierten Produkten [Gl. (3)]. Dagegen verläuft die analoge Reaktion mit Palladium-Ausgangskomplexen nicht unter *ortho,ortho*-Biscyclometallierung, sondern es findet doppelte Metallinsertion in die *ortho,para*-Positionen statt. Ein ähnliches Reaktivitätsmuster wurde für NC(H)N-Liganden bei Palladium- und Platin-Ausgangskomplexen gefunden (siehe Schema 2). Die Einführung einer C₁-Brücke zwischen den zentralen Arenring und die Pyridineinheit (entweder C=O oder



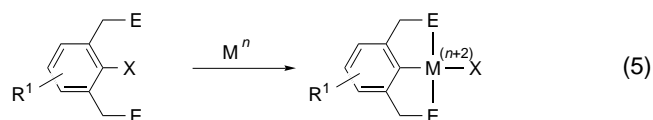
CHMe) bewirkt eine beachtliche Vereinfachung der Biscyclometallierung, wobei sechsgliedrige Metallacyclen entstehen [Gl. (4)].^[25]



Bereits 1980 wurde über die Palladierung von Schwefel enthaltenden Pinzetten-Liganden berichtet.^[26] Studien mit einer Vielzahl an SC(H)S-Arenliganden haben gezeigt, dass die Cyclometallierung hauptsächlich von der elektronischen Konfiguration der Schwefelatome und der Größe des durch ihre Substituenten definierten Hohlraums abhängt.^[27] So beschleunigen Benzyl- und Arylsubstituenten an den Schwefelendonoren die Cyclometallierung, wohingegen bei sterisch anspruchsvollen *t*Bu-Gruppen für vergleichbare Ausbeuten längere Reaktionszeiten benötigt werden. Mit kleinen Alkylgruppen (z. B. R² = Me) an den Schwefelatomen der SC(H)S-Pinzetten-Liganden wurden die cyclometallierten Produkte nur in geringen Ausbeuten gebildet (typischerweise um 10 %). Diese Resultate demonstrieren deutlich das Potential des selektiven und kontrollierten Liganden-Tunings zur Herstellung von derartigen Komplexen mit maßgeschneiderten Eigenschaften des Metallzentrums (siehe Schema 1). Erwähnenswert ist, dass Umsetzungen der SCS-Pinzetten-Liganden mit anderen Metallen der Platingruppe als Palladium bislang weitgehend unerforscht sind.^[28]

2.2. Oxidative Addition an niedervalente Metall-Ausgangskomplexe

Im Gegensatz zur direkten Cyclometallierung wurde die oxidative Addition von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen an Metall-Ausgangskomplexe [Gl. (5), X = Br, I (Cl)] in der

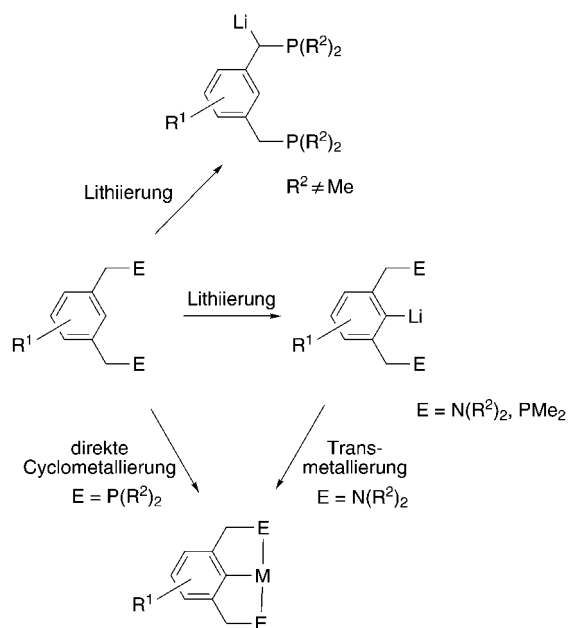


PCP-Pinzetten-Chemie kaum untersucht. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass sich die C-H-Aktivierung als Methode zur Komplexierung aller Elemente

der Platingruppe bewährt hat. Die oxidative Addition kann jedoch an Bedeutung gewinnen, wenn eine weitere Funktionalisierung des Pinzetten-Liganden erwünscht ist, z. B. mit säurelabilen oder thermisch instabilen Substituenten, da bei der direkten Cyclometallierung über eine C-H-Bindung formal HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als Nebenprodukt frei wird [siehe Gl. (1)]. Für NC(X)N-Liganden, die sehr viel schwieriger direkt cyclometalliert werden, wurden umfangreiche Studien über den Verlauf der oxidativen Addition als Mittel zur Metallierung durchgeführt. Die Methoden zur Synthese geeigneter Ligandenvorstufen tolerieren eine große Vielfalt an funktionellen Gruppen R^1 am Pinzetten-Liganden (R^1 beispielsweise NR_2 , OR, I, CHO).^[29] So gelang die oxidative Addition an Nickel (als $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ oder $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$),^[30] Palladium (als $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$) und kürzlich auch an Platin (als $[\text{Pt}(4\text{-tol})_2(\text{SEt}_2)_2]$)^[29c] (dba = Dibenzylidenacetone, cod = Cycloocta-1,5-dien, 4-tol = 4-Methylphenyl). Bei der Reaktion mit dem Bis(tolyl)platin-Ausgangskomplex bildet sich wahrscheinlich zunächst eine Platin(IV)-Zwischenstufe, die reaktiv 4,4'-Bitolyl zum gewünschten Komplex $[\text{PtX}(\text{NCN})]$ eliminiert.^[31]

2.3. Transmetallierung

Die Lithiierung von PC(H)P-Liganden erfolgt im Allgemeinen nicht wie für eine Transmetallierung erwünscht am Aren, sondern an den Benzyloptionen des Liganden (Schema 3). Die Verwendung einer Arylhalogenidvorstufe erhöht



Schema 3. Reaktivität von PC(H)P- und NC(H)N-Pinzetten-Liganden gegenüber Lithiierungsreagentien.

die Selektivität, da der Lithium-Halogen-Austausch quantitativ ist. Allerdings ist die generierte Aryllithiumspezies im Allgemeinen nicht stabil und lagert sich in das Benzyllithium-Isomer um. Diese Isomerisierung kann effizient nur mit Methylsubstituenten am Phosphor ($E = \text{PMe}_2$) unterdrückt

werden.^[32] In diesem Fall findet die Lithiierung am Aren statt, und laut Röntgenstrukturanalyse liegt eine dimere $[\text{Li}_2(\text{PCP})_2]$ -Spezies mit zwei Li-C-Li-Drei-Zentren-zwei-Elektronen(3c-2e)-Bindungen vor, die die beiden PCP-Reste verbinden. Diese Struktur ist eng mit solchen verwandt, die früher mit NCN-Pinzetten-Liganden erhalten wurden (siehe Abbildung 2). Eine Transmetallierung des Lithiumdimers mit wasserfreiem Magnesiumchlorid ergab die entsprechende Magnesiumverbindung $[\text{Mg}(\text{PCP})_2]$ als thermisch stabilen Komplex, der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Allerdings wurde bislang keiner dieser Komplexe als Vorstufe für Transmetallierungen verwendet.

Die Lithiierung der Ligandenvorstufe NC(X)N ist häufig zur Synthese von für die Transmetallierung geeigneten Substraten verwendet worden. Frühe Studien hatten ergeben, dass das Lösungsmittel die Regioselektivität der Reaktion entscheidend beeinflusst.^[2c] In Hexan ist die Lithiierung ($X = \text{H}$) ein intramolekularer, Heteroatom-unterstützter Prozess, der zur C-H-Aktivierung in *ortho,ortho*-Stellung führt. Verwendet man dagegen Ether als Lösungsmittel oder Pinzetten-Liganden mit Oxo-Substituenten ($R^1 = \text{OR}$), übt das freie Elektronenpaar am Sauerstoff einen stärker dirigierenden Einfluss als die Stickstoffdonoren aus, und die Lithiierung in *ortho,para*-Stellung tritt als Konkurrenzreaktion oder gar Hauptreaktion auf.^[2c, 33] Die selektive Lithiierung solcher Vorstufen in der *ortho,ortho*-Stellung durch Lithium-Halogen-Austausch erfordert eine angemessene Vorfunktionalisierung. Mehrere Studien haben gezeigt, dass die Aryllithiumspezies im Allgemeinen^[34] sowohl in Lösung als auch im Festkörper^[35] als Dimere vorliegen (Abbildung 2). Die Trans-

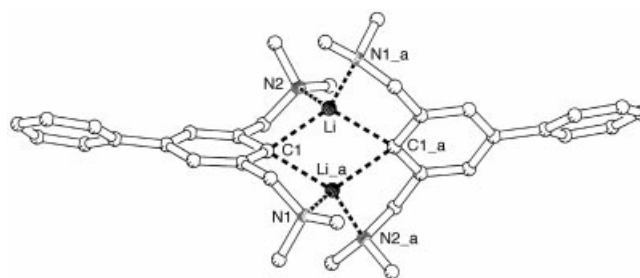
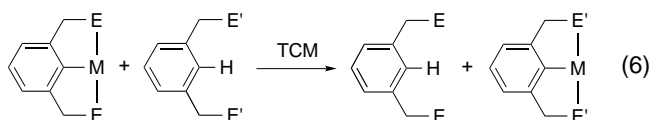


Abbildung 2. Molekülstruktur von dimerem $[\text{Li}(4\text{-Ph-NCN})]_2$ als repräsentatives Beispiel für $[\text{Li}(\text{NCN})]$ -Strukturen.^[35a,e]

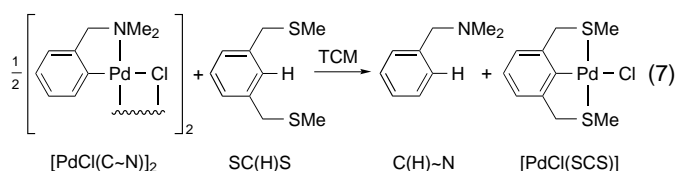
metallierung dieser Aryllithiumspezies ist einfach und wurde zur Synthese von Iridium-, Nickel-, Palladium-, Platin- und Rutheniumkomplexen verwendet.^[36] Sie ist im Augenblick die einzige Methode, um NCN-Pinzetten-Liganden mit Aminogruppen an Ruthenium zu koordinieren.

2.4. Transcyclometallierung

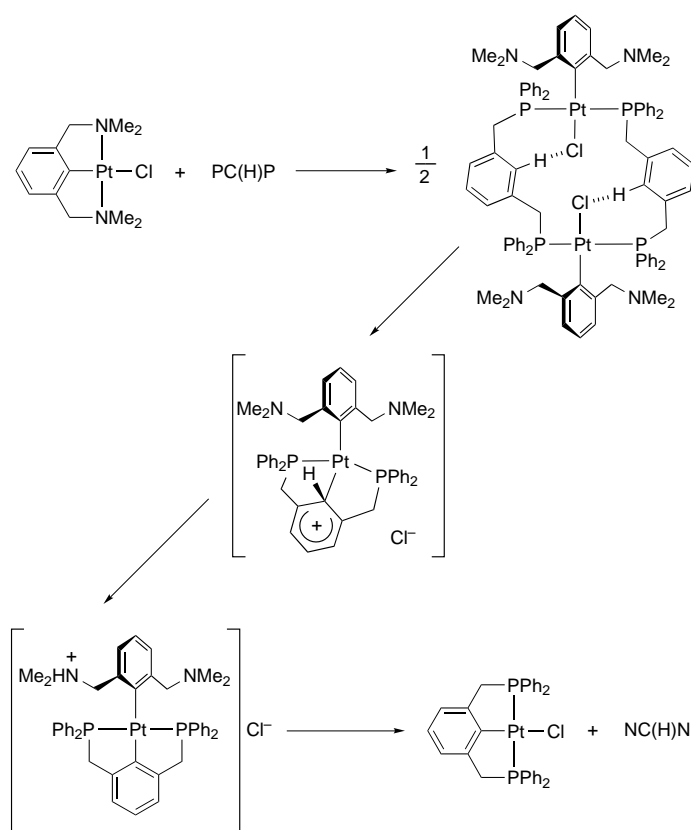
Kürzlich wurde die Transcyclometallierung (TCM) als neue Methode zur Synthese von cyclometallierten Pinzetten-Verbindungen beschrieben [Gl. (6)].^[37] Der Begriff wurde aus der Organischen Chemie abgeleitet und ist analog zum Ausdruck Umesterung (engl. transesterification).^[38] Letzterer beschreibt den Ersatz einer Estereinheit durch eine andere,



ohne dass es zur Bildung von stabilen Spaltungs- oder Zwischenprodukten (z. B. einer Säure) kommt. Entsprechend beschreibt Transcyclometallierung den Ersatz eines cyclometallierten Liganden durch einen anderen ohne Bildung von signifikanten oder detektierbaren Mengen rein anorganischer Verbindungen (dissoziierter Metallsalze). TCM-Reaktionen wurden anfänglich nur mit zweizählig koordinierenden Liganden untersucht;^[39] anschließend wurde das Konzept aber auf dreizählig koordinierende Pinzetten-Liganden ausgedehnt. Zunächst wurde die Reaktion der Pinzetten-Liganden-Vorstufe SC(H)S mit einem halben Äquivalent des biscyclometallierten Dimers $[\text{PdCl}(\text{C} \sim \text{N})]_2$ (in dem $\text{C} \sim \text{N}$ für den $\eta^2\text{-C,N}$ -zweizählig koordinierenden Liganden $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_6\text{H}_4]^-$ steht) zum biscyclometallierten Palladiumkomplex $[\text{PdCl}(\text{SCS})]$ und zu einem Äquivalent des protonierten Liganden $\text{C(H)} \sim \text{N}$ [Gl. (7)] untersucht.^[39] Die



Ausbeute war hierbei deutlich besser ($> 90\%$) als bei der direkten Cyclometallierung ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$, $< 10\%$). Vor kurzem konnten auch die doppelt cyclometallierten Komplexe $[\text{PtCl}(\text{NCN})]$ und $[\text{RuCl}(\text{NCN})(\text{PPh}_3)]$ erfolgreich als Ausgangsverbindungen für TCM-Reaktionen eingesetzt werden.^[37] Die Triebkraft in diesen Reaktionen ist höchstwahrscheinlich die höhere M-E-Bindungsstärke für $\text{E} = \text{PPh}_2$ (oder SMe) im Vergleich zu $\text{E} = \text{NMe}_2$.^[40] Demnach sind Komplexe mit NCN-Pinzetten-Liganden als Ausgangsverbindungen für TCM-Reaktionen besonders geeignet. Für Platin ist diese Methode detailliert untersucht worden, wobei mehrere Intermediate isoliert und charakterisiert wurden.^[37b] Ausgehend von diesen Resultaten wurde folgender Mechanismus für die Transcyclometallierung vorgeschlagen (Schema 4): C-H-Aktivierung von PC(H)P über eine $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-H} \cdots \text{Cl-Pt}$ -Wasserstoffbrückenbindung und die Bildung eines selbstorganisierten Dimers, Umlagerung in ein Areniumion, säureunterstützte Dissoziation des NCN-Liganden durch eine M-C_{Aryl} -Bindungsspaltung. Allerdings ergeben sich aus ersten Studien in der analogen Rutheniumchemie Hinweise auf einen anderen Mechanismus.^[41] Es ist daher wahrscheinlich, dass je nach Liganden und Metallzentren verschiedene Mechanismen existieren. So ermöglichte die TCM-Reaktion die Metallierung von polyfunktionellen Wagenrad-Liganden (vgl. Abschnitt 5.3), die mit keiner der drei anderen bisher beschriebenen Methoden cyclometalliert werden konnten.^[42] Dies zeigt, dass die TCM-Reaktion eine andersartige und unter bestimmten Umständen überlegene Methode zur Metallinsertion ist.



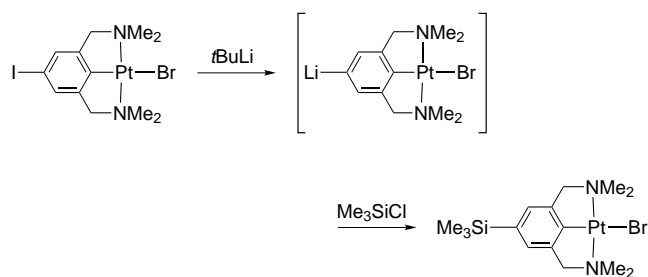
Schema 4. Vorgeschlagener Reaktionspfad für die Bildung eines PCP-Platin-Komplexes durch Transcyclometallierung.

3. Neue Materialeigenschaften

3.1. Stabilität – der Schlüssel zu neuen Materialien

Wegen der starren dreizähligigen Koordination durch die Pinzetten-Liganden haben deren Metallkomplexe eine sehr stabile M-C- σ -Bindung. Dies wird durch die Fortschritte, die bei der Funktionalisierung des Arenrings ($\text{R}^1 \neq \text{H}$) der Pinzetten-Liganden erreicht wurden, besonders deutlich. Klassisch wird der Ligand vor der Metallinsertion modifiziert,^[24] jedoch konnte kürzlich für NCN-Liganden gezeigt werden, dass die Funktionalisierung der 4-Position selbst am platinieren Komplex möglich ist.^[43] Die verwandten Palladiumkomplexe sind empfindlicher, tolerieren aber ebenfalls eine große Vielfalt an Funktionalisierungen. So wurde gezeigt, dass Veresterungen und Veretherungen einer Hydroxygruppe ($\text{R}^1 = \text{OH}$)^[44] oder die Amidierung einer entfernten Säurefunktionalität ($\text{R}^1 = \text{Linker mit einer COOH-Endgruppe}$)^[45] den metallorganischen Teil des Komplexes nicht beeinflussen. Interessant ist, dass der Platinkomplex $[\text{PtBr}(\text{I-NCN})]$ ohne detektierbare Zersetzung selektiv durch Lithium-Iod-Austausch an der Arylposition lithiiert werden konnte; der entstandene Heterodimetallkomplex wurde mit Me_3SiCl als Modellsubstrat für eine reaktive Silylchlorid-Peripherie von Carbosilan-Dendrimeren abgefangen (Schema 5).^[29c]

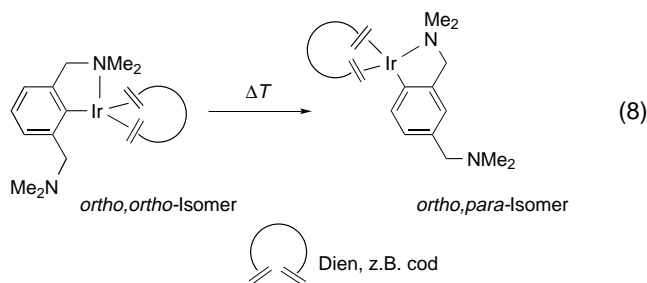
Der Erfolg dieser Reaktionen lässt auf eine starre Stickstoffkoordination am Metallzentrum schließen, die die M-C- σ -Bindung effektiv vor einer Spaltung schützt. Diese



Schema 5. Die Lithiierung von NCN-Platin-Komplexen ohne Bruch der Organoplatinbindung demonstriert die hohe Stabilität der Pt-C-Bindung.

$[M(NCN)]^+$ -Einheiten ($M = Pt, Pd$) können daher als metallorganisches Synthion für die organische Synthese angesehen werden. Stark nucleophile Basen (z.B. NaOMe, *n*BuLi) sind mit diesem Synthion jedoch nicht kompatibel, da sie die M-C-Bindungsspaltung und die Bildung von Zersetzungsprodukten (wahrscheinlich durch H-Eliminierung) fördern. Diese Limitierungen können allerdings durch die Verwendung von Schutzgruppen, ein ursprünglich für die organische Synthese entwickeltes Konzept, umgangen werden. Das Halogenid X in $[PtX(NCN)]$ kann z.B. quantitativ durch ein Acetylid-Ion ($X' = C \equiv CR$) ersetzt werden.^[46] Das Entfernen der Schutzgruppe und die Rückbildung des Halogenidkomplexes $[PtX(NCN)]$ wurden durch die Zugabe von molekularem Iod, einem CuX_2 -Salz oder Ammoniumhalogeniden R_4NX ($X = Cl, Br, I$) erreicht. Diese Resultate illustrieren die hohe Stabilität der *trans*-C-M-X-Anordnung in diesen Komplexen, die auch für andere Anwendungen eine Rolle spielt (vgl. Abschnitte 3.3 und 4.1). Weitere Belege für diese bemerkenswerte Stabilität lieferten detaillierte Kinetikstudien zum Austausch von X an $[PtX(NCN)]$ -Komplexen und an den verwandten *cis*- $[PtX(CNN)]$ -Spezies ($X = \text{Halogenid}$, Lösungsmittelmolekül; CNN = Pinzetten-Ligand mit *cis*-koordinierenden Stickstoffatomen).^[47]

Im Gegensatz zu den robusten Palladium- und Platinkomplexen sind die verwandten Iridiumkomplexe $[Ir(NCN)(dien)]$ (*dien* = cod, Norbornadien) konfigurativer nicht stabil. Es wurde eine thermische Isomerisierung beobachtet, bei der das Metall durch schrittweise intramolekulare C-H-Bindungsspaltung und -bildung von der *ortho,ortho*- zur *ortho,para*-Position des Arenrings wandert [Gl. (8)].^[36b] Isotopenmarkie-



rungsexperimente offenbarten, dass dieser Prozess intramolekular und wahrscheinlich ohne Unterstützung durch das Lösungsmittel verläuft. Eine ähnliche Umlagerung trat bei den analogen Rutheniumkomplexen $[RuX(NCN)(dien)]$ und

$[Ru(C_5H_5)(NCN)(PPh_3)]$ auf.^[48] Das dynamische Verhalten der Me_2NCH_2 -Donorgruppen in verwandten Rhodium(I)-Komplexen^[49] spricht dafür, dass die Stickstoffkoordination in diesen Komplexen weniger starr ist als in den entsprechenden Platin- und Palladiumkomplexen. Weiterhin zeigt es, dass die freien Me_2NCH_2 -Gruppen *ortho*-Substituenten mit erheblichem sterischem Anspruch sind, weshalb die Umwandlung von der *ortho,ortho*- in die *ortho,para*-Anordnung in den Komplexen $[Ir(NCN)(dien)]$ irreversibel ist [Gl. (8)].

Ein Merkmal, das allen Pinzetten-Komplexen gemeinsam ist, ist die hohe Elektronendichte am Metallzentrum, die dem Metall Lewis-Base-Eigenschaften verleiht.^[50] Der ausgeprägte nucleophile Charakter ist eine direkte Konsequenz des monoanionischen *E,C,E*-Donormotivs des Pinzetten-Liganden, besonders von NCN-Liganden mit harten, elektronenschiebenden Aminstickstoffatomen, die ans Metallzentrum *trans* koordiniert sind. Darüber hinaus zwingt die starre dreizählige Koordination den anionischen Arenring in eine Lage, die fast coplanar mit der d^8 -Metallkoordinationsebene ist. Dies ermöglicht eine ungewöhnliche Überlappung des (gefüllten) d_{xz} -Orbitals am Metall und der antbindenden π^* -Aren-Orbitale.^[51] Diese Situation unterscheidet sich grundlegend von der in den klassischen Vaska-Verbindungen.^[50c] Für die Platin(II)- und Palladium(II)-Spezies, $[PtX(NCN)]$ bzw. $[PdX(SCS)]$, mit einem gefüllten d_z -Orbital als HOMO ist nucleophiles Verhalten gut dokumentiert (z.B. aus UV-photoelektronenspektroskopischen Daten).^[52] Beide koordinieren als Lewis-Basen AgX oder HgX_2 . Eine Bestätigung für eine direkte Metall-Metall-Donorbindung in den Addukten war durch eine Röntgenstrukturanalyse erhältlich (für eine Platin-Quecksilber-Bindung siehe Abbildung 3)^[53] und für Platin-Silber-Wechselwirkungen auch mithilfe einer frühen Serie von ^{107}Ag - und ^{109}Ag -NMR-spektroskopischen Messungen.^[54]

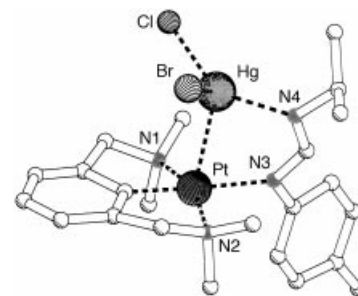
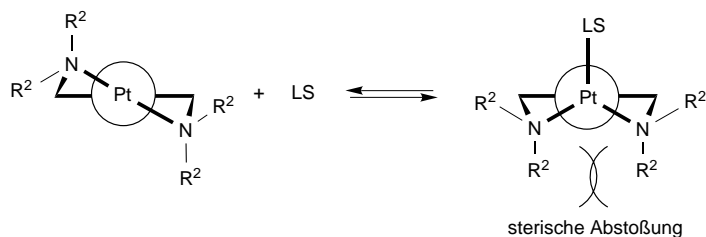


Abbildung 3. Molekülstruktur eines Heterodimetall-Pinzetten-Komplexes mit einer direkten Platin-Quecksilber-Bindung.^[53a]

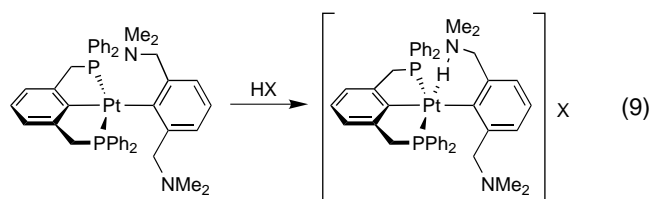
Ein weiteres Beispiel für eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung wurde zwischen SO_2 und Platin(II)- sowie Nickel(II)-Komplexen mit NCN-Pinzetten-Liganden gefunden (bemerkenswerterweise allerdings nicht bei Palladium), wobei es zur reversiblen Bildung von pentakoordinierten Addukten kommt.^[55] In NCN-Pinzetten-Komplexen hängt der Lewis-Basen-Charakter stark von den funktionellen Gruppen an den Donoratomen ab. Der erhöhte sterische Anspruch von $E = NMe_2$ gegenüber $E = NEt_2$ ist ausreichend, um eine effektive Abschirmung der z -Achse des Metalls zu erreichen

und so die Bildung dieser Lewis-Säure-Base-Komplexe zu verhindern, obwohl NEt_2 basischer als NMe_2 ist (Schema 6).^[30b, 56]



Schema 6. Große Substituenten an den Heteroatomen von Pinza-Liganden verhindern die Bindung von Lewis-Säuren (LS) durch das nucleophile Metallzentrum, da in einem hypothetischen Lewis-Säure-Base-Addukt die sterischen Wechselwirkungen stark abstoßend sind.

Ein weiterer Beweis für die Lewis-Basizität von Platinzentren in Pinza-Komplexen ist ihre Fähigkeit, ein Proton über eine $\text{Pt} \cdots \text{H}^+$ -Wechselwirkung zu binden.^[57] Komplexe, die $\eta^3\text{-P,C,P}$ -koordinierende PCP-Pinza-Liganden und einen $\eta^1\text{-C}$ -koordinierten NCN-Pinza-Liganden enthalten, haben eine Koordinationstasche für eine reversible zweizählige Protonenfixierung über das freie Elektronenpaar eines nichtkoordinierenden Stickstoffdonors und das nucleophile Platinzentrum [Gl. (9)].^[37b] Messungen an den pro-



tonierten Analoga im Festkörper und in Lösung deuten auf ein $\eta^2\text{-Pt,N}$ -chelatisiertes Proton anstatt einer $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-H}$ -Hydridspezies hin ($\delta_{\text{H}} = 11.8$, $J_{\text{Pt,H}}$ nicht beobachtet, $\text{Pt} \cdots \text{H}$ 2.82 Å; Abbildung 4).^[37b] Untersuchungen an PCP- oder NCN-Platin-Komplexen, die *N*-Acetyl-8-aminochinolin an der vierten

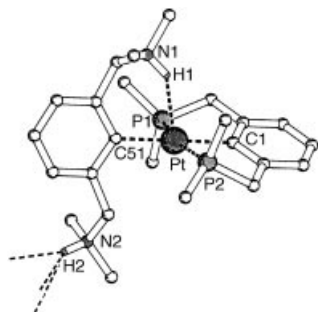
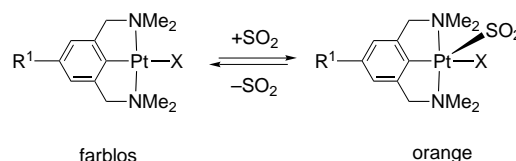


Abbildung 4. Molekülstruktur der protonierten Form eines metallorganischen Protonenschwamms, der durch ein Platin(II)-Zentrum charakterisiert ist, das an einen $\eta^3\text{-P,C,P}$ -koordinierenden PCP-Liganden und an einen $\eta^1\text{-C}$ -koordinierenden NCN-Liganden gebunden ist. Das Wasserstoffatom ist durch eine Pt,N -zweizählige Chelatisierung fixiert.^[37b]

Koordinationsstelle enthalten, d.h. ein Pyridinderivat mit Aminosubstituent als potentiellm Protonenrezeptor, bestätigten die Art der Bindung. In Gegenwart einer Säure wurde durch umfangreiche NMR-spektroskopische Studien ($\delta_{\text{H}} = 13.02$, $J_{\text{Pt,H}} = 55$ Hz für das NCN-Derivat) eine Protonenchelatisierung über eine $\eta^2\text{-Pt,N}$ -zweizählige Bindung identifiziert.^[58] Diese Komplexe sind somit seltene Beispiele für metallorganische Protonenschwämme.^[59]

3.2. Gas-Sensoren

Setzt man quadratisch-planare NCN-Platin- oder NCN-Nickel-Komplexe einer SO_2 -Atmosphäre aus, so führt dies zur sofortigen reversiblen Bildung des pentakoordinierten Addukts $[\text{MX}(\text{NCN})(\text{SO}_2)]$ (Schema 7).^[54, 60] Diese Reaktion



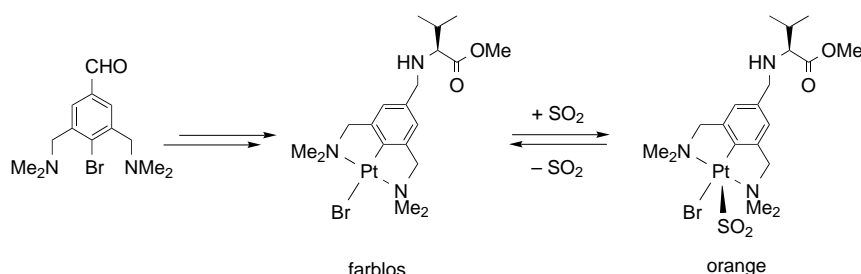
Schema 7. Die reversible Bindung von SO_2 an NCN-Platin-Komplexe unter Bildung eines pentakoordinierten Addukts.

findet sowohl im Festkörper als auch in Lösung statt und ist für die Platinkomplexe vollständig reversibel, während sich die analogen Nickelkomplexe teilweise zersetzen, wahrscheinlich wegen der geringen Stabilität des pentakoordinierten Nickeladdukts. Durch die Bindung von SO_2 werden die ursprünglich farblosen Platinkomplexe orange, was diagnostisch für das Vorhandensein (oder die Abwesenheit) dieses Gases ist. Diese Eigenschaft legt es nahe, die $[\text{Pt}(\text{NCN})]$ -Einheit als aktives Zentrum für die Konstruktion neuartiger Sensormaterialien zur SO_2 -Detektion zu verwenden. Titrationsmessungen haben gezeigt, dass SO_2 -Konzentrationen im ppm-Bereich qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden können.^[60b] Die Detektionsschwelle ist stark von sterischen Veränderungen am Pinza-Liganden abhängig. So verringert eine Erhöhung des sterischen Anspruchs an den Stickstoffdonoren (Übergang von $\text{E} = \text{NMe}_2$ zu $\text{E} = \text{NMeEt}$) die Wirkung des Sensors deutlich (vgl. Abschnitt 3.1), und eine weitere Erhöhung ($\text{E} = \text{NEt}_2$) führt zu einer vollständigen Desaktivierung des Sensors. Befunde aus Festkörper-(Röntgenstrukturanalyse) und Lösungsstudien (NMR-Spektroskopie) liefern als Erklärung für dieses Verhalten die effektive Abschirmung des d_{z^2} -Orbitals am Metallzentrum, das die wichtigsten Wechselwirkungen mit den SO_2 -Grenzorbitalen eingeht.^[61]

Wichtig ist die Tatsache, dass die molekulare Erkennung zwischen den Platinzentren und SO_2 sehr selektiv ist und nicht durch andere Atmosphärgase (einschließlich CO und HCl) oder durch Feuchtigkeit (H_2O) gestört wird. Die reversible Bindung von SO_2 ist bei Raumtemperatur ein extrem schneller Prozess, und es konnten Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von Nanosekunden ($k = 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) ermittelt werden.^[62] Detaillierte Kinetikstudien mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie und Ab-initio-

Rechnungen ergaben, dass das SO_2 direkt an das Metallzentrum gebunden wird und dass das metallgebundene Halogenid die Reaktion nur wenig beeinflusst.

Die hohe Stabilität von Platinkomplexen mit NCN-Pinzetten-Liganden gepaart mit der spezifischen NMR-Aktivität des ^{195}Pt -Kerns ($I = 1/2$)^[63] lässt es möglich scheinen, diese $[\text{Pt}(\text{NCN})]$ -Einheiten an Enzyme zu koppeln, um sie als Marker in biochemischen und medizinischen Anwendungen zu verwenden. Sie sind beispielsweise inert in Gegenwart von Basen oder starken Säuren (wie 2N HCl , 60°C), Bedingungen, unter denen Proteine normalerweise rasch denaturiert werden. Eine Resistenz der Pt-C-Bindung der metallorganischen Marker unter physiologischen Bedingungen ist für solche Anwendungen essentiell, da bei In-vivo-Anwendungen eine Abgabe von Schwermetallen unter allen Umständen vermieden werden muss. Aus diesem Grund wurden Organoplatin-Einheiten kovalent am N-Terminus von Aminosäuren verankert (Schema 8).^[64] Diese Peptidmimetika liefern in der



Schema 8. Durch kovalente Funktionalisierung des N-Terminus einer α -Aminosäure mit einer diagnostischen NCN-Platin-Einheit werden Biosensoren und Marker erhalten.

Tat ein diagnostisches NMR-Signal, dessen chemische Verschiebung stark von der chemischen Umgebung des Biomarkers abhängt. Daher bieten diese Biomarker eine Möglichkeit zur Lokalisierung der markierten Sequenz in einem komplexen System. Zusätzlich haben diese Komplexe auch noch attraktive Biosensor-Eigenschaften, da sie reversibel SO_2 binden, was z. B. an einer charakteristischen Tieffeldverschiebung des ^{195}Pt -NMR-Signals ($\Delta\delta_{\text{Pt}} = 1200$ ppm gegenüber dem Komplex in SO_2 -freier Umgebung) deutlich wird.

3.3. Selbstorganisierte Systeme

Palladium- und Platin-Pinzetten-Komplexe eignen sich wegen ihrer außergewöhnlichen Stabilität als neue Bausteine in den Materialwissenschaften. In derartigen quadratisch-planaren d^8 -Komplexen ist nur noch eine Koordinationsstelle *trans* zur M-C- σ -Bindung offen, die durch eine Reihe neutraler oder ionischer Liganden besetzt werden kann. Interessante Möglichkeiten ergeben sich aus der Funktionalisierung der Pinzetten-Liganden vor der Metallierung (z. B. durch Arenring-Substitution, $\text{R}^1 \neq \text{H}$). So liefert die Einführung einer koordinierenden Nitrilfunktion in das Arensystem eines SCS-Liganden ($\text{R}^1 = \text{Linker mit einer } \text{CH}_2\text{CN-Endgruppe}$) einen difunktionellen Liganden, der sowohl dreizählig über die ECE-Gruppe als auch schwach einzählig über die Nitrilfunktion an ein Metallzentrum binden kann. Auf der Grund-

lage dieser Ideen wurden ein Dimetall-($\text{Pd}_2\text{-CN}$)-Synthon und ein Trimetall- Pd_3 -Komplex synthetisiert, die als AB_2 -Baustein bzw. Kerneinheit für die Synthese nichtkovalenter Metallo-dendrimere genutzt werden können (Schema 9).^[65] Eine divergente Synthese (wiederholte Halogenid-Abstraktion am Kern-Molekül und nachfolgende Zugabe einer AB_2 -Verzweigung) ergab dendritische Strukturen bis zur fünften Generation. Der Wechsel von SCS- zu PCP-Pinzetten-Liganden erleichterte das Einbringen verschiedener Metalle und führte zur Konstruktion von Homo- ($\text{M} = \text{Pd}$) und Heterometall-Metallo-dendrimern ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$).^[66]

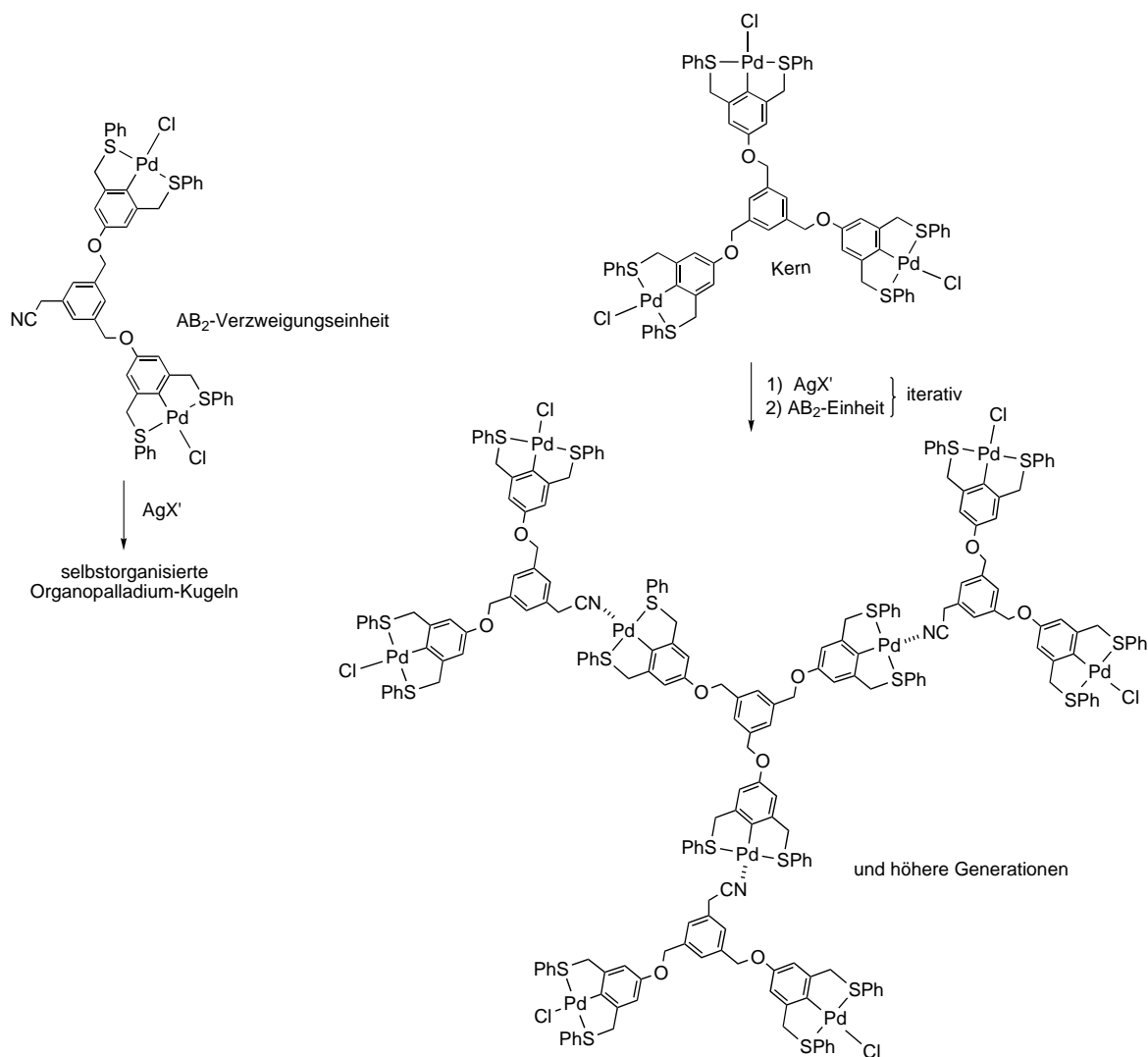
Eine entsprechende konvergente Dendrimersynthese dagegen ist schwierig, weil der fokale Punkt der Dendrone und der zugefügte Verzweigungspunkt ähnlich stark koordiniert werden. Dendrimere der zweiten Generation sind dennoch konvergent hergestellt worden, indem die fokale Koordinationsstelle von einem Nitril- in ein Pyridinderivat verändert wurde.^[67] Aus dem AB_2 -Baustein allein wurden durch Halo-

genid-Abstraktion und nachfolgende Entfernung eines koordinierenden Lösungsmittelmoleküls große Selbstorganisierte in Form von Organopalladiumkugeln generiert (Schema 9).^[68] Lichtstreuetechniken und Mikroskopie (TEM, AFM) zeigten, dass es sich um selbstorganisierte Partikel im Submikrometer-Bereich handelt (geschätzter Durchmesser rund 200 nm). Es wird angenommen, dass den nichtkoordinierenden Anionen eine Hauptrolle bei der maximalen Oberflächenbelegung zukommt, die den Endpunkt der Selbstorganisation und damit auch die Partikel-

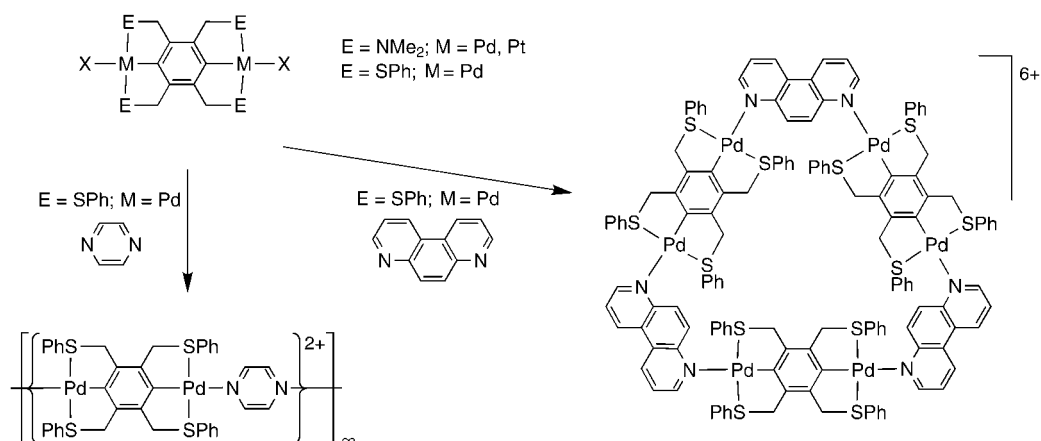
größe bestimmt. Darüber hinaus scheinen verzweigte Bausteine essentiell für die kugelartige Selbstorganisation zu sein. Betont sei, dass die nichtkovalenten (koordinativen) Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen reversibel und in hohem Grade von der Gegenwart kleiner koordinierender Moleküle (z. B. H_2O , Cl^-) abhängig sind, die die selbstorganisierte Struktur innerhalb von Minuten abbauen können.

Eine ähnliche Koordinationschemie wurde zur Konstruktion einer supramolekularen Anordnung aus Dimetallsynthons angewendet (Schema 10).^[69] Abhängig vom Pyridinderivat an der vierten Koordinationsstelle (Pyrazin oder 4,4'-Bipyridin)^[70] werden entweder lineare polymere Strukturen oder Makrocyclen erhalten. Letztere resultieren aus einer [3+3]-Selbstorganisation des Dimetallbausteins und von 4,7-Phenanthrolin.^[71]

Auf supramolekularer Ebene handelt es sich bei dieser Selbstorganisation um Wirt-Gast-Wechselwirkungen, wobei die $[\text{Pd}(\text{SCS})]$ -Einheit als Wirt (Rezeptor) für Nitril- und Pyridin-Gastmoleküle fungiert. Loeb und Mitarbeiter haben das Wirtssystem verfeinert, um selektivere Bindungsstellen für spezifische Gastmoleküle zu entwickeln.^[72] Sie funktionalisierten die Schwefeldonoren mit verbrückenden Polyether- oder Calixaren-Substituenten als Rezeptoren für sekundäre Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Das führt dazu, dass die $\text{Pd} \cdots \text{N}$ -Koordination durch sekundäre Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gast-Protonen und Sauerstoffatomen der Kronenether oder durch π -Stapel-Wechselwirkungen mit



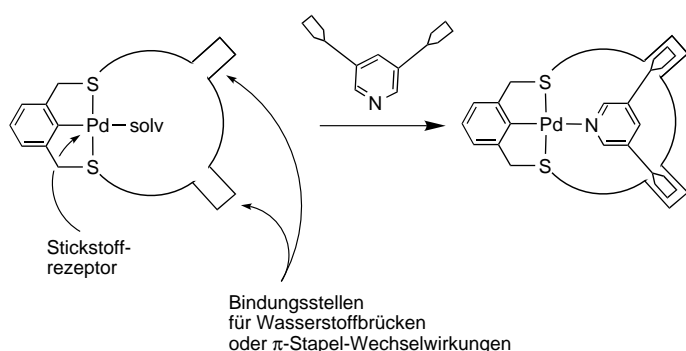
Schema 9. Palladiumkomplexe mit funktionalisierten SCS-Pinzetten-Liganden ordnen sich durch Selbstorganisation zu „multimetallischen“ Kugeln (links) und diskreten supramolularen Strukturen (rechts) an.



Schema 10. Pyridinderivate steuern die Selbstorganisation von SCS-Dipalladium-Bausteinen zu unendlichen Ketten und Cyclen mit sechs Metallzentren.

Calixarenen unterstützt wird (Schema 11). Über die Ringgröße und die Sauerstoff-Verteilung im Dithia-Makrocyclus ließ sich die Bindungstasche dieser Metallrezeptoren optimieren. Eine Reihe von Wirt-Gast-Komplexen wurde mit

Aminen, Iminen und Wasser hergestellt. In den meisten Fällen sind im Festkörper sekundäre Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen worden. Konkurrenzexperimente haben allerdings gezeigt, dass die Selektivität in diesen Reak-



Schema 11. Schematische Repräsentation von Palladiumkomplexen mit SCS-Pinzetten-Liganden, die eine zweite Erkennungseinheit für die Substrat-Diskriminierung enthalten.

tionen im Allgemeinen klein ist. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden mit Purinbasen erhalten. Bei richtiger Wahl von Lösungsmittel und makrocyclischem Ligandensystem wird Cytosin gegenüber Thymin deutlich bevorzugt komplexiert.^[73] Die Anwendung zweier aufeinanderfolgender Extraktionsschritte ermöglichte auch die Unterscheidung von Guanin und Adenin und somit die spezifische Erkennung aller DNA-Nucleobasen.

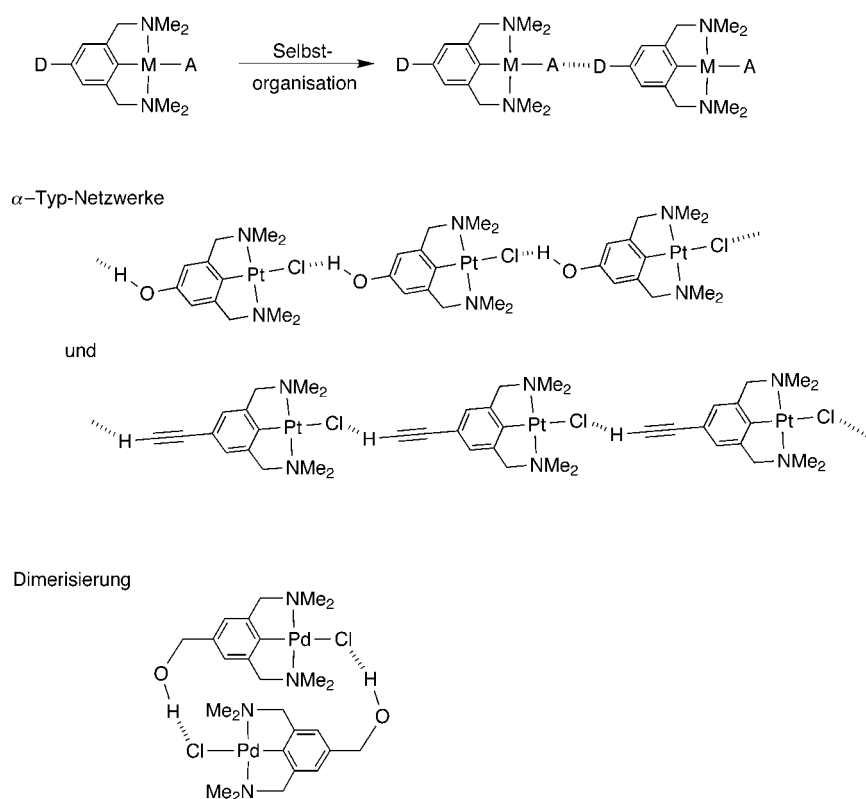
Ähnliche makrocyclische NCN-Liganden ohne zusätzliche Erkennungsstellen sind mit Rhodium, Palladium und Platin metalliert worden.^[74] Detaillierte NMR- und röntgenstrukturanalytische Studien ergaben eine hohe Flexibilität der Makrocyclen und eine starke Abschirmung der *trans* zur Metall-Kohlenstoff-Bindung liegenden Koordinationsstelle.^[74b,c]

Ein weiteres supramolekulares Synthon, dass sich als geeignet für Kristall-Engineering herausgestellt hat, entstand durch das Einbringen dirigierender Wasserstoffbrücken-Donor- (D) und -Acceptor-Stellen (A) am Metall-Pinzetten-Komplex. So wurden Hydroxy- oder Ethinylsubstituenten an der Areneinheit des NCN-Pinzetten-Liganden ($D = OH$, $C \equiv CH$, CH_2OH , Schema 12) als Wasserstoffdonor und Platin-gebundene Chloridionen als Wasserstoffacceptor eingeführt.^[75] Eine solche Funktionalisierung induziert die Selbstorganisation dieser Bausteine durch $O-H \cdots Cl-M$ - oder $C \equiv C-H \cdots Cl-M$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($M = Pd$, Pt). Die dabei resultierende Architektur ist stark von der Flexibilität der Wasserstoffbrücken-Donoren und -Acceptoren abhängig. So förderte der CH_2OH -Donor die Bildung diskreter Dimere, während Hydroxy- oder Acetylen-Donoren unendliche α -Typ-Netzwerke zur Folge hatten (Schema 12). Wie mithilfe der IR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, sind diese Netzwerke sowohl im Festkörper als auch in Lösung vorhanden.^[75a] Die Zugabe von gasförmigem SO_2 zum Hydro-

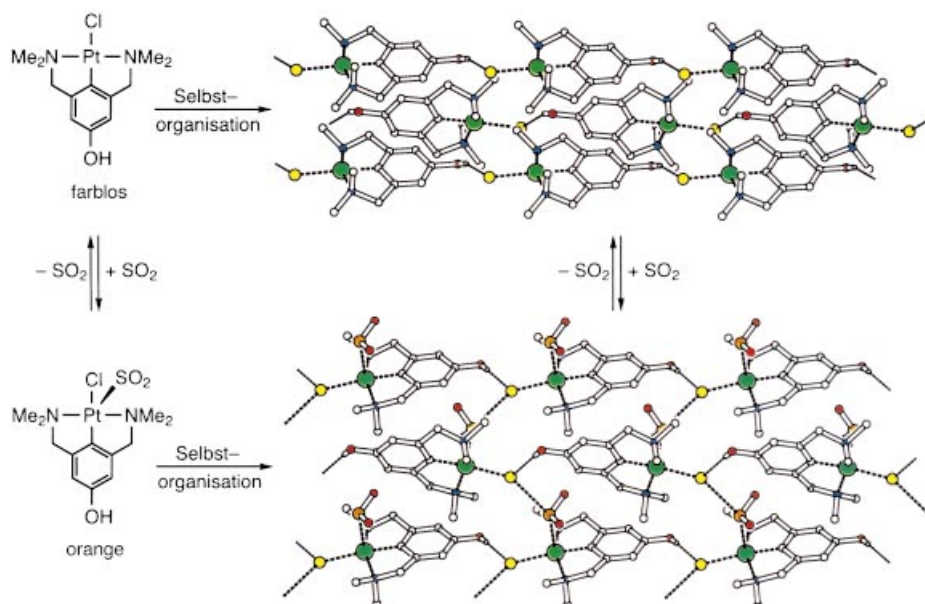
xykomplex führte zur Bildung der entsprechenden Addukte. Im Festkörper sind die $O-H \cdots Cl-Pt$ -Wasserstoffbrückenbindungen auch noch in den Addukten vorhanden. Dazu kommen orthogonale $Pt-SO_2 \cdots Cl$ -Wechselwirkungen zwischen den Ketten.^[60a] Damit bewirkt die Zugabe von SO_2 eine Vernetzung der selbstorganisierten Wasserstoffbrücken-gebundenen Ketten und führt somit zu β -Typ-Netzwerken (Schema 13).

3.4. Schalter

Da gasförmiges SO_2 an die Platinkomplexe $[PtX(R^1-NCN)]$ sowohl in Lösung als auch im festen Zustand bindet, wurde die Gasfixierung an kristallinem Material weiter untersucht. Setzt man kristallines Material einer SO_2 -Atmosphäre aus, so führt dies zu einer Adduktbildung ohne Zerstörung der Kristallinität ($R^1 = H$, OH).^[76] Entfernt man die SO_2 -Atmosphäre, beobachtet man den umgekehrten Prozess, und der kristalline Ausgangsstoff wird quantitativ wiedergewonnen. Spektroskopische Studien (IR) und Röntgenstrukturanalyse ergaben eindeutig, dass sich die Struktur des kristallinen Materials bei SO_2 -Zugabe deutlich verändert. Darüber hinaus geht die Gasbindung und -abgabe mit einer Vergrößerung bzw. Schrumpfung der Elementarzelle um mehr als 15% einher, ohne dass dies die Kristallinität des Materials merklich beeinflusst. Die Erhaltung des supramolekularen Wasserstoffbrücken-Netzwerks während der kristallinen Umwandlungen, obwohl für die Umwandlung nicht



Schema 12. Eine geeignete Ligandenfunktionalisierung mit Donoren (D) und Acceptoren (A) unterstützt die Selbstorganisation von Palladium- und Platinkomplexen über $M-Cl \cdots H$ -Wasserstoffbrückenbindungen.



Schema 13. Ein durch SO_2 ausgelöster Schalter, der in der kristallinen Phase funktioniert.

essentiell, deutet auf interessante Anwendungen für das Kristall-Engineering hin.^[77] Die Bindung und Abgabe von SO_2 erfolgt auch bei den am Arenring unsubstituierten kristallinen Komplexen $[\text{PtX}(\text{NCN})]$ ($\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter vollständiger Erhaltung der Kristallinität. Damit können diese Materialien als Gas-gesteuerte kristalline Schalter bezeichnet werden, die auf einer Selbstorganisation von einzelnen $[\text{PtX}(\text{R}^1\text{-NCN})]$ -Bausteinen im Festkörper beruhen. Die Farben und die charakteristischen IR-Absorptionsbanden dienen als diagnostische Signale, um die „An“- und „Aus“-Stellung des Schalters anzuzeigen. Die Entwicklung solcher Schalter ist eine einmalige Kombination von Kristall-Engineering mit den Sensor-Eigenschaften der Platinkomplexe $[\text{PtX}(\text{R}^1\text{-NCN})]$. Derartige auf umweltrelevante Gase reagierende Schalter wurden für (opto-)elektronische Anwendungen vorgeschlagen.

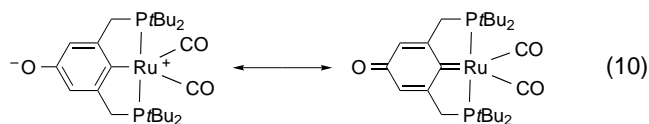
Ein weiterer Typ von molekularen Schaltern beruht auf der Redoxaktivität von Rutheniumzentren, die durch NCN-Pinzetten-Dimere komplexiert sind ($\text{R}^1 = \text{NCN}$; Schema 14). Derartige Zweikernkomplexe konnten durch die CuCl_2 -vermittelte $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Aryl}}$ -Verknüpfung von Komplexen aus Ruthenium, Terpyridin und einem Pinzetten-Liganden hergestellt werden.^[78] Diese Ru_2 -Komplexe ändern ihre Farbe und Konformation in Abhängigkeit vom Oxidationszustand der Metallzentren (Schema 14).^[78b] So liegen in einer reduzierenden Umgebung die Rutheniumzentren im blauen $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ -Oxidationszustand vor, und die Arenringe der beiden Pinzetten-Liganden sind um mehr als 20° geneigt. Im grünen $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Oxidationszustand sind die Arenringe dagegen coplanar

und erlauben so eine Konjugation zwischen den Metallzentren über die π -Elektronen. Dies wird durch eine gemischtvalente $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Resonanzstruktur mit einer C-C-Doppelbindung zwischen den beiden Arenringen, die die Coplanarität der Arenringe betont, veranschaulicht (Schema 14). Bei langsamer Reduktion konnte in Lösung ein $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplex nachgewiesen werden (Cyclovoltammetrie). Dies zeigt, dass Oxidation und Reduktion schrittweise Prozesse und die Rutheniumzentren nicht unabhängig voneinander sind.

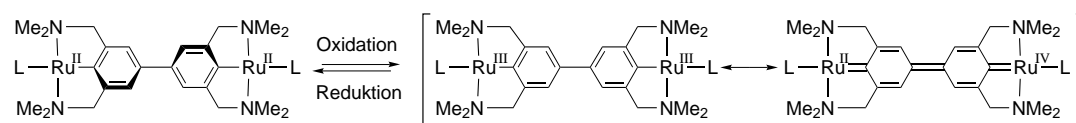
Letzterem Aspekt widmeten sich Sauvage und Mitarbeiter.^[23, 79] Sie verwendeten dazu Diruthenium- und Diosmiumkomplexe von dimeren NCN-Liganden mit Pyridindonoren, $[\text{M}_2(\text{NCN-NCN})(\text{terpy})_2]^{n+}$ [vgl. Gl. (3)], in denen die Biphe-

nyl-verbrückten Metallzentren in der Lage waren, miteinander zu „kommunizieren“. Die Stabilisierung der gemischtvalenten $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ -Komplexe äußert sich in sehr großen molekularen Extinktionskoeffizienten, was auf starke Metall-Metall-Wechselwirkungen hinweist. Derartige Dimetallsysteme, in denen die Metall-Metall-Kommunikation durch eine oxidierende oder reduzierende Umgebung ein- und ausgeschaltet werden kann, haben ein großes Anwendungspotential in der molekularen Elektronik, z. B. als redoxempfindliche Gates in leitenden molekularen Drähten.

Kürzlich ist ein Lösungsmittel-gesteuerter molekularer Schalter auf der Basis einkerniger PCP-Ruthenium-Komplexe entwickelt worden.^[80] Essentiell für die erstaunlichen Eigenschaften dieser Komplexe ist die Vorfunktionalisierung der Areneinheit des PCP-Liganden mit einer sauren Hydroxygruppe. Die Abstraktion des phenolischen Protons durch eine geeignete Base ergibt einen Ruthenium(II)-Komplex, für den zwei Resonanzstrukturen formuliert werden können [Gl. (10)]. Eine Analyse mittels UV/Vis- und Multikern-



NMR-Spektroskopie ergab, dass das Lösungsmittel einen starken Einfluss darauf hat, welche Resonanzstruktur dominiert. In polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Aceton ist



Schema 14. Redoxaktiver molekularer Schalter, der reversibel seine Farbe und Konformation ändert. $\text{L} = \text{terpy}$.

der Komplex gelb und lässt sich als zwitterionische Spezies formulieren, während er in weniger polaren Lösungsmitteln (z.B. THF, Benzol) rot ist und als Metallachinon mit einer Ruthenium-Carben-Einheit angesehen werden muss.

4. Langsame und schnelle Katalysatoren

4.1. Abfangen von Zwischenstufen

Die besonderen elektronischen und sterischen Eigenschaften der Pinzetten-Liganden wurden in mehreren Studien genutzt, um die Eigenschaften des komplexierten Metallzentrums einzustellen. Dabei wurden auch Komplexe generiert, die sich durch eine eingeschränkte Reaktivität auszeichnen. Dies führte zu Reaktionen, die deutlich verlangsamt waren oder auf einer bestimmten Stufe stehenblieben und somit wertvolle Informationen über mechanistische Details der Reaktionskoordinate und über die genaue Konfiguration von wichtigen Zwischenstufen lieferten.

4.1.1. C-C-Aktivierung

Viel Aufmerksamkeit wurde der Aufklärung der mechanistischen Aspekte der metallvermittelten $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Alkyl}}$ -Kupplung und -Bindungsspaltung gewidmet. Milstein und Mitarbeiter haben hauptsächlich die C-C-Bindungsspaltung (unter

Einsatz von $PC(R^3)P$ -Pinzetten-Liganden; $R^3 = \text{Alkyl}$) untersucht, während wir uns auf den umgekehrten Prozess – die C-C-Kupplung zwischen NCN-Pinzetten-Liganden enthaltenden Komplexen und Alkylhalogeniden – konzentriert haben. Trotz dieser unterschiedlichen Vorgehensweisen sind die resultierenden Schlüsse im Allgemeinen kongruent und deuten auf einen einheitlichen Prozess hin, der im Wesentlichen vom Metallzentrum und vom Ligandensystem unabhängig ist.

Nach Behandlung des Aquakomplexes $[Pt(NCN)(OH_2)]X'$ mit Methyljodid (R^3X in Schema 15) konnte der platinstabilisierte Areniumkomplex $[Pt(1-Me-NCN)]X'$ isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 5).^[2b, 36d, 81] Wie für eine Areniumstruktur erwartet, wurde das *ipso*-Kohlenstoffatom umhybridisiert und hat eher sp^3 - als sp^2 -Charakter. Folglich ist die Platinkoordinationsebene relativ zum Arenring erheblich gedreht (mehr als 80°). Dieser Komplex wird einerseits als wichtige Zwischenstufe bei der Bildung der $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Methyl}}$ -Bindung angesehen, andererseits

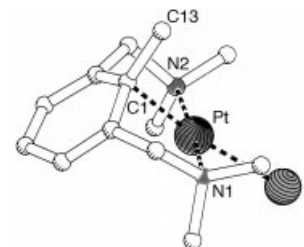
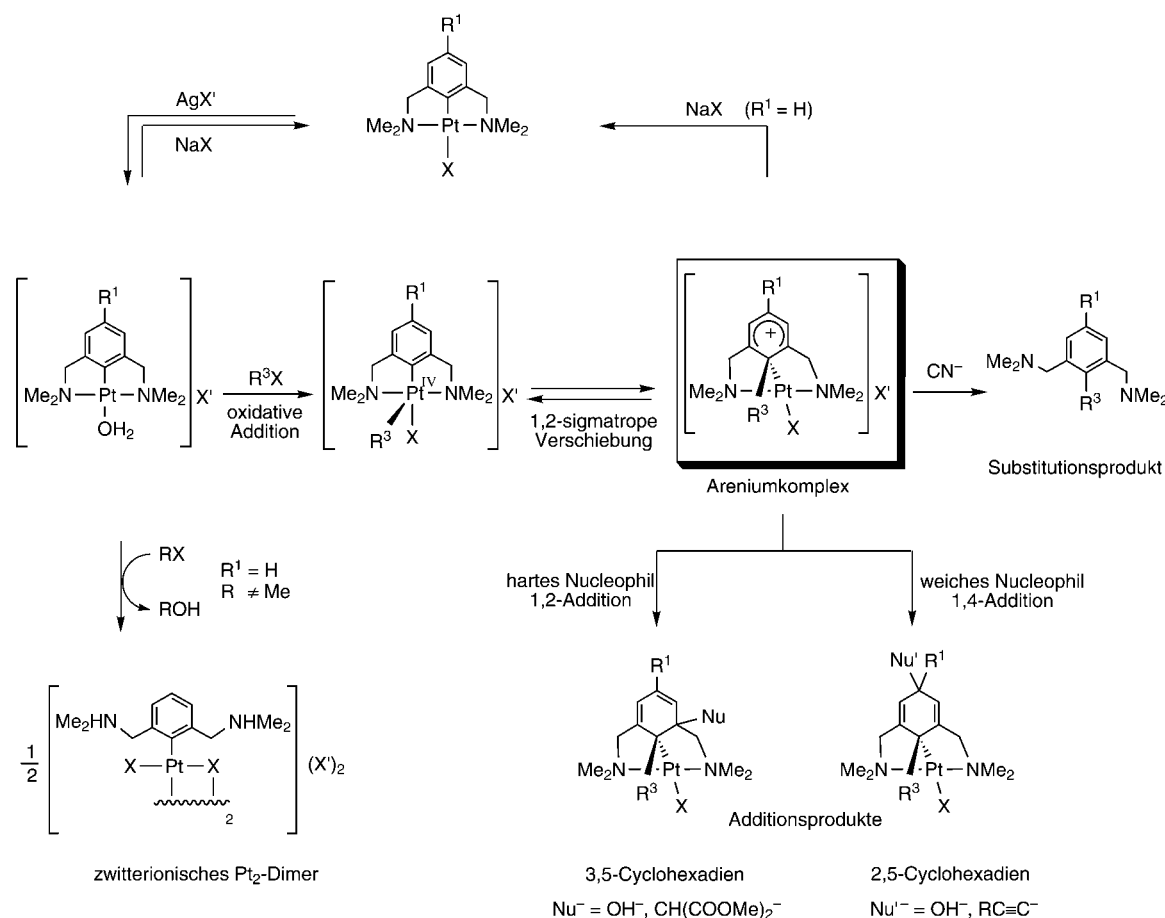


Abbildung 5. Molekülstruktur des kationischen Methylareniumkomplexes $[Pt(1-Me-NCN)]^+$ mit der neu geknüpften C1-C13-Bindung, der eine wichtige Zwischenstufe in der platinvermittelten $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Alkyl}}$ -Kupplung ist (Anion $X' = BF_4$ zur besseren Übersicht nicht gezeigt).^[2b, 36]

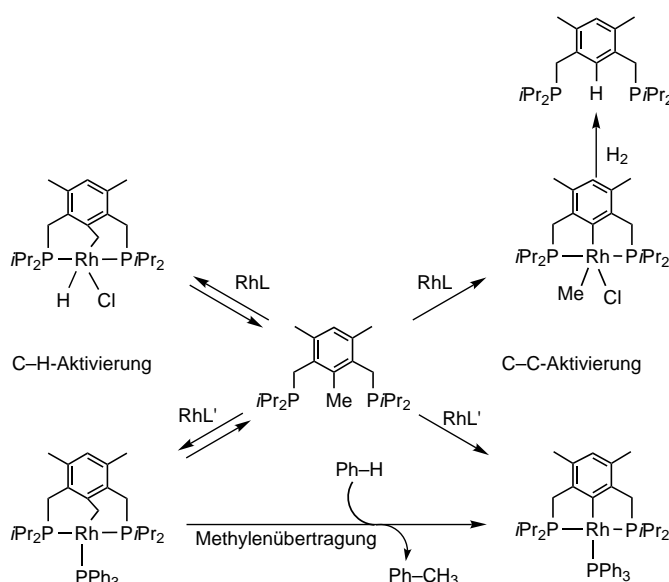


Schema 15. Zwischenstufen und Produktveränderungen in der platinvermittelten C-C-Kupplung und -Bindungsspaltung.

ist er ein eingefrorenes Analogon des Wheland-Intermediats, wie es in der elektrophilen aromatischen Substitution auftritt. Nach theoretischen Arbeiten wird zunächst MeI oxidativ an das Metallzentrum unter Bildung eines (Alkyl)(aryl)platin-Komplexes addiert, bevor eine 1,2-sigmatrope Wanderung der Alkylgruppe den Areniumkomplex produziert (Schema 15).^[51] Wegen der intramolekularen Stabilisierung des Platinzentrums durch die Stickstoffdonoren sind diese Areniumkomplexe gegenüber Luft und Wasser stabil, sodass ihre Reaktivität detailliert untersucht werden konnte.^[82] Beispielsweise lässt sich durch sorgfältige Wahl der Reagentien selektiv entweder die neu gebildete $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Alkyl}}$ - oder die $Pt-C_{\text{Aryl}}$ -Bindung spalten (Schema 15). Alternativ können neutrale Cyclohexadienderivate unter Erhaltung der $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Alkyl}}$ - und der $Pt-C_{\text{Aryl}}$ - σ -Bindung gebildet werden, indem das Arenium-Intermediat mit einem Nucleophil abgefangen wird. Die Härte des Nucleophils entscheidet darüber, ob das 1,2- oder das 1,4-Addukt, d.h. 3,5- oder 2,5-Cyclohexadienyl-Pinzetten-Liganden mit einem sp^3 -hybridisierten metallgebundenen Kohlenstoffatom, erhalten wird.

Dieses Reaktivitätsmuster von platinstabilisierten Areniumionen zeigt bemerkenswerte Analogien zu dem von Wheland-Intermediaten, was einen ähnlichen Mechanismus für die Bildung beider Spezies vermuten lässt. Allerdings war die Areniumbildung zunächst auf Reaktionen mit Methylhalogeniden beschränkt, sodass keine umfangreiche Analyse möglich war, die zu einer Verallgemeinerung dieser Reaktion hätte führen können.^[83] Durch die Einführung von elektronenschiebenden Gruppen am Arenring, ein aus der Theorie der elektrophilen aromatischen Substitution hergeleitetes Konzept, konnten diese Reaktivitätseinschränkungen jedoch in den letzten Jahren erfolgreich überwunden werden.^[84] Werden Platinkomplexe mit oxofunktionalisierten Pinzetten-Liganden verwendet – $[Pt(R^1-NCN)(OH)_2]^+$ ($R^1 = OH, OMe$) –, wird das Areniumion mit einer Reihe von Alkylhalogeniden gebildet. Darüber hinaus haben die kinetischen und thermodynamischen Effekte dieser Arensubstituenten (z.B. die Aktivierung des aromatischen Rings und die Stabilisierung positiver Ladungen) die Detektion und die Charakterisierung der vorgeschlagenen (Alkyl)(aryl)platin(IV)-Zwischenstufen ermöglicht, die der Bildung des Areniumkomplexes tatsächlich vorangehen. Die anschließende Umwandlung in die Areniumspezies konnte als eine reversible, 1,2-sigmatrope Alkylwanderung entlang der $Pt-C_{\text{Aryl}}$ -Bindung nachgewiesen werden.

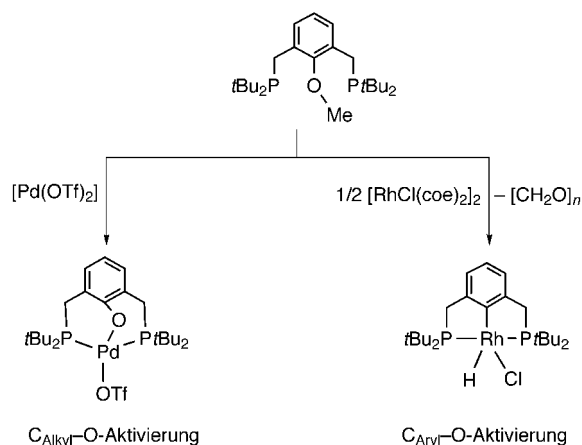
Die Aktivierung von nichtgespannten $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Alkyl}}$ -Bindungen, der auf mikroskopischer Ebene umgekehrte Prozess zur oben beschriebenen Reaktionsfolge, wurde in Gegenwart einer Rhodium(I)-Komplexvorstufe an einem alkylfunktionalisierten $PC(R^3)P$ -Pinzetten-Liganden untersucht ($R^3 = Me, Et$; Schema 16).^[7a, 18] Überraschenderweise kann unter leichtem H_2 -Druck mit $[RhCl(coe)_2]_2$ ($coe = Cycloocten$) die Reaktion katalytisch durchgeführt werden. Immerhin 106 Umsätze wurden in 72 h bei Verwendung des methyloxyfunktionalisierten PCP-Pinzetten-Liganden erreicht.^[85] Eine Reihe von mechanistischen Untersuchungen^[17c, 19, 86] und eine theoretische Studie^[87] haben gezeigt, dass die $C_{\text{Alkyl}}-H$ -Aktivierung und die daraus resultierende Bildung einer $Rh-C_{\text{Benzyl}}$ -Bindung eine Konkurrenzreaktion sein kann, aber kein Zwischen-



Schema 16. Selektive C-H- oder C-C-Aktivierung in $PC(Me)P$ -Liganden als Funktion der Reaktionsbedingungen. $RhL = [RhCl(coe)_2]_2$, $RhL' = [RhH(PPh_3)_4]$.

schritt der $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Alkyl}}$ -Aktivierung ist (Schema 16). Die kinetische Bevorzugung eines der beiden Produkte ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig und kann z.B. durch die Wahl der Phosphorsubstituenten, des Rhodium-Ausgangskomplexes, des Lösungsmittels oder der Reaktionstemperatur beeinflusst werden. In allen Fällen war das thermodynamische Produkt ein fünfgliedriger Metallacyclus, der aus einer Spaltung der C-C-Bindung hervorgeht. Diese Spaltung ist im Gegensatz zur Aktivierung der C-H-Bindung irreversibel. Daher ließen sich die Benzylrhodiumkomplexe, die durch Aktivierung der C-H-Bindung entstanden, in Arylrhodiumkomplexe umwandeln, und zwar entweder thermisch oder durch die Zugabe von H_2 induziert. Man nimmt an, dass dies die C-H-Aktivierung umkehrt und so zur formalen Abgabe eines CH_2 -Fragments (für $R^3 = Me$) führt.^[88] Diese CH_2 -Gruppe kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen selektiv an organische Substrate weitergegeben werden, wobei beispielsweise Toluol aus Benzol entsteht (Schema 16).^[89] Dies ist eine interessante Anwendung eines Reaktionssystems, in dem der thermodynamische und der kinetische Reaktionsverlauf voneinander abweichen.

Ähnliche Reaktionsmuster wurden beobachtet, wenn als aktives Metallzentrum Ruthenium oder Platin verwendet wurde.^[12d] Im zweiten Fall ist die Energiebarriere für die Aktivierung der C-C-Bindung anscheinend zu hoch, denn es entsteht ausschließlich der Benzylkomplex. Die Zugabe von HCl induziert die Bildung der $Pt-C_{\text{Aryl}}$ -Bindung, was dem Nettotransfer einer CH_2 -Gruppe des $PC(Me)P$ -Liganden auf HCl entspricht. Ähnlich unterschiedliche Produkte wurden bei der Reaktion des methoxyfunktionalisierten Pinzetten-Liganden $PC(OMe)P$ mit Metall-Ausgangskomplexen erhalten. Die Palladierung führte über die Aktivierung der O- CH_3 -Bindung zur selektiven Bildung von sechsgliedrigen Metallacyclen, wohingegen die Rhodium(I)-Insertion ausschließlich in die O- C_{Aryl} -Bindung erfolgte (Schema 17).^[17b, 90]



Schema 17. Vom Metall abhängige Bevorzugen bei der C-O-Aktivierung in PC(OMe)P-Pinzetten-Liganden.

Detaillierte Analysen ergaben, dass die Aktivierung der C-C-Bindung bereits bei tiefen Temperaturen (-40°C) stattfindet,^[91] wobei die Reaktion durch Koordination der Phosphordonororen an Rhodium eingeleitet wird, was zur Bildung von monomeren oder dimeren^[13, 37b] Koordinationsverbindungen führt. Da bei tiefer Temperatur keine weiteren Zwischenstufen beobachtet werden konnten, nimmt man an, dass die Aktivierung dieser Koordinationsverbindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und dass eventuelle nachfolgende Zwischenstufen nur schwach stabilisiert sind. Ein Cyclopropan-Metallacyclus scheint der wahrscheinlichste Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate der C-C-Aktivierung zu sein (Abbildung 6a). Mehrere Verbindungen, deren Strukturen als Analoga eines solchen Übergangszustands gesehen werden können, wie rhodiumstabilisierte Chinonmethide, Xylylene und Methylenareniumkomplexe, wurden auf unabhängigen Wegen synthetisiert (Abbildung 6b). In all diesen Komplexen ist Rhodium an eine exocyclische Doppelbindung der Areneinheit des PCP-Pinzetten-Liganden π -gebunden.^[92]

Eine weitere potentielle Klasse von Zwischenstufen stellen Alkylareniumverbindungen mit einer Rh-C- σ -Bindung dar. Derartige Zwischenstufen sind in der verwandten Platin-Chemie im Zusammenhang mit dem Mechanismus von C-C-Kupplungen umfassend analysiert worden, werden aber anscheinend durch Rhodium weniger stabilisiert. Für die Bildung von Arenium-Rhodium- σ -Komplexen aus den entsprechenden π -koordinierten Methylenareniumkomplexen ist die Zugabe von CO essentiell.^[92c,d] Wahrscheinlich verhindert die hohe Bereitschaft von Rhodium(I), einen π -Acceptor zu binden, eine spontane ($\pi \rightarrow \sigma$)-Umlagerung in Abwesenheit eines CO-Liganden. In Einklang damit zeigen die rhodiumstabilisierten Alkylareniumkomplexe nicht die für Areniumspezies (z.B. die oben beschriebenen Platin-Analoga) typischen Reaktivitätsmuster. Dieses unterschiedliche Verhalten wurde dadurch erklärt, dass an Rhodium koordinierte Arene relativ stark zur Aromatisierung neigen.

Obwohl sich die Vorgehensweisen zur Aufklärung der metallgestützten $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Alkyl}}$ -Kupplung und -Bindungsspaltung erheblich unterscheiden, z.B. hinsichtlich des Metallzentrums (Rh/Pt), der Ligandensphäre (PCP/NCN) und des

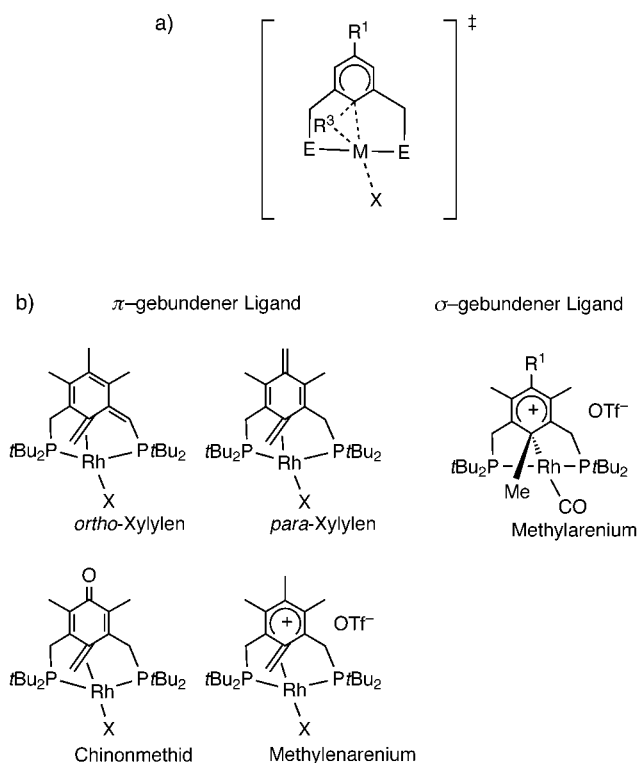
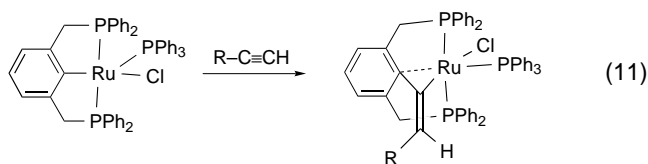


Abbildung 6. a) Vorgeschlagerener Übergangszustand der metallvermittelten C-C-Aktivierung. Abhängig vom Substitutionsmuster am Pinzetten-Liganden (E, R¹) und am Metallzentrum treten eine oder mehrere zusätzliche schwache Wechselwirkungen (durch gestrichelte Linien gekennzeichnet) auf und führen so zu agostischen, Methyl- oder Methylenareniumspezies mit mehr oder weniger lokalisierten π -Elektronen. b) Denkbare Analoga des vorgeschlagenen Übergangszustandes: isolierte und charakterisierte Verbindungen mit einem π - oder σ -gebundenen PCP-Liganden.^[92]

betrachteten Gesamtprozesses (C-C-Aktivierung/C-C-Bildung), zeigen die erhaltenen Resultate erhebliche qualitative Übereinstimmungen. In beiden Systemen wurden Areniumkomplexe und (Alkyl)(aryl)metall-Spezies charakterisiert, letztere in den NCN-Platin-Komplexen allerdings nur spektroskopisch. Darüber hinaus verbindet das für den platinvermittelten Prozess bewiesene Gleichgewicht gerade diese beiden Spezies direkt miteinander und entspricht den mikroskopischen Sequenzen der C-C-Kupplung und -Bindungsspaltung. Diese Resultate deuten darauf hin, dass C-C-Kupplung und -Bindungsspaltung eine gemeinsame Reaktionskoordinate, bei offensichtlich entgegengesetzter Richtung, haben. Abhängig vom gewählten Metall werden unterschiedliche Intermediate entlang dieser Reaktionskoordinate stabilisiert.^[84b] Diese neueren Ergebnisse ergeben kombiniert eine erheblich genauere Version des Mechanismus der metallunterstützten $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Alkyl}}$ -Kupplung und -Bindungsspaltung (Schema 15 und Abbildung 6), als es der früher vorgeschlagene Mechanismus war.^[93] Es ist wichtig festzuhalten, dass die Koordination des freien Liganden an das Metallzentrum durch M-E-Bindungsbildung essentiell ist, um die C-C-Aktivierung einzuleiten. Derartige Verbindungen konnten für PCP-Pinzetten-Liganden ($\text{E} = \text{PR}_2$) hergestellt werden, waren aber wohl wegen der schwächeren M-N-Bindung mit NCN-Pinzetten-Liganden bislang nicht zugänglich.

Eine ähnliche C-C-Kupplung ist bei der Reaktion von PCP-Ruthenium-Komplexen mit terminalen Alkinen beobachtet worden.^[94] Anstelle der Vinylidenkomplexe wurden ungewöhnliche Produkte mit verbrückenden Carbenliganden erhalten [Gl. (11)]. Diese Produkte sind bemerkenswert



ähnlich den für die rhodiumvermittelte C-C-Aktivierung vorgeschlagenen Intermediaten (vgl. Abbildung 6a) und könnten von einer unvollständigen Insertion der Vinylideneinheit in die Ru-C-Bindung herrühren. Offensichtlich stabilisiert die Orbitalsituation am intermediären Carben die verbrückende Konformation und verhindert, unterstützt von den chelatisierenden Phosphordonororen, die Dissoziation vom Ruthenium.

4.1.2. C-H- und C-Si-Aktivierung

Die Studien zur Aufklärung des Mechanismus der C-H-Aktivierung mithilfe von Pinzetten-Liganden haben zur Isolierung einer Reihe von Zwischenstufen geführt. Bei der Transcyclometallierung von $[\text{PtCl}(\text{NCN})]$ mit der Ligandenstufe $\text{PC}(\text{H})\text{P}$ konnte eine Zwischenstufe mit aktivierter C-H-Bindung isoliert werden. Die erste stabile Zwischenstufe in dieser Reaktion ist ein Dimer mit zwei verbrückenden $\eta^2:\mu^2\text{-P,P}$ -zweizählig koordinierenden $\text{PC}(\text{H})\text{P}$ -Liganden (siehe Schema 4).^[37b] Nach Festkörper- und Lösungsstudien wird das PCHP -Proton durch eine $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-H}\cdots\text{Cl-Pt}$ -Wasserstoffbrückenbindung aktiviert. Darüber hinaus wurde gefunden, dass der Abstand zwischen dem Pt- und dem *ipso*-C-Atom relativ kurz ist, was eine aromatische Substitution des aktivierten Protons durch das Platinzentrum als nächsten Schritt wahrscheinlich macht. In der Tat trat beim Aufheizen dieses Komplexes eine Cyclometallierung ein, die eventuell über Zwischenstufen mit agostischen Metall-Ligand-Wechselwirkungen verläuft.^[95] Der kationische Ruthenium(II)-Komplex $[\text{Ru}(\text{PCP})\{\text{PC}(\text{H})\text{P}\}]\text{OTf}$, der zwei PCP-Liganden enthält, ist ein potentielles Modell für eine solche Zwischenstufe (Abbildung 7).^[41] Dieser Komplex wurde röntgenstrukturanalytisch und durch umfangreiche NMR-Studien charakterisiert, die weitere Informationen über seine Natur in Lösung zulassen. Eine Deuterium-Markierung der PCP-Liganden hat eine Unterscheidung zwischen dem cyclometallierten PCP-Liganden und dem P,P -zweizählig koordinierenden Liganden ermöglicht. Interessanterweise deuten diese Studien auf eine flexible Koordination der Liganden hin, und es wurden Hinweise auf ein dynamisches Verhalten des agostischen $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-H}$ -Protons gefunden, das durch eine reversible Wanderung vom dikoordinierten PCP-Liganden zum cyclometallierten zustande kommt.

Die Ergebnisse dieser $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-H}$ -Aktivierungsstudien stimmen gut mit den mechanistischen Merkmalen überein, die auch der $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Alkyl}}$ -Aktivierung zugrunde liegen, was eine

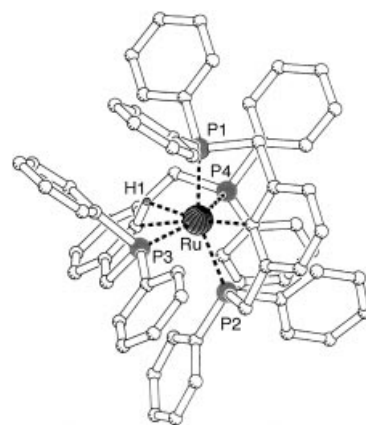
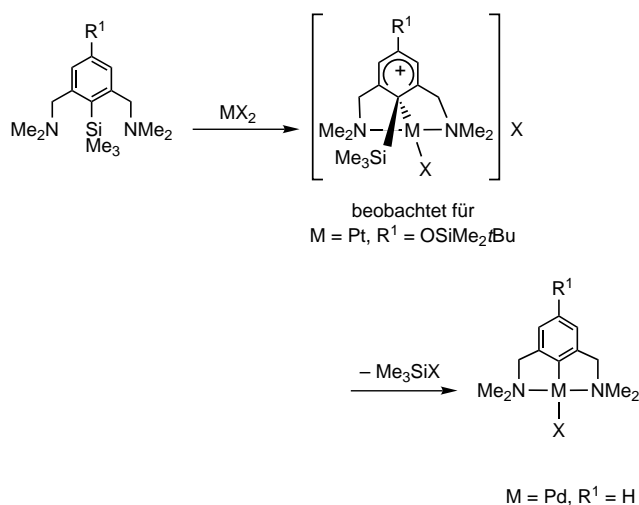


Abbildung 7. Agostische C–H \cdots Ru-Wechselwirkungen im Kation $[\text{Ru}(\text{PCP})\{\text{PC}(\text{H})\text{P}\}]^+$ (Anion und Phosphor-gebundene Phenylgruppen zur besseren Übersicht nicht gezeigt).^[41a]

enge Verwandtschaft beider Prozesse vermuten lässt. Diese Ähnlichkeiten werden zusätzlich durch die Identifizierung von Wasserstoff-Arenium-Verbindungen als Produkte bei der Behandlung des aktivierten Aquaplatinkomplexes $[\text{Pt}(\text{RO-NCN})(\text{OH}_2)]^+$ mit wasserfreiem HCl unterstrichen.^[84b]

Ähnliche Resultate wurden mit einem Silylsubstituenten ($\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$) statt einer Alkylgruppe erhalten. Die Cyclometallierung mit einem Palladium(II)-Ausgangskomplex verläuft unter selektiver C-Si-Aktivierung und liefert den Komplex $[\text{PdCl}(\text{NCN})]$ (Schema 18). Auch für diese Reaktion

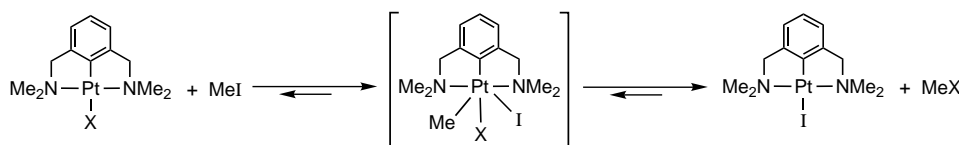


Schema 18. Metallvermittelte $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-Si}$ -Aktivierung mit einem Areniumion als wichtiger Zwischenstufe.

wurde ein Arenium-Intermediat vorgeschlagen. Wegen der kinetischen Reaktivität des Palladiumzentrums konnten solche Verbindungen allerdings nicht isoliert werden.^[22] Im Gegensatz dazu führt die Behandlung des Platinkomplexes $[\text{Pt}(\text{tBuMe}_2\text{SiO-NCN})]$, der eine silylgeschützte Oxo-Gruppe zur Aktivierung enthält, mit Me_3SiOTf zur Bildung einer hochgradig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Silylareniumspezies (siehe Schema 18).^[84b] Dies belegt, dass Silylarenium-Ionen unter geeigneten Bedingungen hinreichend stabil sind und daher auch wichtige Zwischenstufen der silylgesteuerten Cyclopalladierung sein können.

4.1.3. Oxidative Addition

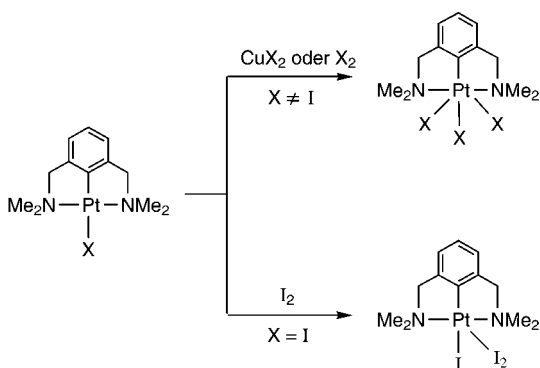
Wie im vorigen Abschnitt angeführt wurde, führt die Zugabe von MeX zu NCN-Platin(II)-Komplexen nicht zu isolierbaren Produkten einer oxidativen Addition. Dagegen reagieren die neutralen Platinkomplexe $[\text{PtX}(\text{NCN})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit MeI zu $[\text{PtI}(\text{NCN})]$ und MeX, was die Bildung einer Platin(IV)-Spezies im Übergangszustand vermuten lässt (Schema 19).^[81] Offenbar ist die nachfolgende reduktive



Schema 19. Halogenidaustausch an NCN-Platin-Komplexen über die oxidative Addition eines Alkylhalogenids.

Eliminierung schneller als die oxidative Addition, weshalb die vorgeschlagene Platin(IV)-Zwischenstufe bislang nie in diesen Reaktionen beobachtet wurde. Anders ist die Situation bei verwandten Platin(II)-Komplexen mit einer $\text{C}, \text{N}, \text{N}, \text{X}$ -Ligandensphäre, die bereitwillig oxidative Additionen in Gegenwart von RX eingehen.^[96]

NCN-Platin(IV)-Komplexe konnten nur mit stärker oxidierenden Reagentien wie CuX_2 oder X_2 hergestellt werden.^[97] Letztere Methode ist auf Platin(II)-Komplexe des Typs $[\text{PtX}(\text{NCN})]$ beschränkt, die mit molekularem Chlor oder Brom behandelt wurden. Überraschenderweise führte die Zugabe von Iod zu einem pentakoordinierten Platin(II)-Addukt $[\text{PtI}(\text{NCN})(\text{I}_2)]$, in dem die Iodmoleküle η^1 (end-on) an das Metallzentrum gebunden sind (Schema 20).^[98] Eine Röntgenstrukturanalyse dieses Addukts ergab einen erheblich größeren I-I-Abstand im I_2 -Liganden als in freiem I_2 (Abbildung 8a).



Schema 20. Reaktivität von NCN-Platin-Komplexen gegenüber verschiedenen Oxidantien: oxidative Addition oder Adduktbildung.

Eine ähnliche Adduktbildung mit I_2 tritt mit Platinkomplexen mit modifizierten Stickstoffsubstituenten am Pinzetten-Liganden (z. B. $\text{E} = \text{NMe}_t\text{Bu}$) auf.^[99] Bei Zugabe von I_2 binden zwei Iodmoleküle an den Komplex: Eines koordiniert wie oben beschrieben η^1 an das Platinzentrum, das zweite bindet an den Iodidliganden und bildet so ein I_3^- -Ion. Für die

Bildung dieses speziellen Addukts ist der Iodidligand in der Startverbindung unerlässlich, denn im Falle der Chlor- und Bromkomplexe oder wenn ICl oder IBr als Oxidationsmittel verwendet werden, findet ein „Halogenscrambling“ statt. Dieses führt zu einem Produktgemisch aus dem oxidierten Platin(IV)-Komplex $[\text{PtX}_3(\text{NCN})]$ und dem Platin(II)-Addukt $[\text{PtI}(\text{NCN})(\text{I}_2)]$.^[98] Die Bedeutung des Iodidliganden wird weiterhin durch die Resultate der Reaktion des halogenfreien Platin(II)-Komplexes $[\text{Pt}(\text{NCN})(4\text{-tol})]$ mit I_2 unterstrichen,

die ausschließlich das oxidative Additionsprodukt $[\text{Pt}(\text{I}_2)(\text{NCN})(4\text{-tol})]$ ergibt (Abbildung 8b).^[97]

Komplexe mit end-on gebundenem Iod sind daher als Modelle für die erste Stufe der oxidativen Addition von Dihalogenen an (späte) Übergangsmetalle vorgeschlagen worden.^[100]

Eine nachfolgende Zweielektronen-Oxidation des Metalls und simultan eine heterolytische Spaltung der I-I-Bindung dürften dann zum Platin(IV)-Intermediat $[\text{Pt}(\text{I}_2)(\text{NCN})]^+$ und zu I^- führen (Schema 21). Ein schnelles Abfangen des freigesetzten Iodidions liefert schließlich das neutrale oxidative Additionsprodukt. Im Falle von I_2 wird dieser Prozess wahrscheinlich auf der ersten Stufe angehalten, weil I_2 (verglichen mit den anderen Dihalogenen) ein weiches oxidierendes Agens ist und wegen der besonderen elektronischen Konfiguration des Platin(II)-Zentrums, die diesem von NCN-Pinzetten-Liganden aufgezwungen wird (z. B. die ungewöhnliche Überlappung zwischen den Aren- π^* -Orbitalen und den Metall- d_{xz} -Orbitalen, siehe Abschnitt 3.1).

Für die Metalloxidation mit CuX_2 (Schema 21) wird ein anderer Mechanismus angenommen, bei dem wahrscheinlich Pt-Cu-Wechselwirkungen eine Rolle spielen.^[100] Der Pt-Hg-Komplex in Abbildung 3 kann als Modell-Zwischenstufe in einem solchen Prozess betrachtet werden. Die nachfolgende Übertragung von zwei Halogenidionen von Kupfer auf Platin (entweder nacheinander oder konzertiert) würde dann zu

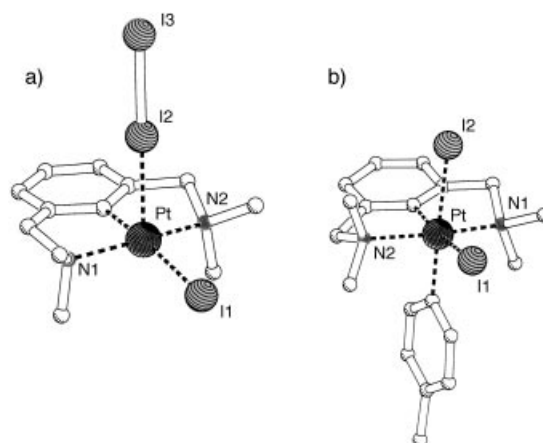
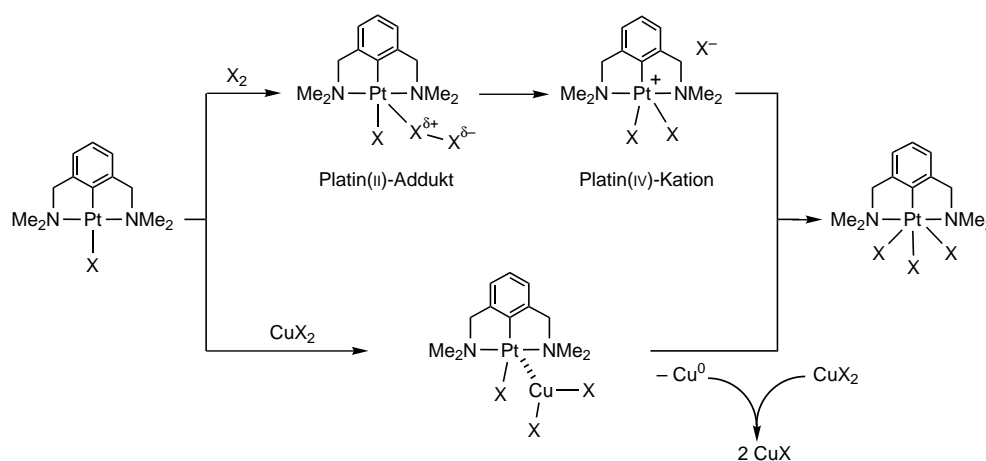


Abbildung 8. a) End-on (η^1) gebundenes I_2 im Komplex $[\text{PtI}(\text{NCN})(\text{I}_2)]$, der als Modell für den ersten Schritt der oxidativen Addition von Dihalogenen an das quadratisch-planare d^8 -Metallzentrum gesehen werden kann.^[98] b) Der Platin(IV)-Komplex $[\text{Pt}(\text{I}_2)(\text{NCN})(4\text{-tol})]$, der bei der oxidativen Addition von I_2 an $[\text{Pt}(\text{NCN})(4\text{-tol})]$ entsteht.^[97]



Schema 21. Die unterschiedlichen Reaktionswege für die oxidative Addition von Dihalogenen bzw. CuX_2 an NCN-Platin-Komplexe.

einer formalen oxidativen Addition ($\text{Pt}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{IV}}$) und reduktiven Eliminierung ($\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$; Schema 21) führen. Eine schnelle Komproportionierung zwischen der Cu^0 -Spezies und dem verbleibenden CuX_2 -Salz wird als letzter Schritt der Platinoxidation angenommen.

4.2. Katalytische Anwendungen

Komplexe mit biscyclometallierten Pinzetten-Liganden haben besonders interessante Eigenschaften für katalytische Anwendungen, da ein Maßschneidern der katalytischen Eigenschaften einfach erreicht werden kann (siehe auch Schema 1): Erstens stabilisieren der dreizählige Bindungsmodus und die kovalente M-C- σ -Bindung das katalytisch aktive (Metall)zentrum. Dies sollte ein Ausschwemmen des Metalls effizient verhindern und somit eines der Hauptprobleme von ausschließlich heteroatomkoordinierten Metallen umgehen. Zweitens sind die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums sehr stark von Veränderungen in der Donor-umgebung abhängig (Substitutionsmuster und Hybridisierung der Donoratome E, verwendetes Element E). Die Feinabstimmung der elektronischen Konfiguration durch Variation des aromatischen Substituenten R^1 ist in einigen Fällen eine weitere Option. Drittens können die sterischen Ansprüche der Liganden um das Metallzentrum verändert werden, um Substrate zu unterscheiden oder eine chirale Tasche für die asymmetrische Katalyse zu schaffen.

Berücksichtigt man diese Aspekte, so ist die breite Palette an effizienten Katalysatoren mit Pinzetten-Liganden keine Überraschung. Tabelle 1 fasst die Pinzetten-katalysierten Reaktionen zusammen.

4.2.1. C-C-Kupplung

In Einklang mit den momentanen Trends in der Katalysatorforschung ist die Aktivität von verschiedenen Palladacyclen sehr intensiv und erfolgreich untersucht worden.^[101] Besonders eindrucksvolle Resultate wurden mit PCP-Palladium-Katalysatoren für die Arylierung von Alkenen, gemeinhin als Heck-Reaktion bezeichnet,^[102] erhalten. Der Komplex

$[\text{PdCl}(\text{PCP})]$ mit $\text{R}^2 = i\text{Pr}$ hat mit Umsatzzahlen (TONs) von über 5×10^5 eine bemerkenswerte Effizienz (Tabelle 1, Eintrag 1).^[103] Allerdings wirken 1,4-Diene hier als Katalysatorgift, so dass PCP-Palladium-Komplexe für intramolekulare Heck-Kupplungen in komplexen Systemen nur begrenzt eingesetzt werden können.^[104] Die Verwendung von Phosphit- statt Phosphindonoren, d. h. das Ersetzen der Methylengruppen zwischen dem Arenring und dem Phosphordonor durch

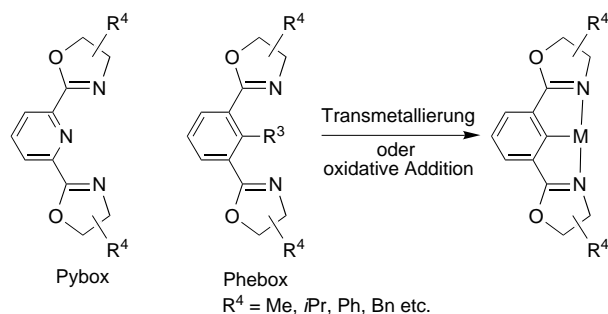
Sauerstoff und die Einführung von Aryloxy-Substituenten am Phosphor, $\text{E} = \text{P}(\text{OAr})_2$, wirkt sich drastisch auf die Katalysatorleistung aus (Tabelle 1, Eintrag 2).^[105] Bei minimalen Katalysatormengen (0.1 ppm) sind mit mehr als 100 Kupplungen pro Sekunde beispiellos hohe Geschwindigkeiten für die Heck-Reaktion erzielt worden ($\text{TON } 8.9 \times 10^6$, $\text{TOF } 4 \times 10^5$).^[105a] Ein Phosphinit-PCP-Palladium-Komplex mit $\text{R}^2 = i\text{Pr}$ ist der bislang aktivste Katalysator für die Olefinierung von Arylchloriden (Eintrag 3).^[105b] Auch bei der Suzuki-Kupplung von Arylboronsäuren mit Arylbromiden (Eintrag 4) und – in geringerem Ausmaß – mit aktivierten Arylchloriden haben Phosphinitkomplexe eine hohe Effizienz bewiesen.^[105d]

Unabhängig davon, ob Phosphin- oder Phosphitdonoren verwendet wurden, trat nie kolloidales Palladium auf, und der Katalysatorvorläufer konnte immer zurückgewonnen werden. Daher wird angenommen, dass die Pd-C-Bindung während der Reaktion erhalten bleibt. Ein Katalysezyklus mit Palladium(0)-Zwischenstufen wurde deshalb verworfen, da die Metallreduktion eine Pd-C-Bindungsspaltung zur Folge haben sollte. Das Fehlen jeglicher Hinweise auf eine solche Bindungsspaltung oder auf eine Pd^0 -Bildung weist stark auf einen $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{IV}}\text{-Pd}^{\text{II}}$ -Cyclus hin, ist aber kein endgültiger Beweis, da andere Zwischenstufen ebenfalls als potentielle, hochreaktive Palladium(0)-Quellen in Betracht gezogen werden müssen (z. B. molekulare Anordnungen mit clusterartigen Konfigurationen oder Palladate wie $[\text{Pd}(\text{PCP})]^-$, in denen ein Phosphindonor auch dissoziiert sein könnte).^[106, 107] Auch Palladium(II)-Katalysatoren mit SCS-Pinzetten-Liganden sind in der Heck-Reaktion katalytisch aktiv (Tabelle 1, Eintrag 5),^[45, 108] allerdings deutlich weniger als die mit PCP-Liganden. Weiterhin hat sich gezeigt, dass diese Komplexe denen der entsprechenden S,C-zweizählig koordinierenden Liganden unterlegen sind. NCN-Palladium-Komplexe schließlich wurden für die Aldolkondensation verwendet (Eintrag 6).^[109]

Wegen der exzellenten katalytischen Leistung von verwandten Komplexen mit N,N,N-dreizählig koordinierenden Pybox-Liganden^[110] wurden ihre metallorganischen (Phebox) Gegenstücke detailliert für potentielle katalytische Anwendungen untersucht (Schema 22). Die Einführung der kova-

Tabelle 1. Katalytische Aktivität von Pinzetten-Komplexen.^[a]

Eintrag	Katalysator	katalysierte Reaktion	TON	Lit.
1		$\text{ArI} + \text{CH}_2=\text{CH-R} \longrightarrow \text{Ar-CH=CH-R}$	520 000	[103a]
2		$\text{ArI} + \text{CH}_2=\text{CH-R} \longrightarrow \text{Ar-CH=CH-R}$	8 900 000	[105a]
3		$\text{ArCl} + \text{CH}_2=\text{CH-R} \longrightarrow \text{Ar-CH=CH-R}$	150	[105b]
4		$\text{ArBr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-B(OH)}_2 \longrightarrow \text{Ar-C}_6\text{H}_5$	190 000	[105d]
5a		$\text{ArI} + \text{CH}_2=\text{CH-R} \longrightarrow \text{Ar-CH=CH-R}$	48 500	[108]
5b			1 000	[45]
6		$\text{R-CHO} + \text{NC-COOMe} \longrightarrow \text{R-CH(OH)-COOMe}$	100	[109]
7		$\text{R-CO-R'} + \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3 \longrightarrow \text{R-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{R'-CO-CH}_3$	1 000	[115]
8		$\text{R-CO-R'} + \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3 \longrightarrow \text{R-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{R'-CO-CH}_3$	10 000	[115]
9		$\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R'} \longrightarrow \text{R-CH=CH-R'}$	400	[117]
10		$\text{CH}_2=\text{C(OMe)-CH}_3 + \text{CCl}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C(OMe)(Cl)-CH}_2\text{-Cl}$	310	[120]
11		$\text{CH}_2=\text{C(OMe)-CH}_3 \longrightarrow \text{Polymer}$	–	[123]

[a] tfa = CF₃COO[–]; OTf = CF₃SO₃[–].Schema 22. Metallierung von Phebox-Liganden durch Transmetallierung ($\text{R}^3 = \text{Li}$) oder oxidative Addition ($\text{R}^3 = \text{Br}$).

lenten M-C- σ -Bindung sollte ein Ausschwemmen des Metalls verhindern, wie es bei den entsprechenden Pyboxkomplexen aufgrund der nur koordinativen, weniger stabilen M-N-Bindungen

möglich ist. Da aber die sterischen Veränderungen nur marginal sind, wurde eine ähnliche katalytische Aktivität erwartet. Zur Metallierung der Phebox-Liganden wurde die Ligandenvorstufe mit LDA lithiiert und anschließend eine Transmetallierung mit einem geeigneten Rhodium(II)-,^[111] Palladium(II)-^[112] oder Platin(II)-Salz^[113] durchgeführt. Palladiumkomplexe mit $\text{M} = \text{PdBr}$ und $\text{R}^4 = \text{Bn}, i\text{Bu}$ (siehe Schema 22) wurden auch durch oxidative Addition des Phebox-Liganden mit $\text{R}^3 = \text{Br}$ an $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ erhalten.^[114] Diese Komplexe wurden erfolgreich als Katalysatoren für C-C-Kupplungen verwendet (siehe Tabelle 2). Über die direkte Cyclometallierung von Phebox-Liganden durch C-H-Aktivierung ist für Rhodium-(III)-Ausgangskomplexe berichtet worden.^[111]

4.2.2. Transferhydrierung

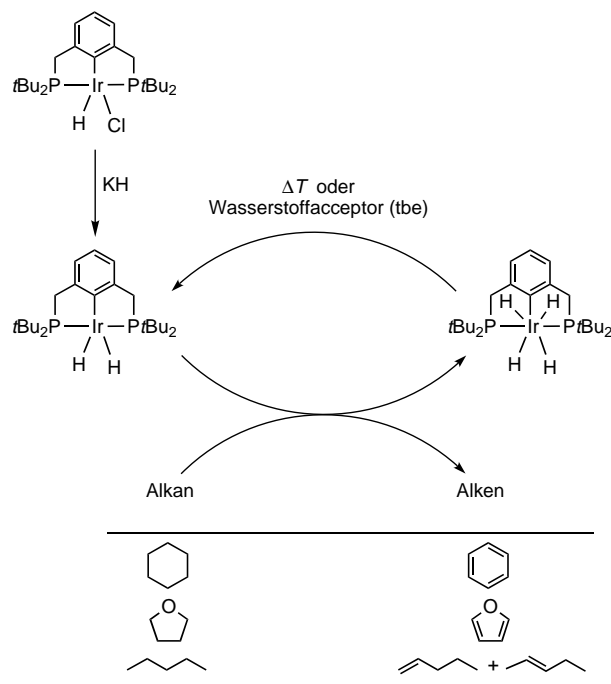
Ruthenium(II)-Komplexe mit NCN- oder PCP-Pinzetten-Liganden sind effektive Katalysatoren in der Transferhydrie-

rung von Ketonen (Tabelle 1, Einträge 7, 8).^[115] Bislang ist der Komplex $[\text{RuCl}(\text{PCP})(\text{OTf})]$, der einen schwach gebundenen Triflat-Liganden enthält, das aktivste Katalysatorsystem. Sowohl Aryl- als auch Alkylketone sind in die entsprechenden Alkohole umgewandelt worden.

4.2.3. Alkandehydrierung

Die Iridiumkomplexe $[\text{IrCl}(\text{H})(\text{PCP})]$ haben sich als Vorstufe für effiziente Dehydrierungskatalysatoren herausgestellt (Tabelle 1, Eintrag 9). Die entsprechenden Rhodiumkomplexe sind thermisch weniger stabil und zeigen als Dehydrierungskatalysatoren eine geringere Aktivität (TON von 0.8 für die Bildung von Cycloocten aus Cyclooctan). Die formale Abspaltung von HCl (z. B. $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ - oder KH-vermittelt) in einer H_2 -Atmosphäre ergibt den Dihydridkomplex $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PCP})]$ als aktiven Katalysator.^[17a] Ein ähnliches Reaktivitätsmuster gegenüber Wasserstoff zeigt auch der Komplex $[\text{Ir}(\text{NCN})(\text{cod})]$ bei tiefen Temperaturen, was zum thermisch instabilen Komplex $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCN})(\text{cod})]$ führt.^[116] Diese Iridium-Pinzetten-Komplexe könnten sich daher als metallorganische Bauteile zur reversiblen Speicherung von H_2 eignen. Noch bemerkenswerter ist, dass mit dem Komplex $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PCP})]$ eine katalytische $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-H}$ -Aktivierung erreicht wurde. Eine Reihe nichtgespannter Substrate kann mithilfe dieses Katalysators in Gegenwart eines Wasserstoffacceptors („Opferalkens“) dehydriert werden, z. B. Cycloalkane zu Cycloalkenen, Cyclohexane zu Arenen, THF zu Furan und Alkane zu α -Alkenen, die langsam zu inneren Alkenen isomerisieren (Schema 23).^[117]

Zur Reduktion des Intermediats $[\text{Ir}(\text{H})_4(\text{PCP})]$ wurde zwar anfänglich ein Wasserstoffacceptor (*tert*-Butylethen, tbe) eingesetzt, aber auch ohne Wasserstoffacceptor wurden gute



Schema 23. Katalytische Funktionalisierung von nichtaktivierten Alkanen durch metallvermittelte Dehydrierung mit PCP-Iridium-Katalysatoren.

Umsätze erreicht, da Rückflusstemperaturen den Austritt von H_2 aus der Lösung und damit die Regeneration des katalytisch aktiven Dihydrido-iridiumkomplexes fördern.^[118] Erstaunlicherweise verhindert eine „inerte“ Stickstoffatmosphäre die Reaktion, sodass die Katalyse unter Argon durchgeführt werden muss. Genauere Untersuchungen ergaben, dass sich in einer Stickstoffatmosphäre $[\text{Ir}(\text{PCP})]_2(\mu\text{-N}_2)$, ein $\text{Ir}(\text{PCP})$ -Dimer mit N_2 als verbrückendem Liganden, bildet.^[119] Des Weiteren deuten Deuteriummarkierungsexperimente darauf hin, dass die sperrigen Alkylgruppen am Phosphor den Katalysezyklus unterstützen, insbesondere die Dissoziation des umgewandelten Wasserstoffacceptors (d. h. von aus tbe gebildetem *tert*-Butylethan).

4.2.4. Divalente Katalysatoren für die C-C-Kupplung und die Polymerisation

Ein weiteres faszinierendes System ist der Nickel(II)-Komplex $[\text{NiX}(\text{NCN})]$, da hier zwei Reaktionen durch den gleichen Komplex katalysiert werden (Tabelle 1, Einträge 10 und 11). Die Reaktivität kann durch das Verhältnis der Substratkonzentrationen gesteuert werden. Ursprünglich waren diese Spezies nur als Katalysatoren der Kharasch-Atomtransfer-Radikaladdition (ATRA) von polyhalogenierten Alkanen (z. B. CCl_4) an terminale Alkene bekannt (Eintrag 10).^[120] Detaillierte mechanistische Untersuchungen ergaben, dass zuerst der Nickel(III)-Komplex $[\text{NiX}_2(\text{NCN})]$ als persistentes Radikal^[121] und $\cdot\text{CCl}_3$ als reaktive Spezies entstehen und sich letzteres an das Alken unter Bildung von Produkten mit einer neuen C- CCl_3 -Bindung addiert.^[122] Allerdings ist die Voraussetzung für eine solche Reaktion, dass beide Substrate (CCl_4 und das Alken) ungefähr in gleicher Molmenge vorliegen. Bei einem großen Überschuss an Alken (z. B. Methylmethacrylat) und nur katalytischen Mengen CCl_4 kommt es zur Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP), und Polymethylmethacrylat wird gebildet (Eintrag 11).^[123] CCl_4 ist essentiell für die Initiierung der Polymerisation, da es mit dem Nickel(II)-Komplex zum persistenten Ni^{III} -Radikal und $\cdot\text{CCl}_3$, den eigentlichen Initiatoren, reagiert. Eine intrinsische Eigenschaft von ATRP-Katalysatorsystemen ist der langsame, irreversible Verbrauch der Radikale (hauptsächlich durch Polymerketten-Rekombination). Dies führt zur allmählichen Desaktivierung des Katalysators, was durch die Isolierung des katalytisch inaktiven Nickel(III)-Komplexes $[\text{NiX}_2(\text{NCN})]$ am Ende der Reaktion belegt wurde.^[124]

4.2.5. Katalysatoren mit chiralen Pinzetten-Liganden

Chirale Analoga von einigen der oben erwähnten Katalysatoren sind ausgehend von C_2 -symmetrischen Pinzetten-Liganden für die asymmetrische Katalyse hergestellt worden (Tabelle 2). Ein erster Erfolg war die Synthese von Nickelkomplexen mit NCN-Liganden, die von chiralen Pyrrolidinderivaten abgeleitete Substituenten am Stickstoff enthielten (Eintrag 1).^[125] Dass keine asymmetrische Induktion bei der Kharasch-Addition gefunden wurde, war damals der Hauptgrund dafür, einen Radikalmechanismus zu postulieren.

Tabelle 2. Asymmetrische Katalyse mit enantiomerenreinen Pinzetten-Komplexen als Katalysatoren.

Eintrag	Katalysator	katalysierte Reaktion	ee [%]	Lit.
1			17	[125]
2			65	[126]
3			77	[127]
4			< 10	[33]
5			14	[33]
6			79	[128]
7			34	[112]
8			< 2	[114]
9			80	[129]

Venanzi und Mitarbeiter berichteten zur gleichen Zeit über chirale PCP-Liganden, die an den Benzylpositionen Acetalreste tragen, die durch enantioselektive Sharpless-Epoxidierung eingeführt wurden. Deren Platinkomplexe wurden als Katalysatoren für die asymmetrische Aldolkondensation zwischen Methylisocyanoacetaten und Aldehyden getestet, wobei substituierte Oxazoline mit mehr als 65% ee erhalten wurden (Eintrag 2).^[126] Kürzlich sind ähnliche C_2 -symmetrische PCP-Liganden mit Alkylgruppen an den Benzylpositionen hergestellt worden, indem die Ketonvorstufe enantioselektiv reduziert und die erhaltene Hydroxygruppe durch einen Phosphinosubstituenten ersetzt wurden.^[127] Die katalytische Aktivität und die Enantioselektivität ihrer Palladium(II)-Komplexe in der Aldolkondensation (Eintrag 3)

war geringfügig höher als bei den von Venanzi und Mitarbeitern getesteten Platin(II)-Komplexen.^[126] Die Verwendung der Palladiumkomplexe mit den entsprechenden C_2 -symmetrischen NCN-Liganden führt zu einer erheblichen Verschlechterung der asymmetrischen Induktion und zu nahezu racemischen Produkten (<10% ee, Eintrag 4).^[33] Offensichtlich induzieren Methylgruppen an den Benzylpositionen der PCP- und besonders der NCN-Pinzetten-Liganden keine ausreichend ausgeprägten chiralen Taschen für eine Substratunterscheidung durch das Metallzentrum. Studien über den Einfluss von Methyl- und Ethylsubstituenten an diesen Liganden haben allerdings den starken Einfluss dieser Funktionalisierung auf die Erreichbarkeit des *ipso*-Kohlenstoffatoms klar demonstriert. Eine derartige Funktionalisie-

rung bietet daher die Möglichkeit, den Hohlraum um das Metallzentrum weiter anzupassen (vgl. Schema 1).^[33] Resultate mit Rutheniumkomplexen mit ähnlich alkylierten C_2 -symmetrischen PCP-Pinzetten-Liganden, die als Katalysatoren für eine asymmetrische Transferhydrierung verwendet wurden, bestätigen diese Schlussfolgerungen (Eintrag 5).^[33, 37a] Die Aktivitäten und Geschwindigkeiten (TON, TOF) der chiralen Katalysatoren waren mit denen der achiralen Komplexe identisch, und die Enantioselektivität war gering (14 % *ee*).

Eine bessere asymmetrische Induktion zeigten Palladiumkatalysatoren mit denselben Liganden in der allylischen Alkylierung (Tabelle 2, Eintrag 6).^[128] Abhängig von den Reaktionsbedingungen wurden die Produkte mit bis zu 79 % *ee* erhalten. Es muss allerdings angemerkt werden, dass in diesen Experimenten der Katalysator nicht als wohldefinierte Spezies vorlag, da er in situ durch das Mischen des Liganden mit dem Metallsalz hergestellt wurde. Daher könnte die katalytisch aktive Spezies auch eine Koordinationsverbindung sein, in der sich der Ligand bevorzugt als ein chirales Diphosphin und nicht als ein *P,C,P*-dreizählig bindender Pinzetten-Ligand verhält.

Eine andere Synthesestrategie, um chirale Pinzetten-Liganden zu erhalten, geht von α -Aminosäuren als chiraalem Pool aus. Die entsprechenden β -Aminoalkohole eignen sich zum Aufbau von C_2 -symmetrischen Phebox-Liganden. Es wurde gezeigt, dass die Komplexierung an Palladium den Zugang zu Katalysatoren für die asymmetrische Michael-Addition und die Synthese von chiralen Cyclopropanen ermöglicht. Während erstere Reaktion eine mäßige Enantioselektivität zeigt (bis zu 34 % *ee*; Eintrag 7),^[112] ergibt letztere unabhängig von den Substituenten im Liganden, den Reaktionsbedingungen und etwaigen Zusätzen immer nur racemische Produkte (Eintrag 8).^[114]

Die entsprechenden Rhodium(III)-Komplexe wurden vor wenigen Jahren in der asymmetrischen Allylierung von Aldehyden eingesetzt (maximal 80 % *ee*).^[129] Der kationische Platinkomplex $[\text{Pt}(\text{Phebox})(\text{OH}_2)]^+$ in stöchiometrischer Menge ist als effizientes chirales Hilfsreagens in der asymmetrischen Alkylierung von Aldiminen verwendet worden.^[113]

5. Recycling der reaktiven Metall-Pinzetten-Einheiten durch Immobilisierung

5.1. Identifizierung geeigneter Anknüpfungsstellen für Linker

Eine der größten Herausforderungen der Katalyseforschung ist die erfolgreiche Kombination der Vorteile von homogener (Selektivität, Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit) und heterogener Katalyse (Trennung von Produkt und Katalysator, Recycling). In Prozessen mit toxischen und/oder teuren Katalysatoren sind einfache Methoden für eine bequeme und schnelle Rückgewinnung und Wiederverwertung der (Edel)metallsysteme unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten höchst wünschenswert. In den letzten Jahren wurden mehrere Wege beschritten, um eine vorteilhafte Kombination der Aspekte von homogenen

und heterogenen Katalysatorsystemen zu erreichen. Hierbei wurde in den meisten Fällen das Ziel verfolgt, einen homogenen Katalysator mithilfe eines Linkers kovalent an einen löslichen oder heterogenen Träger zu binden, ohne dabei die homogene Reaktion in eine heterogene zu überführen.^[130]

Geeignete Linker-Positionen können während der Optimierung der Eigenschaften des Metallzentrums durch Variation der Liganden einfach identifiziert werden, da Veränderungen an diesen Stellen idealerweise keinen Einfluss auf die gewünschte Anwendung haben. In vielen Fällen zeigte sich, dass die Funktionalisierung des Arenrings eines Pinzetten-Liganden mit bestimmten *para*-Substituenten (R^1 beispielsweise OCR_3 , OSiR_3 , NCOR) nur einen sehr geringen direkten Einfluss auf die elektronische Konfiguration des Metallzentrums und die Stabilität der M-C-Bindung hat.^[60, 84] Daher wurde diese Position bevorzugt als Anknüpfungsposition für Linker verwendet.

5.2. Heterogene und polymere Träger

Goldoberflächen wurden wegen ihrer starken Wechselwirkung mit Thiolen, Thioethern und anderen schwefelhaltigen organischen Molekülen als heterogene Träger vorgeschlagen. Hierfür wurden SCS-Pinzetten-Liganden mit einem Thioether-Rest funktionalisiert und cyclopalladiert. Die Komplexe ordneten sich auf Gold selbstständig zu einer metallorganischen Monoschicht an.^[131] Diese oberflächengebundenen Organopalladium-Einheiten wurden als Kerne für den Aufbau selbstorganisierter Metallodendrimere genutzt. Die Verfolgung der Adsorption mithilfe der Rasterkraftmikroskopie erlaubt eine genaue Einstellung des Funktionalisierungsgrades und damit auch der Zahl der immobilisierten Einheiten.

Kohlenstoff-Nanoröhren werden in zunehmendem Maße als attraktive Träger für Katalysatoren und andere funktionelle Moleküle erkannt. Die selektive Monoaddition von NCN-Pinzetten-Liganden an Fulleren C_{60} , das in vielerlei Hinsicht ein repräsentatives Modell für Kohlenstoff-Nanoröhren ist, und die anschließende Metallierung mit Nickel oder Palladium lieferte Katalysatoren mit einer besonderen elektronischen Konfiguration (Abbildung 9).^[132] Wegen ihrer intensiven Farbe können diese fullerenhaltigen Katalysatoren einfach spektroskopisch detektiert werden.

Kieselgel ist eine überall vorhandene und billige Alternative als Trägermaterial. Die direkte Immobilisierung von Pinzetten-Liganden an kommerziell erhältlichem Kieselgel gelang mit harnstoffartigen Linkern, die geschützte Silanol-Endgruppen enthielten.^[133] So substituierte Pinzetten-Liganden wurden über kovalente Si-O-Si-Bindungen mit Kieselgel-Kolloiden verbunden (Abbildung 10, links). Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses derartiger Träger auf den Katalysator war mit einem Modellsystem möglich, das aus einem

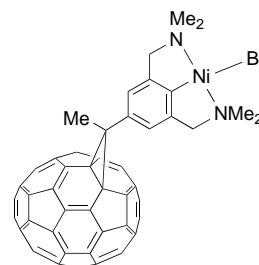


Abbildung 9. An Fulleren immobilisierter $[\text{NiBr}(\text{NCN})]$ -Katalysator als Modell für funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren.^[132]

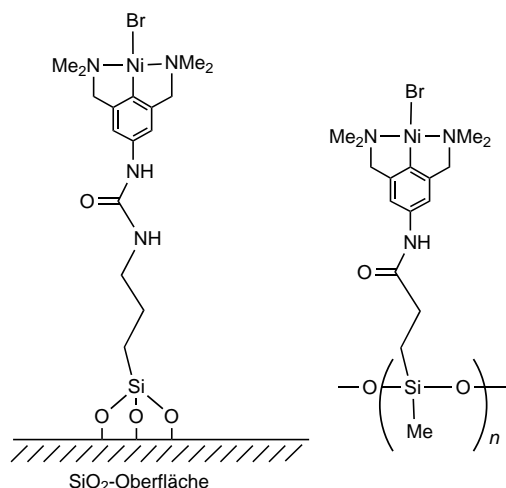


Abbildung 10. An verschiedenartige Kieselgelträger gebundene katalytisch aktive $[\text{NiBr}(\text{NCN})]$ -Einheiten.^[133, 134]

Pinzetten-Liganden bestand, der mit einem Amidlinker an lösliche Siloxanpolymere gebunden wurde (Abbildung 10, rechts).^[134] Die anschließende Nickelinsertion durch oxidative Addition führte zu einem polymergebundenen Homogenkatalysator. Die katalytischen Eigenschaften dieses immobilisierten Systems ähneln denen des monomeren Materials. Die Wiedergewinnung des Katalysators (als irreversibel desaktiviertes Ni^{III} -Derivat) ist durch Ausfällung und Filtration einfach möglich.

Auf ähnliche Art wurde ein lösliches Ethylenglycol-Polymer mit hydroxygruppenhaltigen Seitenketten als Träger für SCS-Pinzetten-Liganden eingesetzt.^[45] Die nachfolgende Palladierung führte zu Vielzentrenkatalysatoren für die Heck-Reaktion, die durch Ausfällen und Filtrieren wiedergewonnen werden konnten. Bei wiederholten Katalysezyklen zeigte sich kein Aktivitätsverlust, was in Einklang mit einer starren Immobilisierung des Palladiumzentrums ist, die ein Auschwemmen des Katalysators und eine Metall-Dissoziation verhindert. Eine elegante Verbesserung dieser Methode, die das Ausfällen des polymeren Katalysators vermeidet, aber dennoch dessen Rückgewinnung garantiert, wurde kürzlich durch thermomorphe Reaktionsbedingungen erreicht.^[135] Eine sorgfältige Wahl der Lösungsmittel (z. B. Dimethylacetamid und Heptan) ergab eine Mischung, die bei den für die Katalyse benötigten höheren Temperaturen homogen, bei Raumtemperatur aber ein Zweiphasensystem war. Dies ermöglichte eine einfache Trennung der organischen Produkte (die in Heptan löslich sind) vom polymeren Katalysator (der in der Dimethylacetamid-Phase verbleibt; Abbildung 11).

Eine wesentliche Verbesserung der Katalysator-Immobilisierung an Polymeren wurde dadurch erreicht, dass *metallierte* Pinzetten-Systeme als Monomersubstrate für die Polymerisation verwendet wurden. Dies vermeidet Schwierigkeiten, die bei der Metallinsertion in die polymergebundenen Pinzetten-Liganden häufig auftreten, wie unvollständige Reaktion oder die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten (z. B. durch Wechselwirkungen zwischen Metallzentrum und polymerem Trägermaterial). Für diese Vorgehensweise darf während der Polymerisation keine Metall-Ligand-Bindungsdissoziation auftreten. Bislang haben nur die starken M-N- und M-C-

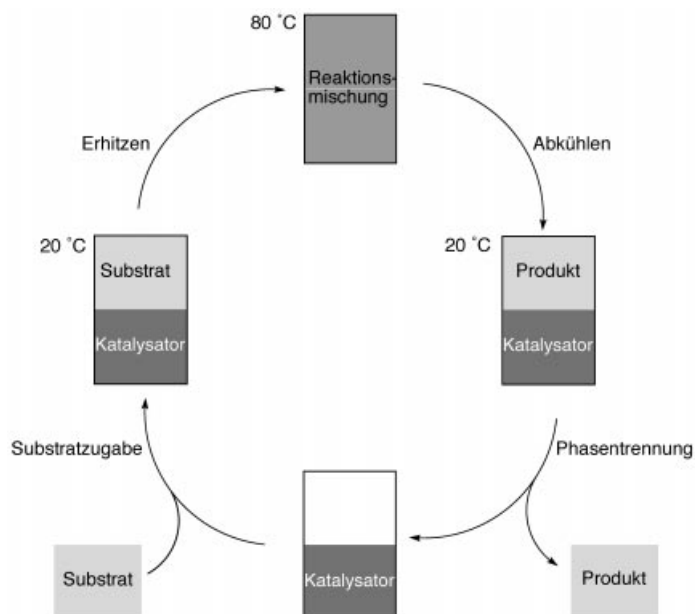
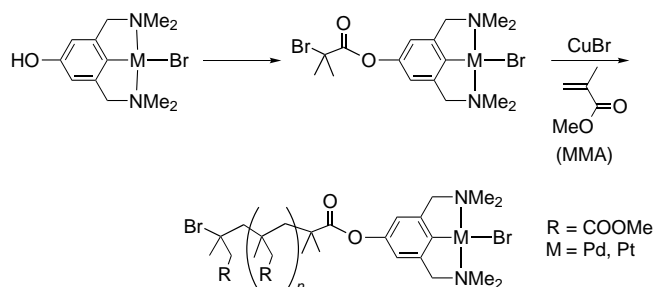


Abbildung 11. Durch einen SCS-Palladium-Komplex katalysierte Heck-Reaktion unter thermomorphen Bedingungen.^[135] Bei Raumtemperatur (links) löst sich der polymergebundene Katalysator in Dimethylacetamid, wogegen die Substrate (z. B. ArI und Methacrylat) in Heptan löslich sind. Bei höheren Temperaturen (oben) wird das System homogen und ermöglicht so eine homogene Katalyse. Beim Abkühlen wird wieder das Zweiphasensystem gebildet (rechts), und die Produkte können vom Katalysator durch einfache Phasentrennung getrennt werden (unten). Durch Zugabe einer frischen Substratlösung ist eine wiederholte Verwendung des Katalysators möglich.

Bindungen in NCN-Palladium- und -Platin-Komplexen diese Voraussetzung erfüllt. Die Funktionalisierung der aromatischen *para*-Position von Komplexen des Typs $[\text{MBr}(4\text{-R}^1\text{-NCN})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit der Initiatorgruppe $\text{R}^1 = \text{OC}(\text{O})\text{C-Me}_2\text{Br}$ und die nachfolgende ATRP-Polymerisation in Gegenwart von Methylmethacrylat (MMA) lieferte Polymethylmethacrylate (Schema 24), die funktionalisierte Endgruppen für mehrmalige katalytische Anwendungen ($\text{M} = \text{Pd}$) oder für die Gasdetecktion ($\text{M} = \text{Pt}$) enthielten.^[43] Letztere zeigen in Gegenwart von SO_2 eine starke Färbung und können daher als neuartige Sensoren und für eine schnelle Abschätzung des mittleren Molekulargewichts M_w des erzeugten Polymers verwendet werden.

Durch Filtration besser abtrennbar sollten Polymere mit einer sphärischen anstelle einer linearen Struktur sein. Derartige Polymere konnten durch die Polymerisation von ver-



Schema 24. Übergangsmetallmarkiertes Polymethylmethacrylat, das durch radikalische Polymerisation mit einem NCN-Metall-funktionalisierten Initiator erhalten wurde.

zweigigen Monomeren zu so genannten hochverzweigten Polymeren gewonnen werden.^[136] Aus sterischen Gründen bleiben funktionelle Gruppen an der Peripherie und im Innern des hochverzweigten Polymers zurück. Diese Gruppen wurden für die Verankerung von NCN-Pinzetten-Liganden über eine direkte C_{Aryl}-Si-Bindung genutzt (R¹ = hochverzweigtes Carbosilanpolymer).^[109] Fraktionen mit niedrigerem Molekulargewicht konnten bequem durch Dialyse abgetrennt werden, was zu einer beachtlichen Verringerung der Polydispersität des gewonnenen Materials führte. Durch Lithiierung und anschließende Transpalladierung waren polymetallisierte kugelförmige Makromoleküle zugänglich, die aktive Katalysatoren für die Aldolkondensation enthalten (Abbildung 12). In ersten Katalyseexperimenten erwies sich der

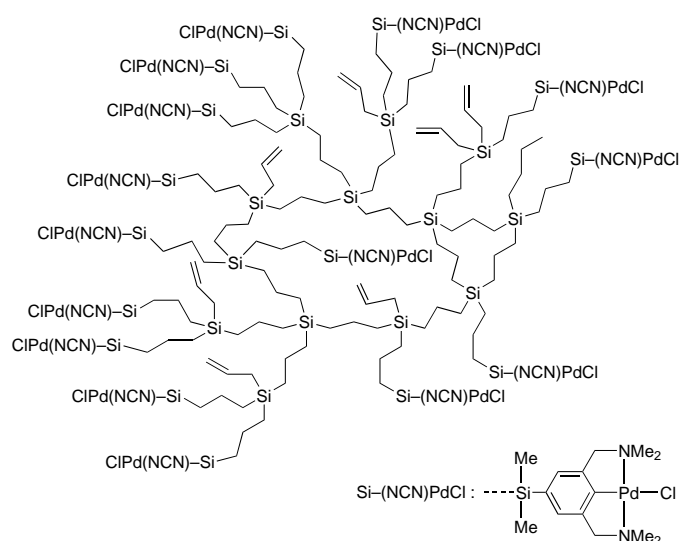


Abbildung 12. Hochverzweigtes Polymer mit katalytisch aktiven Palladium-Pinzetten-Zentren an der Peripherie. Man beachte, dass einige der Metallzentren eingekapselt und daher in einer anderen Umgebung als die Metallzentren an peripheren Stellen sind.^[109]

trägergebundene Katalysator als nur geringfügig weniger aktiv als die nichtimmobilisierte Modellspezies. Die reduzierte katalytische Aktivität wurde auf den sterisch anspruchsvollen Träger zurückgeführt, der wahrscheinlich einige Palladiumzentren abschirmt und daher die Substratbindung behindert. Alternativ könnte auch die Mikroumgebung einiger katalytischer Zentren vollständig durch den polymeren Träger und nicht durch das Lösungsmittel definiert sein. Dies würde zu lokal veränderten Löslichkeitseffekten führen, die die Reaktivität und die Produktselektivität dieser Metallzentren beeinflussen könnten.

5.3. Homogene dendritische Träger

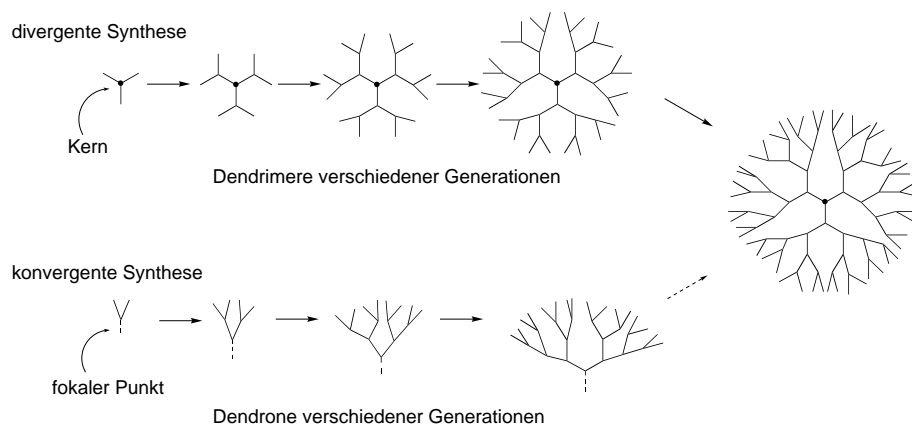
Eine Unterdrückung derartiger unerwünschter Effekte kann durch die Verwendung von Dendrimeren

als makromolekulare Träger erreicht werden.^[137] Diese baumartigen Makromoleküle werden durch ein regelmäßiges und schrittweises Wachstum unter Verwendung von repetitiven Synthesesequenzen hergestellt. Sie zeichnen sich daher durch ein wohldefiniertes Konnektivitätsmuster und eine genau bekannte Zahl funktioneller Zentren aus, die sich an der Peripherie und/oder im Kern befinden. Eine Folge dieser hochdefinierten Architektur ist, dass die Polydispersität der Dendrimeridealerweise gleich 1 ist.^[138] Variationen in der Zahl der Generationen und/oder in der Verbindung von Dendrimeren oder dendritischen Keilen sind gute Methoden, um die Größe dieser Materialien anzupassen. Dies wird unter anderem durch die Synthese von nanometergroßen Kugeln und Zylindern illustriert.^[139] Es wurde daher angenommen, dass diese nanodimensionalen Systeme einfach durch Nanofiltration aus einer Reaktionslösung abgetrennt werden können und somit die Verwendung heterogener Trenntechniken für homogen wirkende Katalysatoren ermöglichen.^[140]

Für die Synthese an der Peripherie funktionalisierter metallorganischer Dendrimer existieren zwei prinzipiell verschiedene Konzepte (Schema 25):^[141]

- 1) Eine divergente Synthese, bei der ein Dendrimerkern wiederholt mit Verzweigungseinheiten funktionalisiert,^[137a] danach die Pinzetten-Liganden-Vorstufe an der Peripherie verankert und schließlich das Metall inseriert wird.
- 2) Eine konvergente Synthese,^[137c] die von funktionalisierten (und metallierten) Liganden als dendritischen Keilen und Verzweigungseinheiten ausgeht, die wiederholt am fokalen Punkt der Dendrone angebracht werden. Die Synthese wird durch die Kupplung der Dendrone an eine Kerneinheit vervollständigt.

Die divergente Strategie ist die Methode der Wahl für die Synthese polyfunktionalisierter Dendrimer, die hochempfindliche (z. B. gegenüber Luft und Wasser) aktive (Metall-)zentren enthalten. Das wahrscheinlich größte Problem bei dieser Methode ist, dass sich die Zahl reaktiver (peripherer) Zentren mit jedem repetitiven Schritt exponentiell vergrößert, was vor allem bei höheren Dendrimergenerationen zu Schwierigkeiten bei der quantitativen Umwandlung der Endgruppen führt. Dadurch ist eine Metallinsertion durch periphere Funktionalisierung oft nicht vollständig und mühsam. Diese Schwierigkeiten werden mit einer konvergenten Stra-

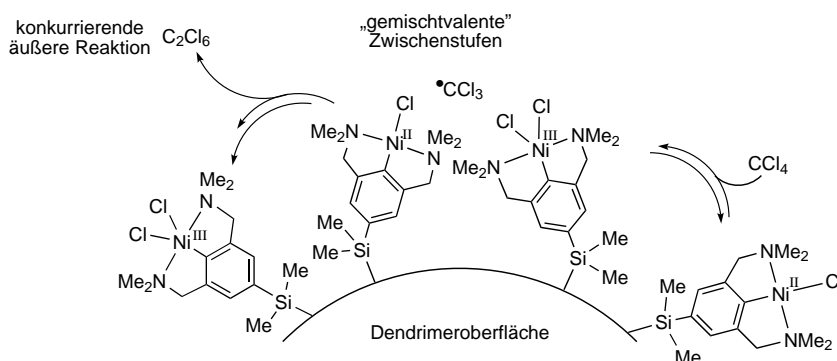


Schema 25. Schematische Darstellung von divergenten und konvergenten Dendrimer-synthesen.

ategie elegant umgangen, da hier die Zahl der reaktiven Zentren in jedem Wachstumsschritt (unabhängig von der Zahl der Generationen) gleich bleibt. Allerdings ist dann eine hohe Stabilität der Metallkomplex-Einheit unter den Bedingungen der Dendrimer-synthese (d.h. bei der Kupplung der Keile an die Verzweigungspunkte und den Kern) essentiell.

Anfangs stand die divergente Metallodendrimer-Synthese mit relativ inerten Carbosilan-Dendrimeren im Zentrum. Die kovalente Verknüpfung des Pinzetten-Liganden mit den dendritischen Silyl-Endgruppen wurde entweder direkt oder mithilfe von Carbamat-Linkern vorgenommen.^[36c, 142] Katalytisch aktive Nickelzentren wurden durch eine oxidative Addition oder durch Lithiierung/Transmetallierung eingebaut, was zu Katalysatorsystemen (Abbildung 13) für die ATRA-Additionsreaktion führte. Abhängig von der Zahl der Generationen und dem Verzweigungsmuster des verwendeten dendritischen Carbosilanträgers wurden Nanoarchitekturen mit einem Durchmesser von 2-3 nm erhalten. Bis zu 36 Nickelzentren konnten in die größte Struktur eingebaut werden. Eine vollständige Funktionalisierung der Peripherie ist schwierig zu erreichen und mithilfe verschiedener Analysemethoden (Elementaranalyse, Integration von NMR-Signalen) wurde eine durchschnittliche Beladung von ca. 80 % ermittelt. Die nur partielle Belegung der dendritischen Oberfläche mit Nickel wird mit unvollständiger Transmetallierung und teilweiser Zersetzung der hochempfindlichen polyolithierten Vorstufe (z.B. durch Hydrolyse) erklärt. Trotzdem erwiesen sich diese Dendrimer-immobilisierten Spezies als nützliche Katalysatoren. Mithilfe von Nanofiltrationsmembranen können diese Katalysatoren am Ende der Reaktion ef-

fizient von der Produktlösung separiert werden. Die Eignung dieser Methode ist stark von der molekularen Dimension des Dendrimers abhängig, die wiederum eine direkte Folge der Dendrimergeneration und des verwendeten Linkers ist (siehe Schema 25). Eine Erhöhung der Dendrimergeneration führte überraschend zu einem Abfall der katalytischen Aktivität, und ein dendritischer Katalysator mit 36 Nickelzentren war bereits nach einer Stunde und 10 % Umsatz vollständig inaktiv.^[143] Dieser Dendrimereffekt kann verstanden werden, wenn man sich die kurzen intramolekularen Ni...Ni-Abstände in diesen Makromolekülen vor Augen hält, die die Wechselwirkungen zwischen den aktivierten Substraten (z.B. $\cdot\text{CCl}_3$ -Radikalen in der Kharasch-Addition) begünstigen. Dies fördert die Vororganisation von $\cdot\text{CCl}_3$ -Radikalen auf der Dendrimeroberfläche für die Bildung von z.B. C_2Cl_6 (Schema 26). Diese Rekombination konkurriert mit der Reaktion der Radikale mit Methylmethacrylat und verringert außerdem die Radikalkonzentration, was die notwendige Reduktion des persistenten Nickel(III)-Radikals zur kataly-



Schema 26. Desaktivierungswege in der Nickel-katalysierten Kharasch-Addition unter der Annahme, dass sich die katalytisch aktiven Zentren in enger Nachbarschaft befinden, wie dies an der Peripherie von Dendrimeren höherer Ordnung der Fall ist.

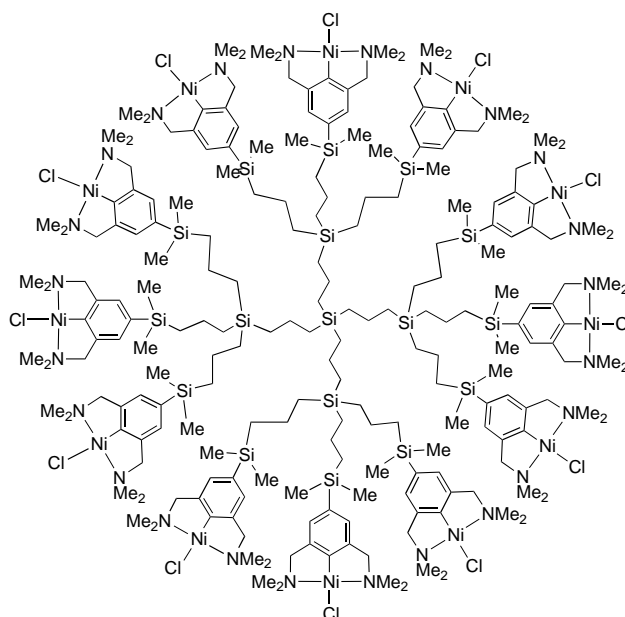
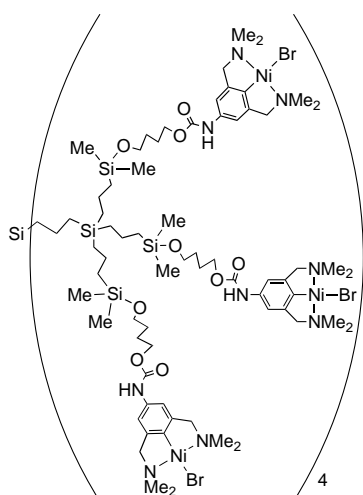
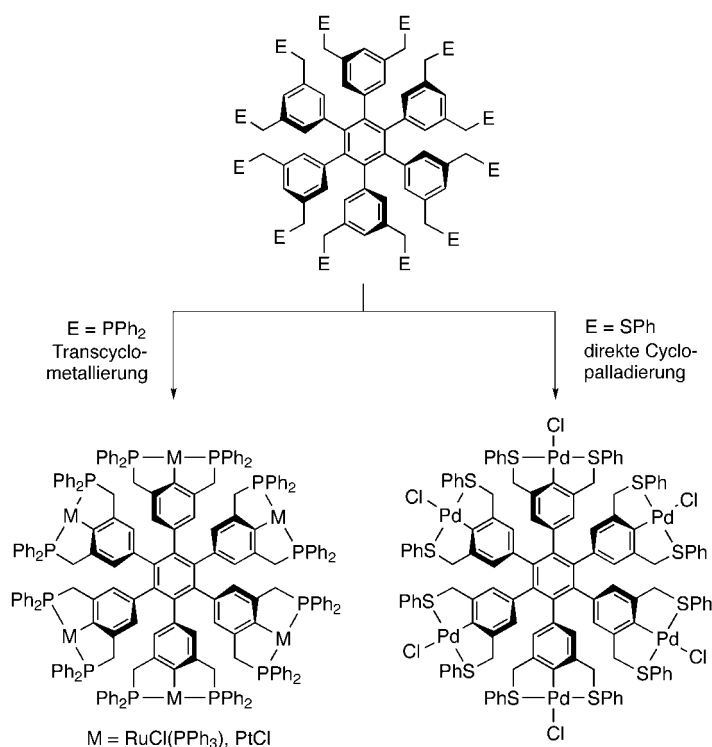


Abbildung 13. Die Immobilisierung von Nickelkatalysatoren an der Peripherie von Carbosilan-Dendrimeren führt zu löslichen makromolekularen Katalysatoren, die homogen arbeiten und durch Nanofiltrationstechniken zurückgewonnen werden können.^[36c, 142]

tisch aktiven Nickel(II)-Spezies verhindert. Dies unterbricht den Katalysezyklus und führt schließlich zur vollständigen Desaktivierung des Katalysators, hervorgerufen durch eine zu dicht besetzte Oberfläche.

Unerwünschte Metall-Metall-Wechselwirkungen dieser Art können durch die Verwendung von formbeständigen Makromolekülen verhindert werden, die die Metall-Pinsetten-Einheit in eine spezifische relative Orientierung zwingen. Ein weiterer Vorteil derartiger Kerne ist, dass Metallodendrimere von beachtlicher Größe bereits bei einer niedrigen Generationenzahl möglich sind. Dies reduziert die aufwändige Mehrschrittsynthese von Dendrimern höherer Generation auf einige wenige repetitive Schritte, ohne dass dabei die für eine Anwendung von Nanofiltrationsmembranen benötigten Eigenschaften verloren gehen. Diese Überlegungen führten zur Synthese eines „Wagenrad“-Moleküls, das sechs Pinsetten-Liganden enthält, von denen jeder durch eine $C_{Ar\text{yl}}$ - $C_{Ar\text{yl}}$ -Bindung an einen zentralen Benzolkern gebunden ist.^[144] Die gewählte Syntheseroute erlaubte den Einbau einer Reihe von Donorgruppen E in den Liganden.

Die vollständige Metallierung aller sechs Pinsetten-Einheiten mit Platin- oder Rutheniumzentren (für $E = PPh_2$) gelang nur durch Transcyclometallierung^[37] mit einer Vorstufe vom $[M(NCN)]$ -Typ (Schema 27). Die direkte Cyclometallie-

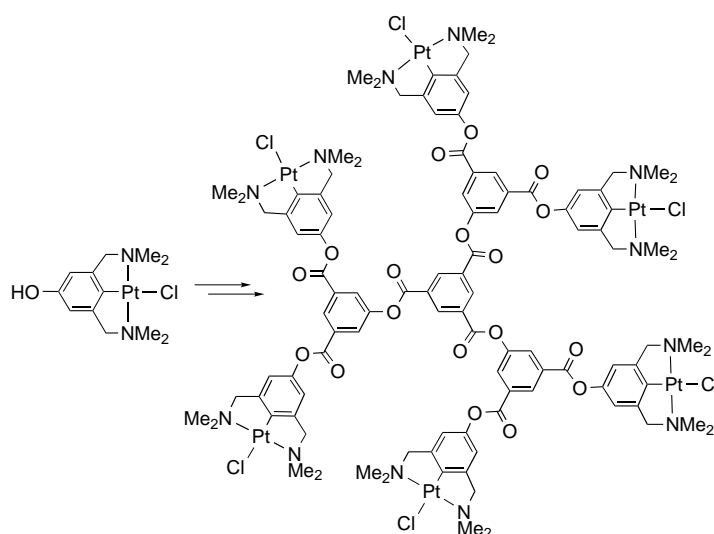


Schema 27. Zwei Synthesewege zu hexametallicierten Wagenrad-Makromolekülen.

rung oder die Transmetallierung ergaben wohl wegen der hohen lokalen Phosphinkonzentration an der Dendrimerperipherie nicht das hexametallicierte Produkt. Im Gegensatz dazu ließ sich die Schwefelverbindung ($E = SPh$) direkt palladieren (Schema 27). Eine Einkristallstrukturanalyse des gebildeten hexapalladierten Komplexes offenbarte einen

Durchmesser von 2.1 nm und einen Torsionswinkel von ca. 22° zwischen den Pinsetten-Arenringen und dem Benzolring im Kern, was eine Wagenrad-Struktur ergibt. Weiterhin wurde gezeigt, dass man durch die Einführung von starren Acetylen-Abstandshaltern, die die makromolekulare Formtreue nicht beeinflussten, die dendritischen Dimensionen gezielt anpassen kann.^[145] Bislang hat allerdings die geringe Löslichkeit dieser hexametallicierten Systeme ihren Einsatz als homogene Katalysatoren stark eingeschränkt.

Auch für homogene Sensoren sind ein wohldefiniertes Verknüpfungsmuster und eine genaue Kontrolle der Metallbeladung essentiell, da eine quantitative Substratdetektion Sensoren mit einer exakt bekannten Zahl von Erkennungseinheiten erfordert.^[146] Derartige Materialien sind durch das selektive Aufbringen von sensoraktiven Organoplatin-Einheiten für die reversible Detektion von SO_2 -Gas auf die Dendrimer hergestellt worden.^[60] Dies kann z. B. durch die Immobilisierung von Platinkomplexen $[PtX(HO-NCN)]$ mit einer phenolischen Funktionalität an diese Makromoleküle geschehen. Wegen der exzellenten Stabilität dieses metallorganischen Synthons konnte eine vollständig konvergente Synthesestrategie angewendet werden. Dabei wurde zunächst der Pinsetten-Ligand platiniert und anschließend folgten Entschützungs/Veresterungs-Sequenzen an den Verzweigungspunkten oder am Kern (Schema 28). Auf diese Art

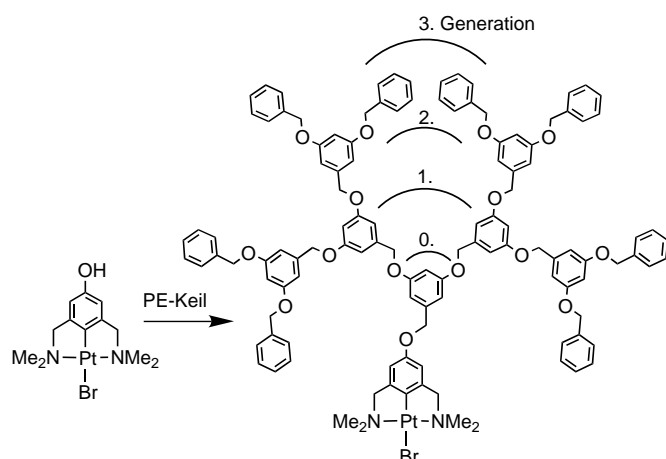


Schema 28. Konvergente Synthese von an der Peripherie funktionalisierten Platindendrimern aus robusten Platinbausteinen.

konnte ein Arylesterdendrimer mit vielen Metallzentren und quantitativ funktionalisierten Endgruppen erhalten werden.^[44, 60a] Alle peripheren Arylplatinzentren in diesen Metallodendrimern erwiesen sich als voneinander unabhängige Sensoreinheiten, was in Einklang mit einem konformativ fixierten Gerüst des Arylesterdendrimers und mit vernachlässigbar kleinen Metall-Metall-Wechselwirkungen ist. Die geringe Löslichkeit dieser makromolekularen Sensoren in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist für Anwendungen in homogener Phase ein gewichtiger Nachteil; damit zeigen diese Systeme Parallelen zu anderen an der Peripherie

funktionalisierten Metallodendrimeren (z.B. die Wagenrad-Strukturen).^[144]

Wichtige physikalische Eigenschaften (Oberflächenverhalten, Größe, Löslichkeit) von Metallodendrimeren können durch die Verwendung kernfunktionalisierter dendritischer Keile angepasst werden. In derartigen Makromolekülen werden diese Eigenschaften im Allgemeinen durch die periphere Konstitution bestimmt und sind damit von der chemischen Aktivität unabhängig, wenn sich das funktionelle Zentrum (Sensor, Katalysator) am fokalen Punkt befindet.^[147] Dieses einzigartige Merkmal erlaubt eine unabhängige Anpassung der physikalischen und der chemischen Eigenschaften. Dieses Konzept wurde genutzt, um dendritische Keile des Fréchet-Typs am Kern mit einem Platin-Pinzetten-Komplex zu funktionalisieren (Schema 29).^[148] Diese metallodendriti-



Schema 29. Kernfunktionalisierte Metallodendrimere, deren Größe und Retentionseigenschaften bei der Nanofiltration angepasst werden können, indem die Generation des dendritischen Keils verändert wird. PE = Polyether.

schen Keile sind bemerkenswert besser löslich als die entsprechenden an der Peripherie funktionalisierten Metallodendrimere und waren so für homogene Membranreaktionen einsetzbar. Die verwendeten Platinkomplexe sind in Gegenwart eines Überschusses an SO_2 orangefarben, was ihre Detektion erleichtert. Die Dendrimergröße und das -molekulargewicht korrelierten mit den Retentionseigenschaften, was die Identifikation von dendritischen Keilen ermöglichte, die sich für die Anwendung der Nanofiltration eignen. Für derartige Anwendungen werden keine sehr hohen dendritischen Generationen benötigt. Ein Ersetzen des Platins im Kern durch Nickel führte zu dendritischen Katalysatoren mit definierten Retentionseigenschaften. Belädt man ein Membran-bedecktes Gefäß mit einer Lösung eines Metallodendrimers von geeigneter Größe, so erhält man ein abgegrenztes Katalysatorsystem, das in einer Lösung vollständig homogen operiert, aber nach der Reaktion von der Lösung durch einfaches Entfernen des Gefäßes getrennt werden kann (Abbildung 14). Es wurde gezeigt, dass eine derartige Abtrennung des Katalysators eine geeignete Technik zur Entwicklung mehrfach wiederverwendbarer Katalysatoren ist, die bequem rückgewonnen, regeneriert und gelagert werden können.

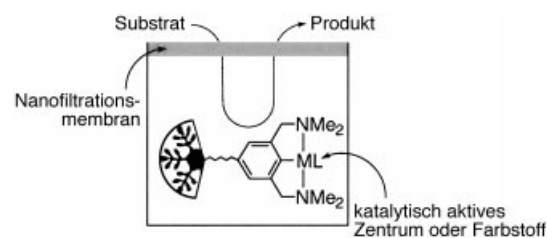


Abbildung 14. Anwendung von metallodendritischen Materialien, die in einem Membran-bedeckten Gefäß eingeschlossen sind, z.B. als Nano-Farbstoffe oder als bei Normaldruck arbeitende, mehrfach wiederverwendbare Katalysatoren.^[148]

6. Ausblick

Frühe Studien zur Synthese von chiralen Triorganozinnhalogeniden mit einer stabilen Konfiguration haben uns zum Konzept der intramolekularen Stabilisierung geführt. Bei dem Versuch, wasserlösliche Triorganozinnverbindungen herzustellen, wurden NCN-Pinzetten zum ersten Mal eingesetzt.^[2b,c] Die beobachtete starre *N,C,N*-dreizählige Koordination in diesen Komplexen (vgl. jedoch die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten in Abbildung 1) ließ es möglich scheinen, Cyclen aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung in der Übergangsmetallchemie und der homogenen Katalyse zu steuern. Die ersten Experimente konzentrierten sich auf die oxidative Addition von Platin-Pinzetten-Verbindungen $[\text{PtX}(\text{NCN})]$, die für die Triflate zur Entdeckung neuartiger Areniumplatin-Verbindungen führten (siehe Abbildung 5). Dies war der Beginn der Forschung, die hier beschrieben wurde.

Rund zwanzig Jahre und viele Experimente und Überraschungen später können wir sagen, dass die Übergangsmetallchemie mit Pinzetten-Liganden eine Vielzahl interessanter Gebiete erschlossen hat:

1. Vergleichende Studien der Chemie von Komplexen mit einer M-C_{Aryl} -Einfachbindung und einigen zusätzlichen Liganden gegenüber Komplexen mit einer $\text{M-C}_{\text{Aryl}}-\sigma$ -Bindung, die intramolekular durch zwei neutrale Liganden unterstützt wird.
2. Neue Arten und mechanistische Details metallvermittelter Reaktionen wie Umlagerungen der M-C_{Aryl} -Einheiten, C-C-Kupplungen und selektive Spaltungen von C-C-Bindungen, die Reaktivität von Areniumionen und die Stabilisierung verschiedener vorgeschlagener Intermediate, z.B. bei der oxidativen Addition.
3. Neuartige metallorganische Eigenschaften, die auf das Vorliegen definierter Metall-Ligand-Einheiten zurückzuführen sind, konnten genutzt werden, um neue Ideen auszuprobieren, wie die Immobilisierung von homogenen Katalysatoren, die Markierung von Dendrimeren und hochverzweigten Polymeren, die reversible Bindung von H_2 (H_2 -Speicherung) und das Detektieren kleiner Moleküle wie SO_2 .
4. Neues katalytisches Verhalten, z.B. von NCN-Nickel-Komplexen als Redoxkatalysatoren, die in vielerlei Hinsicht alternativen Systemen für ähnliche Reaktionen überlegen sind.

Schließlich sei noch angemerkt, dass die hier beschriebenen Konzepte nicht nur für Metalle der Platingruppe gelten, sondern bereits auch in der Chemie der frühen Übergangsmetalle,^[149] der Lanthanoide^[150] und von Hauptgruppenelementen^[151] erfolgreich Anwendung gefunden haben.

Die Entwicklung und Optimierung von funktionellen Materialien ist sicherlich eine der wichtigsten Herausforderungen in der modernen Chemie und erfordert wohldefinierte, abstimmbare Systeme, d. h. funktionelle Einheiten, die auf chemischem Niveau maßgeschneidert werden können. Metallkomplexe mit Pinzetten-Liganden haben sich als herausragende Kandidaten für diese Zwecke erwiesen. Die künftige Forschung muss sich immer mehr auf die Einbindung dieser funktionellen Materialien (z. B. Katalysatoren, Lichtsammelantennen oder Sensoren) in makroskopische Apparate für Routineanwendungen konzentrieren. Dies erfordert eine starke interdisziplinäre Kooperation mit verschiedenen Gebieten wie der Physik, der Biologie, dem Ingenieurwesen und der Medizin. Ein besonderes Problem stellt die angemessene Übersetzung der Anwenderwünsche (d. h. physikalischer Eigenschaften) in (supra)molekulare Veränderungen erfolgversprechender Materialien dar. Um dieses anspruchsvolle Ziel zu erreichen, wird eine ausgewogene Kombination von tief gehendem chemischem Verständnis und glücklichem Zufall essentiell bleiben.

7. Addendum

Das weiterhin bestehende Interesse an der Pinzetten-Chemie mit Metallen der Platingruppe kommt durch eine Anzahl von erwähnenswerten Artikeln zum Ausdruck, die seit dem Einreichen des Manuskripts dieses Beitrags erschienen sind. So wurde über die Synthese neuer PCP-Osmium-^[152] und NCN-Rhodium(II)-Komplexe berichtet (zu Abschnitt 2).^[153] Die vielfältige Koordinationschemie von (immobilisierten) SCS-Palladium-Einheiten wurde zum Aufbau von selbstorganisierten supramolekularen Strukturen verwendet (zu Abschnitt 3.3).^[154] Weiterhin wurde kürzlich der Mechanismus der C_{Aryl}-C_{Alkyl}-Aktivierung mit PCN-Rhodium-Komplexen theoretisch untersucht (zu Abschnitt 4.1).^[155] Außerdem haben sich Palladium-Pinzetten-Komplexe als neuartige Katalysatoren für C-C-Kupplungen herausgestellt (zu Abschnitt 4.2).^[156, 157] Schließlich sind chirale Phebox-Rhodium(III)-Verbindungen als aktive Katalysatorvorstufen für die asymmetrische Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Danishefsky-Dienen und Glyoxylaten eingesetzt worden.^[158]

Wir danken den vielen Kollegen, Doktoranden und Postdocs, deren Namen im Literaturverzeichnis erscheinen, für ihre Unterstützung und ihren Enthusiasmus. Insbesondere möchten wir Professor A. L. Spek für seine wichtigen Beiträge zur kristallographischen Charakterisierung der Komplexe danken. Finanzielle Unterstützung wurde durch die Universität Utrecht, den Niederländischen Rat für Chemische Wissenschaften (CW-NWO) und die Europäische Union (COST Chemistry Actions D2 und D12) gewährt.

Eingegangen am 13. März 2001 [A457]
Übersetzt von Dr. Stephan Gründemann, Yale

- [1] a) G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139; b) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327; c) M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73; d) I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 287; e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *28*, 37; f) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451; g) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2897.
- [2] a) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020; b) G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 250; c) G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233; d) C. S. Creaser, W. C. Kaska, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L325.
- [3] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.
- [4] Es wurde auch über Organometallkomplexe von Elementen der Platingruppe mit starren, C,E,C-koordinierenden Pinzetten-Liganden, die formal neutral oder dianionisch sind, berichtet. Für Beispiele siehe: a) C. Deuschel-Cornioley, T. Ward, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 130; b) G. W. V. Cave, F. P. Fanizzi, R. J. Deeth, W. Errington, J. P. Rourke, *Organometallics* **2000**, *19*, 1355; c) W. Lu, C. W. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Organometallics* **2001**, *20*, 2477; d) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201. Manchmal werden verwandte aliphatische dreizählige ECE-Liganden ebenfalls als Pinzetten bezeichnet. Die strukturellen und chemischen Eigenschaften ihrer Metallkomplexe sind aber oft sehr verschieden von denen der Pinzetten-Komplexe mit einer anionischen Aryleinheit. Daher werden sie hier nicht weiter diskutiert. Für weitere Informationen über dreizählige Pinzetten-Liganden, in denen der metallgebundene Kohlenstoff nicht Teil eines aromatischen Systems ist, siehe: e) C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, K. J. Odell, B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373; f) N. A. Al-Salem, H. D. Empsall, R. Markham, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1972; neuere Beispiele findet man in: g) A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 2061, zit. Lit.
- [5] Pinzetten-Komplexe von Eisen und Cobalt, den beiden anderen Metallen dieser Gruppe in der ersten Periode, sind sehr selten und weitgehend unerforscht; für Details siehe Lit. [2d] und: a) A. de Koster, J. A. Kanter, A. L. Spek, A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, K. Vrieze, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 893; b) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4723; c) M. R. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1539.
- [6] Für andere Koordinationsarten siehe: a) M. H. P. Rietveld, D. M. Grove, G. van Koten, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751; für repräsentative Koordinationsarten siehe: b) C. A. Olazábal, F. P. Gabbañi, A. H. Cowley, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, *Organometallics* **1994**, *13*, 421; c) H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, D. M. Grove, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, P. van der Sluis, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9773; d) F. Carré, C. Chuit, J. P. Corriu, A. Fanta, A. Mehdi, C. Reyé, *Organometallics* **1995**, *14*, 194; e) M. Contel, D. Nobel, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 3288; f) H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, H. F. Haarman, D. M. Grove, E. Horn, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 996.
- [7] Eine frühere Übersicht ist Lit. [3]. Für speziellere Übersichtsartikel zur Pinzetten-Chemie siehe Lit. [6a] und: a) B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870; b) P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759.
- [8] Über einen Hybrid-Pinzetten-Liganden mit einer PCN-Donoreinheit wurde ebenfalls berichtet: M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, *16*, 3981.
- [9] a) M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, *17*, 1227; b) J. Vicente, A. Arcas, M.-A. Blasco, J. Lozano, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1998**, *17*, 5374.
- [10] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [11] H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6.
- [12] a) M. A. Bennett, H. Jin, A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 249; b) F. Gorla, L. M. Venanzi, A. Albinati, *Organometallics* **1994**, *13*, 43; c) R. J. Cross, A. R. Kennedy, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 227; d) M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, L.

- Hassner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 3873; e) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Terron, G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2251; f) M. W. Hänel, D. Jakubik, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 333.
- [13] a) M. E. van der Boom, M. Gozin, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, F. Frolow, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7068; siehe auch b) P. Steenwinkel, S. Kolmschot, R. A. Gossage, P. Dani, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 477.
- [14] E = PPh₂: a) T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 5687; b) G. Jia, M. Lee, H. P. Xia, I. D. Williams, *Organometallics* **1996**, *15*, 5453; c) G. Jia, H. M. Lee, I. D. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 173; E = PtBu₂: d) D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1734.
- [15] D. G. Gusev, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 3429.
- [16] a) T. B. Wen, Y. K. Cheung, J. Yao, W.-T. Wong, Z. Y. Zhou, G. Jia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3803; b) D. G. Gusev, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2001**, *20*, 1001.
- [17] a) S. Nemeš, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442; b) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6531; c) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13415; d) A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 2341.
- [18] M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699.
- [19] B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406.
- [20] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1808; b) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215; c) J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 171. Über eine analoge Cyclometallierung mit Rhodium-Ausgangskomplexen unter Verwendung eines NCN-Pinzetten-Liganden mit Benzimidazol-Donorgruppen wurde ebenfalls berichtet: d) S. Rüttimann, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 392; e) V. Gayathri, E. G. Leelamani, N. M. N. Gowda, G. K. N. Reddy, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2351.
- [21] Allerdings ist die *ortho,ortho*-Biscyclometallierung von NC(H)N-Liganden mit geeigneten Rhodium(III)-Ausgangskomplexen beobachtet worden: A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, K. Vrieze, C. Slob, H. Krabbendam, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1014.
- [22] a) P. Steenwinkel, R. A. Gossage, T. Maunula, D. M. Grove, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 763; b) J.-M. Valk, J. Boersma, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 213.
- [23] M. Beley, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4539.
- [24] D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1999**, *18*, 3337.
- [25] a) A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1477; siehe auch: b) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3487.
- [26] J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2312.
- [27] a) N. Lucena, J. Casabó, L. Escriche, G. Sánchez-Castelló, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3009; siehe auch: b) Y. Nojima, M. Nonoyama, K. Nakajima, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3795.
- [28] Bisläng ist nur ein Bericht über Platinkomplexe [PtX(SCS)] mit SCS-Pinzetten-Liganden erschienen: G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1992**, *11*, 3063.
- [29] a) L. A. van de Kuil, H. Luitjes, D. M. Grove, J. W. Zwikker, J. G. M. van der Linden, A. M. Roelofsen, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 468; b) A. Ford, G. van Koten, *J. Org. Chem.*, eingereicht; c) G. Rodríguez, M. Albrecht, A. Ford, G. van Koten, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] a) D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels, R. Zoet, A. L. Spek, *Organometallics* **1984**, *3*, 1003; b) J. A. M. van Beek, G. van Koten, M. J. Ramp, N. C. Coenjaarts, D. M. Grove, K. Goubiltz, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3059.
- [31] A. J. Canty, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 195.
- [32] A. Pape, M. Lutz, G. Müller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2281.
- [33] M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 271.
- [34] Ausnahmen bilden Komplexe mit sperrigen Substituenten an den Benzylpositionen: J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 463.
- [35] a) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490; b) W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1420; c) E. Wehman, J. T. B. H. Jastrzebski, J. M. Ernsting, D. M. Grove, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 145; d) R. Schlengermaun, J. Sieler, S. Jelonek, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* **1997**, 197; e) P. Steenwinkel, S. L. James, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1440.
- [36] Ru: a) J.-P. Sutter, S. L. James, P. Steenwinkel, T. Karlen, D. M. Grove, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 941; Ir: b) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, R. A. Nordemann, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, *7*, 1549; Ni: c) A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12112; Pd, Pt: d) D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6609; e) J. Terheijden, G. van Koten, F. Muller, D. M. Grove, K. Vrieze, E. Nielsen, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 401.
- [37] a) P. Dani, M. Albrecht, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 4468; b) M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822; siehe auch: c) M. Albrecht, S. L. James, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 709.
- [38] Es sei darauf hingewiesen, dass der Begriff „Austausch von cyclometallierten Liganden“, den A. D. Ryabov vorgeschlagen hatte, allgemeiner ist und das vollständige Lösen des Liganden vom Metall nicht ausschließt. Für eine Zusammenfassung dieser Arbeiten siehe: A. D. Ryabov in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, **1992**, S. 271; für andere Beispiele von Transcyclometallierungen, obwohl nicht als solche bezeichnet, siehe auch: b) J.-P. Djukic, A. Maisse, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 65; c) P. S. Pregosin, F. Wombacher, A. Albinati, F. Lianza, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 249; d) A. D. Ryabov, R. van Eldik, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 783; e) F. Maassarani, M. Pfeffer, A. L. Spek, A. M. M. Schreurs, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4222.
- [39] J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1715.
- [40] F. Maassarani, M. F. Davidson, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, M. A. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 327.
- [41] a) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11317; b) P. Dani, M. A. M. Toorneman, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 5287.
- [42] M. Albrecht, H. P. Dijkstra, G. van Koten, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [43] C. Bezemer, R. J. M. Klein Gebbink, M. Albrecht, N. J. Hovestad, D. Haddleton, A. L. Spek, G. van Koten, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [44] a) P. J. Davies, D. M. Grove, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 800; b) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1998**, 1003.
- [45] D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, Y.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531.
- [46] a) S. Back, R. A. Gossage, M. Lutz, I. del Río, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 3296; für eine Furyl-Schutzgruppe siehe: b) W. D. Cotter, L. Barbour, K. L. McNamara, R. Hechter, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11016.
- [47] a) M. Schmülling, D. M. Grove, G. van Koten, R. van Eldik, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 1384; für ähnliche

- Untersuchungen an *cis*-[PtX(CNN)] siehe: b) R. Romeo, M. R. Plutino, L. M. Scolaro, S. Stoccoro, G. Minghetti, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4749.
- [48] P. Steenwinkel, S. L. James, R. A. Gossage, D. M. Grove, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, *17*, 4680.
- [49] A. A. H. van der Zijden, G. van Koten, R. A. Nordemann, B. Kojic-Prodic, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, *7*, 1957.
- [50] a) H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 927; b) D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 231; c) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335.
- [51] J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1.
- [52] a) J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2655; b) J. N. Louwen, D. M. Grove, H. J. C. Ubbels, D. J. Stufkens, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1983**, *38*, 1657.
- [53] a) A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1982**, *1*, 1066; b) A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 93; c) J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1995**, *14*, 3584.
- [54] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2878.
- [55] J. Terheijden, P. W. Mul, G. van Koten, H. C. Stam, *Organometallics* **1986**, *5*, 519.
- [56] U. Schimmelpfennig, R. Zimmering, K. D. Schleinitz, R. Stösser, E. Wenschuh, U. Baumeister, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1931.
- [57] Abhängig von der Basizität und den Koordinationseigenschaften des Gegenions findet Protonenchelatisierung über eine 3c-4e-Bindung statt (Bildung von $\text{Pt}^{\text{II}} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Substrukturen) oder oxidative Addition, was zur Bildung eines Hydridkomplexes führt ($\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen). Für Details siehe: I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, P. de Vaal, A. Dedieu, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5484.
- [58] A. Albinati, F. Lianza, P. S. Pregosin, B. Müller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2522.
- [59] a) D. Hedden, D. M. Roundhill, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, *5*, 1336; b) A. Albinati, C. G. Anklin, F. Ganazzoli, H. Rüegg, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 503; c) A. Albinati, C. Arz, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 508; d) I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, H. Kooijman, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9916.
- [60] a) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1431; b) M. Albrecht, M. Schlupp, J. Bargon, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2001**, 1874.
- [61] D. M. P. Mingos, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 1.
- [62] M. Albrecht, R. A. Gossage, U. Frey, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, A. E. Merbach, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 850.
- [63] a) „Platinum, Gold and Other Metal Chemotherapeutic Agents“: I. M. Ismail, P. J. Sadler, *ACS Symp. Ser.* **1983**, *209*, 171; b) P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247.
- [64] M. Albrecht, G. Rodriguez, J. Schoenmaker, G. van Koten, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3461.
- [65] a) W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1213; b) W. T. S. Huck, R. Hulst, P. Timmerman, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1006; c) W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 165.
- [66] W. T. S. Huck, B. Snellink-Ruël, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Organometallics* **1997**, *16*, 4287.
- [67] W. T. S. Huck, L. J. Prins, R. H. Fokkers, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6240.
- [68] a) W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, E. G. Keim, M. M. A. Smithers, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8293; b) W. T. S. Huck, B. H. M. Snellink-Ruël, J. W. T. Lichtenbelt, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1997**, *9*; c) W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1213.
- [69] a) S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, J. A. Wisner, *Organometallics* **1998**, *17*, 2324; b) P. Steenwinkel, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, *17*, 5411.
- [70] S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1395.
- [71] J. R. Hall, S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 121.
- [72] a) J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4351; b) J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5656; c) B. R. Cameron, S. J. Loeb, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5498.
- [73] a) J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7031; b) J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1203.
- [74] a) K. Hiraki, J. Tsutsumida, Y. Fuchita, *Chem. Lett.* **1986**, 337; b) J. Terheijden, G. van Koten, J. A. M. van Beek, B. K. Vriesema, R. M. Kellogg, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *Organometallics* **1987**, *6*, 89; c) K. Hiraki, Y. Fuchita, Y. Ohta, J. Tsutsumida, K. I. Hardcastle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 833.
- [75] a) P. J. Davies, N. Veldman, D. M. Grove, A. L. Spek, B. T. G. Lutz, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1959; b) S. L. James, G. Verspui, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1997**, 351; c) M. Q. Slagt, A. L. Spek, G. van Koten, unveröffentlichte Ergebnisse. d) Es sei darauf hingewiesen, dass ein metallgebundenes Chlorid ein starker Wasserstoffbrücken-Acceptor ist. Für eine ähnliche Wasserstoffbrücken-vermittelte Selbstorganisation mit den Bromid- und Iodid-Analoga sind bislang keine Anzeichen gefunden worden.
- [76] M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, *406*, 970.
- [77] M. Albrecht, M. Lutz, A. M. M. Schreurs, E. T. H. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3797.
- [78] a) J.-P. Sutter, M. Beley, J.-P. Collin, N. Veldman, A. L. Spek, J.-P. Sauvage, G. van Koten, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *253*, 215; b) P. Steenwinkel, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, *17*, 5647; für analoge Diplatinkomplexe siehe: c) S. L. James, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1996**, 253; d) M. C. Lagunas, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, *17*, 731.
- [79] M. Beley, J.-P. Collin, R. Louis, B. Metz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8521.
- [80] N. Ashkenazi, A. Vignalok, S. Parthiban, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8797.
- [81] J. Terheijden, G. van Koten, I. C. Vinke, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2891.
- [82] D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels, *Organometallics* **1982**, *1*, 1366.
- [83] M. F. Davidson, D. M. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1562.
- [84] a) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11898; b) M. Albrecht, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7233.
- [85] S.-Y. Liou, M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 687.
- [86] a) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9774; b) B. Rybtchinski, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4528.
- [87] A. Sundermann, O. Uzan, D. Milstein, J. M. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7095.
- [88] Eine konkurrierende $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}^+$ -Aktivierung ($\text{ArCH}_2-\text{CH}_3$) in PC(Et)P-Pinzetten-Liganden ist nicht beobachtet worden und scheint thermodynamisch und kinetisch weniger bevorzugt zu sein als eine $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}^+$ ($\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) und auch als eine $\text{ArCH}(\text{Me})-\text{H}$ -Aktivierung. Siehe Lit. [17c] und S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1965.
- [89] a) M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1994**, *370*, 42; für eine mechanistische Studie zur Methylenübertragung siehe: b) R. Cohen, M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7723.
- [90] M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, A. Vignalok, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 625.

- [91] a) M. Gandelman, A. Vigalok, L. Konstantinovski, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9848; b) R. H. Crabtree, *Nature* **2000**, *408*, 415.
- [92] a) A. Vigalok, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7873; b) A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 477; c) A. Vigalok, B. Rybtchinski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 895; d) A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 2341.
- [93] A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 406.
- [94] a) H. M. Lee, J. Yao, G. Jia, *Organometallics* **1997**, *16*, 3927; die Reaktivität von PCP-Ruthenium-Komplexen ist mit der ähnlicher Komplexe mit facial koordinierenden Liganden verglichen worden: b) G. Jia, C. P. Lau, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 37.
- [95] A. Vigalok, O. Uzan, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539.
- [96] L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1735.
- [97] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics* **1990**, *9*, 903.
- [98] a) J. A. M. van Beek, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5010; b) R. A. Gossage, A. D. Ryabov, A. L. Spek, D. J. Stufkens, J. A. M. van Beek, R. van Eldik, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2488.
- [99] J. A. M. van Beek, G. van Koten, G. P. C. M. Dekker, E. Wissing, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 659.
- [100] a) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1155; b) J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, F. Muller, C. H. Stam, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 883.
- [101] Für eine exzellente aktuelle Zusammenfassung der Verwendung von Palladacyclen als homogene Katalysatoren siehe: J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917.
- [102] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *90*, 5518.
- [103] a) M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687; b) I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1075.
- [104] K. Kiewel, Y. Liu, D. E. Bergbreiter, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8945.
- [105] a) F. Miyazaki, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7379; b) D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000**, 1619; c) D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300–302*, 958; d) R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745.
- [106] C. Amatore, A. Jutland, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314.
- [107] Für einige der wichtigsten Beiträge zur kontroversen Diskussion um die Rolle und den Oxidationszustand der Palladiumzentren in der Heck- und verwandten Reaktionen siehe: a) B. L. Shaw, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 77; b) A. J. Canty in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Hrsg.: E.-I. Negishi), Wiley, New York, **2001**, Kap. II.4; c) G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427; d) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23; e) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
- [108] A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1287.
- [109] C. Schlenk, A. W. Kleij, H. Frey, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3445.
- [110] a) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223; b) D. A. Evans, D. M. Barnes, J. S. Johnson, T. Lectka, P. von Matt, S. J. Miller, J. A. Murry, R. D. Norcross, E. A. Shaughnessy, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7582; c) Y. Motoyama, O. Kurihara, K. Murata, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2000**, *19*, 1025.
- [111] Y. Motoyama, N. Makihara, Y. Mikami, K. Aoki, H. Nishiyama, *Chem. Lett.* **1997**, 951.
- [112] M. A. Stark, G. Jones, C. J. Richards, *Organometallics* **2000**, *19*, 1282.
- [113] Y. Motoyama, Y. Mikami, H. Kawakami, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **1999**, *18*, 3584.
- [114] S. E. Denmark, R. A. Stavenger, A.-M. Faucher, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3375.
- [115] P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 743.
- [116] Bei 0 °C findet eine intramolekulare Isomerisierung statt, bei der schrittweise C-Ir-Bindungen gespalten und gebildet werden und ein Dihydrido-iridium(III)-Komplex mit einem C,N-zweizähnig gebundenen Pinzetten-Liganden, [Ir(H)₂(2,4-{Me₂NCH₂})₂C₆H₃], resultiert. Für Details siehe: A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, D. M. Grove, *Organometallics* **1988**, *7*, 1957.
- [117] a) M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083; b) M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840; c) M. Gupta, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1997**, 461; d) F. Liu, E. B. Pak, B. Singh, C. M. Jensen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086; e) C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000**, 2443.
- [118] a) W.-W. Xu, G. P. Rosini, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1997**, 2273; b) F. Liu, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1999**, 655.
- [119] D.-W. Lee, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Organometallics* **1998**, *17*, 1.
- [120] a) D. M. Grove, G. van Koten, A. H. M. Verschuuren, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 169; b) D. M. Grove, A. H. M. Verschuuren, G. van Koten, J. A. M. van Beek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, C1.
- [121] a) H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666; b) H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1340.
- [122] a) L. A. van de Kuil, D. M. Grove, R. A. Gossage, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 4985; b) R. A. Gossage, L. A. van de Kuil, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 423.
- [123] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- [124] a) D. M. Grove, G. van Koten, R. Zoet, N. W. Murrall, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379; b) D. M. Grove, G. van Koten, P. Mul, R. Zoet, J. G. M. van der Linden, J. Legters, J. E. J. Schmitz, N. W. Murrall, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2466.
- [125] L. A. van de Kuil, Y. S. J. Veldhuizen, D. M. Grove, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 267.
- [126] F. Gorla, A. Togni, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, *Organometallics* **1994**, *13*, 1607.
- [127] J. M. Longmire, X. Zhang, M. Shang, *Organometallics* **1998**, *17*, 4374.
- [128] J. M. Longmire, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1725.
- [129] Y. Motoyama, H. Narusawa, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **1999**, 131.
- [130] Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung von fluorigen Zweiphasensystemen. Siehe z. B.: a) I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641; b) E. de Wolf, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 37. Eine erfolgreiche Anwendung dieser Technik erfordert einen Katalysator, der im fluorigen Medium extrem gut löslich ist, und Produkte, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und daher durch Extraktion abgetrennt werden können. Die Katalyse selbst erfolgt bei hohen Temperaturen, bei denen beide Lösungsmittel eine homogene Mischung bilden. Für erste Ergebnisse mit Katalysatoren, die mit perfluorierten Schwänzen funktionalisierte Pinzetten-Liganden enthalten, siehe: c) H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, R. A. Gossage, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1145; für einen ähnlichen Ansatz, der ohne fluoridierte Lösungsmittel auskommt, siehe Lit. [135].
- [131] B.-H. Huisman, H. Schönherr, W. T. S. Huck, A. Friggeri, H.-J. van Manen, E. Menozzi, G. J. Vancso, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2248.
- [132] M. D. Meijer, M. Rump, R. A. Gossage, J. H. T. B. Jastrzebski, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6773.
- [133] a) C. Pathmamanoharan, P. Wijkens, D. M. Grove, A. P. Philipse, *Langmuir* **1996**, *12*, 4372; b) R. J. M. Klein Gebbink, C. Bezemer, G. van Koten, *Abstr. Pap. INOR-287 221st Meeting of the Am. Chem. Soc.* (San Diego, CA), **2001**.
- [134] L. A. van de Kuil, D. M. Grove, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1675.
- [135] D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, A. Wilson, E. M. Sink, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9058.
- [136] a) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 271; b) Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592; c) A. Sunder, J. Heinemann, H. Frey, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2499.

- [137] a) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193; b) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413; c) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710; d) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; e) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74; f) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1829.
- [138] Rückfaltung spielt bei Dendrimern mit flexiblen Linkern zwischen den Verzweigungspunkten eine wichtige Rolle und kann unterschiedliche Mikroumgebungen für Teile der peripheren Funktionalitäten in solchen Makromolekülen zur Folge haben; siehe z.B.: a) R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2280; b) T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2401.
- [139] a) V. Percec, C. H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yearley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, *391*, 161; b) A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 854; c) J. C. Hummelen, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1489.
- [140] U. Kragl, C. Dreisbach, C. Wandrey in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 832.
- [141] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 317.
- [142] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659.
- [143] A. W. Kleij, R. A. Gossage, J. T. B. H. Jastrzebski, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 176.
- [144] a) H. P. Dijkstra, P. Steenwinkel, D. M. Grove, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2186; b) H. P. Dijkstra, M. D. Meijer, J. Patel, R. Kreiter, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, A. J. Canty, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 3159.
- [145] I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1081.
- [146] M. Albrecht, G. van Koten, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 171.
- [147] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638; für einen Fall, in dem die chemischen Eigenschaften von der physikalischen Konstitution des Dendrimers beeinflusst wurden, siehe: b) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375–4376.
- [148] M. Albrecht, N. J. Hovestad, J. Boersma, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1289.
- [149] Ti: a) J. G. Donkersvoort, J. T. B. H. Jastrzebski, B.-J. Deelman, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 4174; Ta: b) M. H. P. Rietveld, E. G. Klumpers, J. T. B. H. Jastrzebski, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 4260; Zr, V: c) P. T. Matsunaga (Exxon Chemical Patents Inc.), PCT Int. Appl. WO 9957159, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 351802z].
- [150] a) M. P. Hogerheide, D. M. Grove, J. Boersma, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 343; b) M. P. Hogerheide, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 1505.
- [151] Na: a) R. den Besten, L. Brandsma, A. L. Spek, J. A. Kanters, N. Veldman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, C6; Mg: b) P. R. Markies, R. M. Altink, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 289; B: c) S. Toyota, T. Futakawa, H. Ikeda, M. Oki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2499; Al: d) C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3678; Si, Sn: e) P. Steenwinkel, J. T. B. H. Jastrzebski, B.-J. Deelman, D. M. Grove, H. Kooijman, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 5486; Bi, Sb: f) Y. Yamamoto, X. Chen, S. Kojima, K. Ohdoi, M. Kitano, Y. Doi, K. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3922; Ga, In: g) L. Pohl, H. Schumann, W. Wassermann, U. Hartmann, T. Seuss (Merck Patent GmbH), Ger. Offen. DE 4109723, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 39151e].
- [152] R. M. Gauvin, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2001**, *20*, 1719.
- [153] M. Gerisch, J. R. Krumper, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1719.
- [154] a) H.-J. van Manen, K. Nakashima, S. Shinkai, H. Kooijman, A. L. Spek, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2533; b) H.-J. van Manen, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4643; c) A. Figgeri, H.-J. van Manen, T. Auletta, X.-M. Li, S. Zapotoczny, H. Schönher, G. J. Vancso, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6388.
- [155] A. Sundermann, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Organometallics* **2001**, *20*, 1783.
- [156] R. Giménez, T. M. S. Wager, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *166*, 265.
- [157] S. Gibson, D. F. Foster, G. R. Eastham, R. P. Tooze, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2001**, 779.
- [158] Y. Motoyama, Y. Koga, H. Nishiyama, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 853.