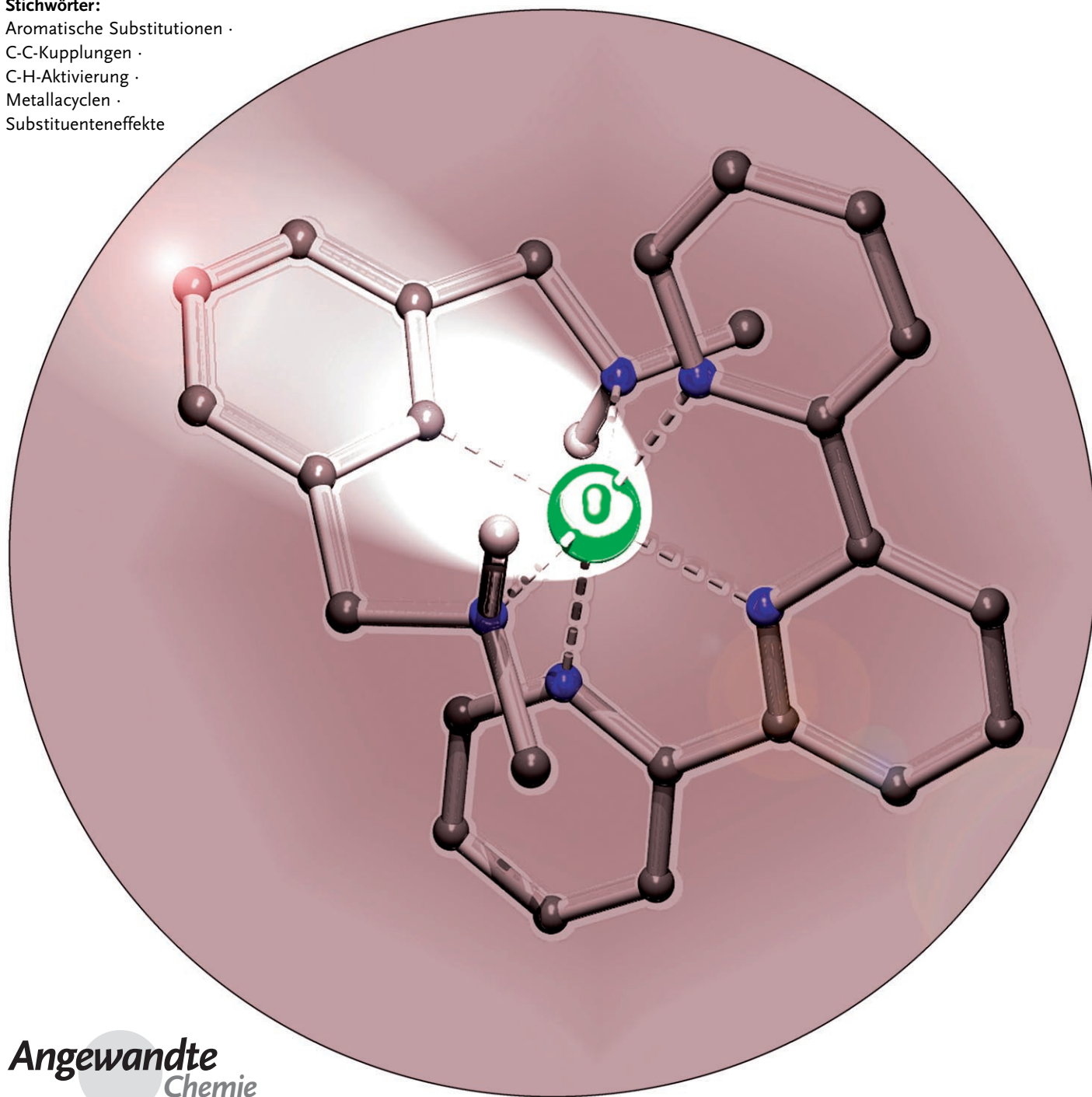


Organische Umsetzungen an metallorganischen σ -Aryl-Komplexen

Marcella Gagliardo, Dennis J. M. Snelders, Preston A. Chase,
Robertus J. M. Klein Gebbink, Gerard P. M. van Klink und Gerard van Koten*

Stichwörter:

Aromatische Substitutionen ·
C-C-Kupplungen ·
C-H-Aktivierung ·
Metallacyclen ·
Substituenteneffekte



Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über neue Entwicklungen auf dem Gebiet der metallvermittelten organischen Umsetzungen an metallorganischen σ -Aryl-Komplexen. Die allgemeine Vorstellung, dass M-C- σ -Bindungen kinetisch labil, hoch reaktiv und unvereinbar mit typischen Reaktionsbedingungen der organischen Synthese sind, hat die Anwendung dieser Synthesestrategien bisher eingeschränkt. Allerdings werden metallvermittelte organische Umsetzungen an metallgebundenen σ -Aryl-Fragmenten immer häufiger in industriellen und Laborsynthesen eingesetzt. Die Einfachheit und im Allgemeinen guten Ausbeuten dieser Methoden sind sehr attraktiv für den Aufbau funktionalisierter metallorganischer Bausteine, die als photochemische molekulare Funktionseinheiten, Biosensoren und -konjugate sowie molekulare Schalter genutzt werden könnten. Dieser Aufsatz richtet sich daher an eine breitere Leserschaft und soll zum Gebrauch dieser Strategien ermutigen.

1. Einleitung

Die Anwendung metallorganischer Komplexe in chemo-, regio- und stereoselektiven katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen zwischen organischen Substraten hat in den letzten 50 Jahren stark zugenommen. In den Anfangsjahren wurden Li-, Mg-, Zn- und Sn-haltige metallorganische Derivate ausschließlich als Zwischenstufen für anschließende stöchiometrische Reaktionen eingesetzt. Ihre Verwendung lieferte zahlreiche Strategien zur effizienten C-C-Bindungsbildung mit funktionalisierten Molekülen. In den frühen 50er Jahren setzte der enorme Aufschwung der metallorganischen Chemie mit Übergangsmetallen ein.^[1] Die Entdeckung des Ferrocens^[2] und die darauf folgenden bahnbrechenden Arbeiten von Wilkinson et al.,^[3] Fischer^[4] und Chatt^[5] lieferten die Grundlage für das Verständnis der Faktoren, die die Stabilität und Struktur metallorganischer Übergangsmetallkomplexe leiten.^[6] Um 1980 etablierte sich die metallorganische Chemie als eine Unterdisziplin der anorganischen und Koordinationschemie. Die beachtliche wirtschaftliche Bedeutung (organischer) übergangsmetallkatalysierter Prozesse zur Produktion von Großchemikalien und Polymeren löste immense Forschungsanstrengungen in Hochschule und Industrie aus. Die Forschungen konzentrierten sich auf die kinetischen^[7] und thermodynamischen Faktoren,^[8] die die Bildung und Spaltung von M-C-Bindungen verursachen, und somit auf die mechanistischen Aspekte von wirtschaftlich wertvollen Prozessen.

In den letzten Jahren befindet sich die metallorganische Chemie inmitten eines Übergangs zu einer breiteren und mehr interdisziplinären Rolle.^[9] Die Regeln, mit denen man die elektronischen und sterischen Effekte in komplexierten Übergangsmetallzentren fein abstimmen und kontrollieren kann, erlauben den Einsatz von metallorganischen Komplexen in vielfältigen Gebieten der molekularen Wissenschaften. Zum Beispiel können sie sowohl in homogenen und heterogenen katalytischen Systemen^[10] oder auch als funktionelle Einheiten in Polymeren^[11] und Dendrimeren,^[12] als Gas-

Sensormaterialien,^[13] Biomarker,^[14] elektro-optische Funktionseinheiten^[15] und flüssigkristalline Materialien^[16] verwendet werden. Zur Herstellung metallorganischer Komplexe mit σ -gebundenen Arylgruppen finden im Allgemeinen zwei Strategien Anwendung. Die erste Strategie umfasst die mehrstufige Synthese eines Liganden mit einer oder mehreren der gewünschten Metallbindungsdomänen, die anschließend metalliert werden.^[17] Bei diesem Syntheseprotokoll ist die Einführung des Übergangsmetallzentrums (der Übergangsmetallzentren) in den organischen Liganden typischerweise der letzte Schritt. Dies erscheint logisch, weil die M-C_{ipso}- σ -Bindung oft der reaktivste und empfindlichste Teil der metallorganischen Struktur ist. Nachteile dieser Strategie sind die manchmal lange und komplizierte Synthese der Liganden und die häufig unvollständige Metallierung, die zu langwierigen Trennungsprozeduren von nichtumgesetzten Liganden und Metallrückständen führt. Die zweite Strategie beruht auf der Synthese metallorganischer Bausteine, die geeignete funktionelle Gruppen tragen. Mithilfe dieser Strategie gelingt es, die Ligandenumgebung um das Metall ohne aufwendige Synthese zu modifizieren, und sie wurde für metallorganische π -Aryl-Systeme wie Ferrocene ausführlich untersucht.^[18] Dagegen blieb die Funktionalisierung von metallorganischen σ -Aryl-Systemen wegen der geringen Stabilität dieser Verbindungen relativ unerforscht. Tatsächlich zeigt sich in der Praxis, dass die M-C- σ -Bindung durch hoch reaktive Reagentien meistens gespalten wird. Auch die Vermutung, dass Verbindungen mit σ -Aryl/Alkyl-Metall-Bindung zu reaktiv wären, um eine direkte Modifizierung der Ligandenumgebung zu „überleben“, bremste die weitere Anwendung. Hinzu

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8711
2. Regioselektive elektrophile Substitution von σ -gebundenen Arylgruppen	8713
3. Regioselektive elektrophile Substitution von heterocyclischen polyaromatischen Liganden	8715
4. Metallvermittelte Bildung von zweikernigen cyclometallierten Ru ^{II} - und Os ^{II} -Polypyridin-komplexen	8721
5. Zusammenfassung und Ausblick	8723

[*] Dr. M. Gagliardo, Dr. D. J. M. Snelders, Dr. P. A. Chase, Prof. Dr. R. J. M. Klein Gebbink, Dr. G. P. M. van Klink, Prof. Dr. G. van Koten
Faculty of Science, Organic Chemistry and Catalysis
Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht (Niederlande)
Fax: (+31) 30-2523615
E-Mail: g.vankoten@uu.nl

kommt, dass der Austausch oder die Dekomplexierung von kinetisch labilen Liganden zur Bildung von Nebenprodukten oder zur Spaltung von M-C-Bindungen während der Funktionalisierung von σ -Aryl-Komplexen führen kann.

In den 80er und 90er Jahren zeigten Arbeiten von van Koten et al.^[19] und Roper et al.,^[20] dass σ -Aryl-Komplexe später Übergangsmetalle wie Platin(II), Ruthenium(II) und Osmium(II) ausreichend inert sind und eine große Auswahl organischer Umsetzungen an den Liganden aushalten können. Unter den erfolgreich eingesetzten Systemen erwiesen sich cyclometallierte Komplexe als besonders geeignet, was den Schutz der M-C- σ -Bindung gegen Zersetzung betrifft. Es konnte gezeigt werden, dass dieser neue Syntheseansatz einige Vorteile bietet: 1) Die Synthese eines spezifisch substituierten Arylliganden ist nicht erforderlich, 2) die Funktionalisierung der Arylmetallkomplexe kann ohne den Einsatz von Zinn-, Lithium- und Quecksilber-Transmetallierungsmitteln erreicht werden, und 3) die Anwendung der oxidativen Addition von Arylhalogeniden an niedrigvalente Metallzentren ist nicht nötig.^[21] Des Weiteren ist nur ein einziger Metallierungsschritt notwendig, und Schwierigkeiten wie z. B. unvollständige Metallierungen werden elegant vermieden. Die Gegenwart eines Übergangsmetalls kann weitere nützliche Vorteile für die Funktionalisierung des organischen Liganden haben. Wenn der Ligand nicht an das Metall koordiniert ist, geht die Funktionalisierung manchmal nicht selektiv vonstatten, und es werden Produktgemische erhalten. Demgegenüber übt das Metallatom oft selbst me-

somere und induktive Effekte auf die anschließenden Substitutionsprozesse am σ -gebundenen Arylring aus.

Das Hauptziel dieses Aufsatzes ist es, typische organische Umsetzungen an σ -gebundenen metallorganischen Komplexen zu beschreiben. Im Allgemeinen begegnen wir nur zwei Klassen von Reaktionen: 1) elektrophilen Substitution von Arylringen in metallorganischen Komplexen und 2) metallvermittelten Kreuzkupplungen dieser Arylliganden unter Bildung von C-C-Bindungen, während die M-C- σ -Bindung erhalten bleibt. Die erste Klasse umfasst wichtige Fälle, bei denen die Funktionalisierung der σ -Aryleinheiten mithilfe aktivierender und dirigierender Einflüsse des Metallzentrums auf den Substitutionsprozess erreicht wurde. Die zweite Klasse ist von neuem Interesse und betrifft die Funktionalisierung von cyclometallierten Komplexen durch chemische Umsetzungen – in diesem Fall Kreuzkupplungen –, die letztlich zum Einbau der cyclometallierten Bausteine in anspruchsvollere Architekturen wie molekulare Drähte und Schalter führen. Jüngste Studien haben außerdem gezeigt, dass die Entfernung des Metalls von den neu substituierten metallorganischen Verbindungen ein neuer Reaktionsweg zu ungewöhnlich substituierten Liganden sein kann, z. B. zu organischen Produkten, die über die gängigen Syntheserouten schwer zugänglich wären. In diesem Fall kann man den Metallkomplex als „Schutzgruppe“ ansehen, die zusätzlich auch den Substitutionsprozess am σ -gebundenen Arylring dirigiert.



Marcella Gagliardo wurde 1972 in Palermo geboren. Sie studierte zunächst Cello (bis 1994) und dann Chemie an der Universität von Palermo sowie an der Universität Leiden, wo sie ihre Masterarbeit über die rutheniumkatalysierte Isomerisierung von Allylalkoholen anfertigte (bei Prof. E. Drent). Nach einem Forschungsaufenthalt an der Universität Groningen bei Prof. J. H. Teuben (niederwertige Organovanadium-Komplexe) schloss sie sich 2001 der Gruppe von Prof. van Koten an und promovierte 2006 auf dem Gebiet photo- und redoxaktiver Organoruthenium-Komplexe mit Bisphosphanylaryl-Liganden (Universität Utrecht). Zurzeit arbeitet sie als Forscherin in der Abteilung Solarenergie des Niederländischen Energieforschungszentrums (ECN).



Preston Chase wurde 1975 in Victoria (Kanada) geboren. Im Jahr 1998 erhielt er seinen B.Sc.-Titel an der Universität von Victoria und 2003 einen Dokortitel an der Universität von Calgary für eine Arbeit über hochfluorierte 9-Borafluoren-Lewisäuren (bei Prof. W. Piers). Danach wechselte er als NSERC-Postdoc in die Gruppe von Prof. van Koten an der Universität Utrecht und untersuchte neue Methoden zur Synthese von Makrocyclen mit Zangen-Templaten. Zurzeit arbeitet er bei Prof. D. Stephan an der Universität von Windsor (Kanada) an der Entwicklung von metallfreien Hydrierungskatalysatoren.



Dennis J. M. Snelders wurde 1981 in Goirle (Niederlande) geboren und studierte Chemie an der Universität Utrecht, wo er 2004 seinen Mastertitel erhielt. Nach einem Industriepraktikum bei Organon in Oss kehrte er 2005 an die Universität Utrecht zurück und begann dort seine Doktorarbeit unter der Anleitung von Prof. G. van Koten und Prof. R. Klein Gebbink. Er untersucht die Anwendung von polykationischen dendritischen Phosphanen in der homogenen Katalyse.

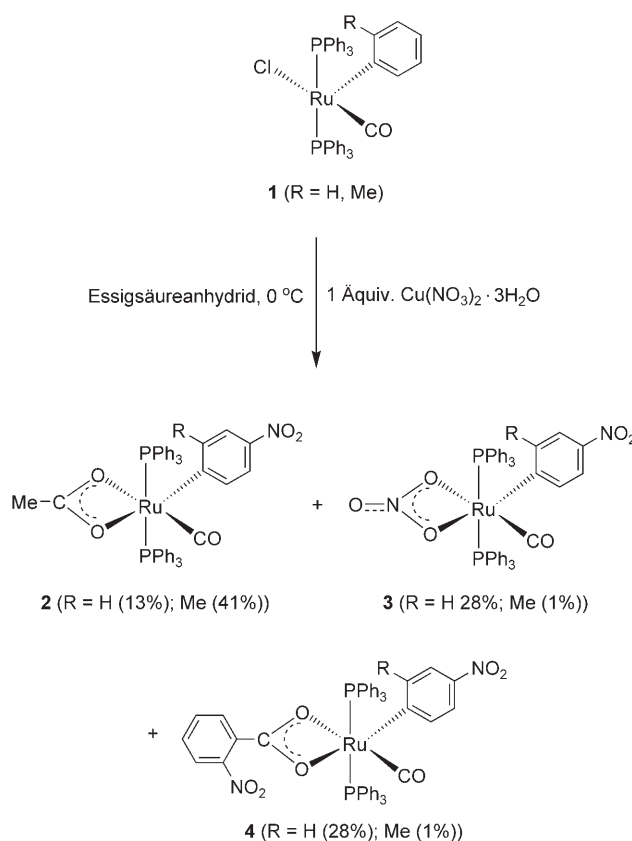


Bert Klein Gebbink, geboren 1969 in Lichenvoorde (Niederlande), promovierte 1998 an der Universität Nijmegen auf dem Gebiet der supramolekularen und bioanorganischen Chemie (bei Prof. R. J. M. Nolte). Nach einem Forschungsaufenthalt an der Stanford University bei Prof. T. D. P. Stack schloss er sich 1999 als Postdoc der Gruppe von Prof. G. van Koten an der Universität Utrecht an. 2002 wurde er zum Assistenzprofessor und 2005 zum außerordentlichen Professor ernannt. Im Jahr 2006 erhielt er einen Lehrstuhl an der Universität Utrecht. Seine Forschungsinteressen gelten der homogenen Katalyse, der bioanorganischen Chemie und Metallen in der chemischen Biologie.

2. Regioselektive elektrophile Substitution von σ-gebundenen Arylgruppen

1994 beschrieben Roper und Mitarbeiter das erste Beispiel einer direkten Nitrierung von Arylgruppen mit σ-Bindung zu Ru^{II} als eine Methode zur Synthese von Nitroaryl-Rutheniumkomplexen, die ohne Beeinträchtigung der M-C-Bindung funktioniert.^[20] Ein verbreitetes Verfahren zur Nitrierung reaktiver und säureempfindlicher Arene umfasst die Verwendung von Kupfer(II)-nitrat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (Menke-Bedingungen) (Schema 1).^[22]

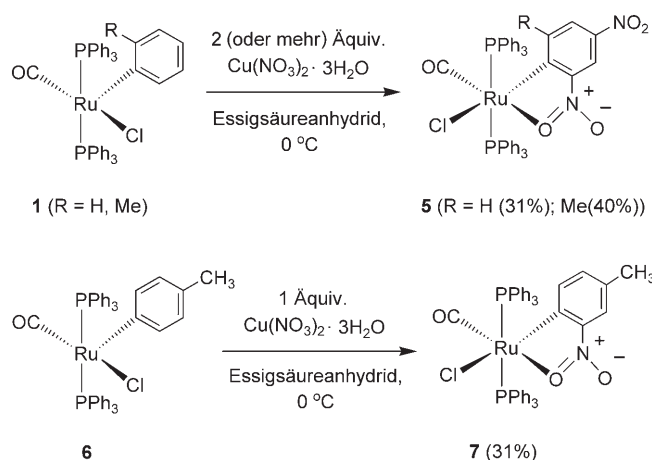
Damals gängige Methoden zur Synthese von metallorganischen Nitroarylverbindungen waren die Transmetallierung,^[17,21] die direkte Reaktion eines Nitroaryls mit Metallhalogeniden,^[23] die oxidative Addition von Nitroarylhalogeniden an niederwertige Übergangsmetalle^[21] und die Reaktion von 4-Nitrophenylhydrazin mit Metallhalogeniden.^[24] Wie aus Schema 1 hervorgeht, hat ein σ-gebundenes Ru^{II}-Zentrum einen starken *para*-dirigierenden Effekt, der in allen Fällen zur selektiven Nitrierung in der 4-Position des Arylrings führt. Allerdings resultierte das neue Verfahren in der Bildung eines Produktgemischs, wahrscheinlich durch Aryl-Ligand-Austausch im Verlauf der Reaktion (Schema 1). Auch [RuCl₃(NO)(PPh₃)₂] und andere nichtidentifizierte nitrosylhaltige Komplexe traten als Verunreinigungen im Rohprodukt auf, diese konnten aber durch wiederholte fraktionierende Kristallisation oder durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Die Herkunft des 2-Nitrobenzoylatliganden



Schema 1.

in **4** ist unklar. Seine Bildung geht möglicherweise auf eine Radikalreaktion während des Nitrierungsprozesses zurück. Bemerkenswerterweise können **3** und **4** durch Umkristallisation in Gegenwart eines Überschusses Natriumacetat wieder in **2** umgewandelt werden.

Das Rutheniumzentrum übt auch einen *ortho*-dirigierenden Effekt aus, was sich in der Tatsache zeigt, dass der dinitrierte Komplex **5** (Schema 2) hergestellt werden kann, wenn man zwei oder mehr Äquivalente Kupfer(II)-nitrat verwendet. Es ist anzumerken, dass der *para*- und *ortho*-dirigierende



Schema 2.



Gerard van Klink promovierte an der Freien Universität Amsterdam über den Bildungsmechanismus von Organomagnesium-Verbindungen (bei Prof. F. Bickelhaupt). Es folgte ein Postdoc-Aufenthalt bei Prof. J. J. Eisch an der State University of New York (Kollaboration mit DSM Research), und seit 1998 ist er Dozent für organische Chemie und Katalyse in der Arbeitsgruppe von Prof. van Koten. Seine Forschungsinteressen umfassen die Untersuchung von organischen Syntheseprozessen, kombinatorische Methoden, metallorganische Katalysatoren und

Materialien mit besonderen physikochemischen Eigenschaften (molekulare Drähte und Schalter, Kontrastmittel, farbstoffsensibilisierte Solarzellen).

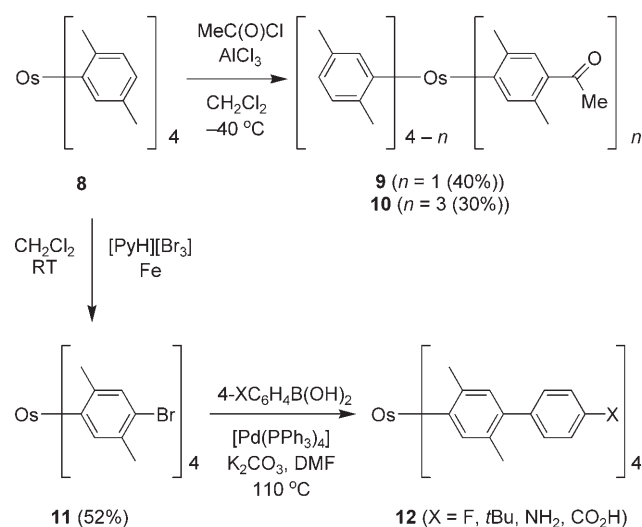


Gerard van Koten ist seit 1986 Professor für organische Chemie und Katalyse an der Universität Utrecht. Seit 2005 fungiert er zudem als Dekan der Fakultät für Naturwissenschaften an der Universität Utrecht, und er ist außerdem Vorsitzender des niederländischen Komitees für Fachhochschulunterricht in Chemie. Seine Forschungsinteressen gelten der Untersuchung metallorganischer Reaktionen, homogenen metallorganischen Katalysatoren und metallorganischen supra-molekularen Systemen einschließlich homogener Metallodendrimer-Katalysatoren.

Effekt des Rutheniumzentrums in der Arylgruppe stärker als derjenige der Methylgruppe ist. Tatsächlich ergibt die Nitrierung von Toluol unter ähnlichen experimentellen Bedingungen (HNO_3 , Essigsäureanhydrid, 30°C) 58,4 % *o*-Nitrotoluol, 4,4 % *m*-Nitrotoluol und 37,2 % *p*-Nitrotoluol. Trotz des normalerweise desaktivierenden Einflusses der Nitrogruppe in einem aromatischen Ring für die weitere elektrophile Substitution zeigte sich, dass die Einführung einer zweiten Nitrogruppe in einen an ein Rutheniumzentrum σ -gebundenen Nitroarylkomplex extrem einfach ist. Der Grund dafür ist wahrscheinlich eine Kombination von zwei Faktoren: dem aktivierenden Einfluss des Rutheniumzentrums auf den elektrophilen Substitutionsprozess und der Bildung eines energetisch stabilen Metallacyclus. Die *ortho*-chelatisierende Wechselwirkung zwischen einer *ortho*- NO_2 -Gruppe und dem Metallzentrum war in anderen *o*-Nitroderivaten beobachtet worden. Wenn jedoch die bevorzugte *para*-Position durch Substitution blockiert ist (**6**, Schema 2), dann wird der Arylring ausschließlich in der *ortho*-Position bezüglich der Ru-C-Bindung nitriert, was zur Bildung von **7** führt.

Roper und Mitarbeiter zeigten, dass der 4-Nitrophenylligand in den hergestellten Komplexen durch Zink und Salzsäure reduziert werden kann und so 4-Aminoaryl-ruthenium-Komplexe erhalten werden. Eine solche Aminogruppe kann dann zum entsprechenden Amid acetyliert werden,^[25] was wiederum die Stabilität der Ru-C(Aryl)- σ -Bindung hervorhebt.

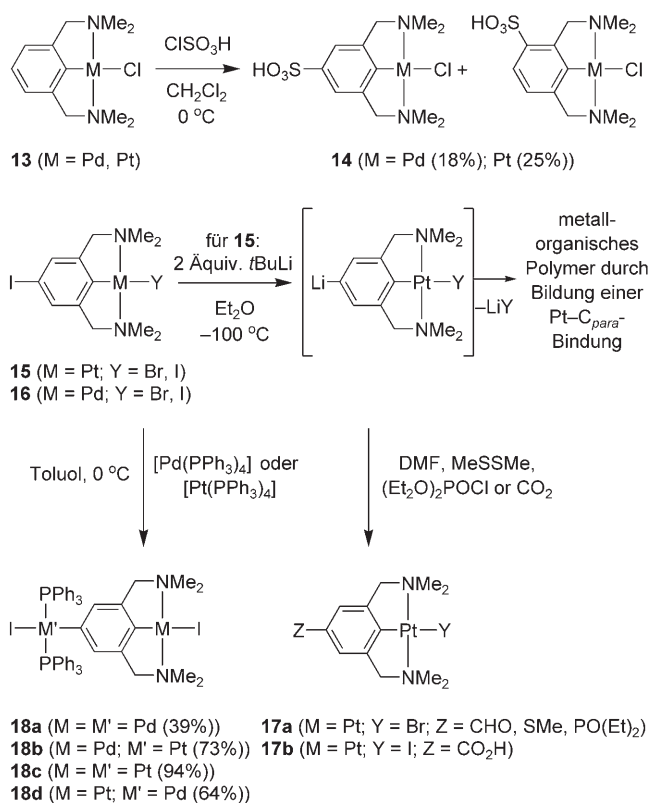
Die Funktionalisierung der Arylgruppe in Os^{IV} -Tetraarylkomplexen durch elektrophilen Angriff (z. B. Bromierung oder Acylierung) ohne Spaltung der Os-C(Aryl)- σ -Bindung ist von Lau et al. beschrieben worden.^[26] Die regioselektive Bromierung der *para*-Positionen an jedem der vier 2,5-Dimethylphenylliganden von Komplex **8** (Schema 3) wurde durch Reaktion mit Pyridiniumtribromid in Gegenwart einer katalytischen Menge Eisenpulver durchgeführt. Die so entstandene homoleptische Tetrakis(bromaryl)osmium-Verbindung **11**, die zur Synthese von metallorganischen Oligomeren und Polymeren verwendet werden kann, hat sich als gutes Startmaterial für katalytische Kreuzkupplungen erwiesen.^[26]



Schema 3.

In Gegenwart von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ geht sie eine Suzuki-Kupplung mit $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{tBu}, \text{NH}_2, \text{CO}_2\text{H}$) unter Bildung der entsprechenden Osmiumkomplexe **12** ein. Die elektronenreichen σ -Arylgruppen in **8** können auch an Friedel-Crafts-Acylierungen beteiligt sein. Die Behandlung von **8** mit MeC(O)Cl in Gegenwart von AlCl_3 liefert ein Gemisch von Komplexen, in denen – wiederum in *para*-Position – entweder ein (**9**) oder drei Liganden (**10**) durch eine Acetylgruppe substituiert wurden. Bemerkenswerterweise wurden keine bis- oder tetrakisubstituierten Acetyl-Aryl-Produkte beobachtet.

Van Koten und Mitarbeiter demonstrierten, dass Pd^{II} - und Pt^{II} -Komplexe des monoanionischen, dreizählig koordinierenden NCN-Zangenliganden 2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]phenyl ($\text{NCN} = [\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2, 2,6]^-$) (**13**, Schema 4)



Schema 4.

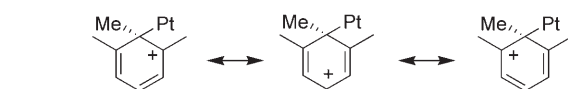
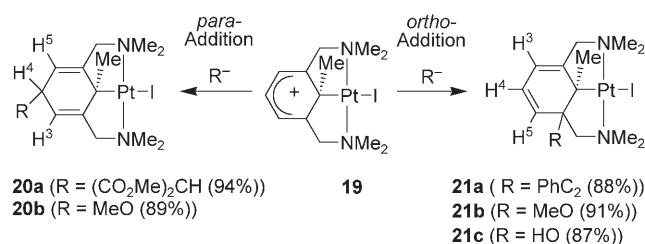
regioselektive elektrophile Substitutionen eingehen. Das Rohprodukt, das durch Reaktion von **13** mit Chlorsulfonsäure in CH_2Cl_2 erhalten wird, enthält die *para*-metallierten Arylsulfonsäuren **14** (ca. 50 %) neben einem Anteil des *meta*-Isomeren (ca. 30 %) und nichtidentifizierten Zerfallsprodukten.^[27] **14** konnte durch Ausfällung aus dem Reaktionsgemisch mit MeCN oder MeOH gereinigt werden. Die Trennung des *para*-Isomers **14** von den *meta*-Isomeren erwies sich jedoch als schwierig und verursachte einen beträchtlichen Materialverlust, sodass analytisch reines **14** nur in geringer Ausbeute erhalten wurde.

Der *para*-Iod-substituierte NCN- Pt^{II} -Zangenkomplex **15** erwies sich als günstiges Startmaterial für weitere Modifizie-

rungen.^[28] Bemerkenswerterweise kann **15** mithilfe von *t*BuLi lithiiert werden, ohne dass die Pt-C-Bindung gebrochen oder mit der Pt-Cl-Gruppe transmetalliert wird. Die so entstandenen Organolithiumverbindungen wurden in situ mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt, was nach Hydrolyse in ausgezeichneten Ausbeuten zu *para*-substituierten Komplexen vom Typ **17** führte. Die hohe Stabilität von **17b** in wässrigen und aeroben Medien ermöglichte seine Anwendung zur Synthese von biometallorganischen Verbindungen, in denen der Komplex an den N- und C-Terminus und das α-Kohlenstoffatom von Aminosäuren und auch an Kohlenhydrate verankert wurde.^[29] Versuche, den entsprechenden *para*-Iod-NCN-Pd^{II}-Zangenkomplex **16** zu lithiierten, resultierten im Zerfall des Komplexes, was die Erforschung dieser unkonventionellen Strategien zur *para*-Funktionalisierung der entsprechenden Palladiumkomplexe unmöglich machte.

Somit mussten *para*-funktionalisierte NCN-Pd^{II}-Zangenkomplexe über die Metallierung von vorfunktionalisierten *para*-substituierten NCN-Zangenliganden synthetisiert werden. Die oxidative Addition der C-I-Bindung in **15** und **16** an [Pd(PPh₃)₄] oder [Pt(PPh₃)₄] ergab die Dimetallkomplexe **18**.^[28] Interessanterweise reagierte **18a** regioselektiv mit 1-Alkinylderivaten (Sonogashira-Reaktion), wobei ausschließlich das nicht cyclometallierte Palladiumzentrum beteiligt war.^[28]

Die durch van Koten und Mitarbeiter beschriebene Funktionalisierung des kationischen Komplexes [PtI{MeC₆H₃(CH₂NMe₂)₂-2,6}]BF₄ (**19**, Schema 5) soll erwähnt



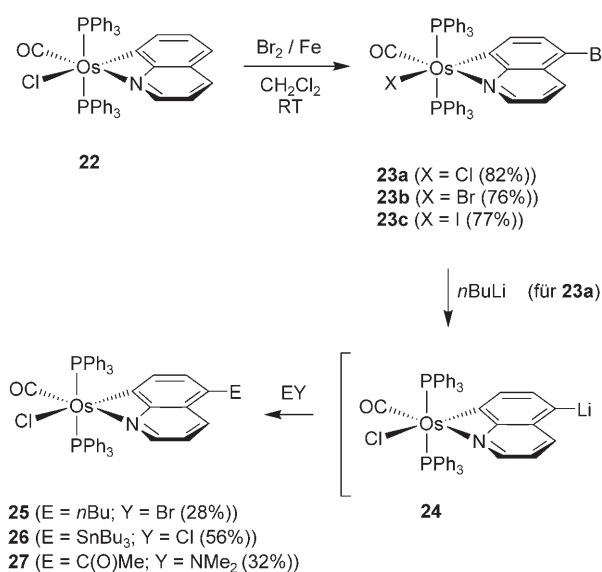
Schema 5.

werden, auch wenn sie nicht zu der hier behandelten Klasse von Reaktionen gehört.^[19] Tatsächlich kann man die von **19** gezeigte Reaktivität als direkten Gegenpart zu elektrophilen aromatischen Substitutionen von metallsubstituierten Benzolringen ansehen. Bei niedrigen Temperaturen und in geeigneten Lösungsmitteln kann der Areniumkomplex **19** durch Nucleophile (z.B. CH(CO₂Me)₂⁻, PhC≡C⁻, MeO⁻, HO⁻) entweder in *ortho*- oder *para*-Position bezüglich der Pt-C-σ-Bindung angegriffen werden. Dies führt zur selektiven Bildung von lokalisierten C-C- oder C-O-Bindungen, d.h. zur Bildung von entweder 2,5- oder 2,4-Cyclohexadienen. Das Platinzentrum behält seine formale Oxidationsstufe von +2 mit einer quadratisch-planaren Geometrie, in der die *ortho*-Me₂NCH₂-Liganden *trans*-koordiniert bleiben. Rechnungen

an Modell-Areniumverbindungen gaben Hinweise auf eine positive Ladung an sowohl *ortho*- als auch *para*-Positionen.^[19b] Diese Ladung, die zwanglos aus den in Schema 5 gezeigten Mesomerieformeln folgt, erklärt die Aktivierung dieser Positionen für die regioselektive nucleophile Addition. Die Möglichkeit, sowohl elektrophile aromatische Substitutionen als auch die anschließenden nucleophilen Additionen an den NCN-Zangenkomplexen mit d⁸-Metallen durchzuführen, belegt die Vielseitigkeit dieser Systeme, zumal die M-C-σ-Bindung erhalten bleibt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass trotz der Verwendung starker Säuren bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische keine Zersetzung der Produkte auftritt (etwa durch Protonierung der Amingruppen des NCN-Zangenliganden oder durch Hydrolyse der Pt-C-σ-Bindung).

3. Regioselektive elektrophile Substitution von heterocyclischen polyaromatischen Liganden

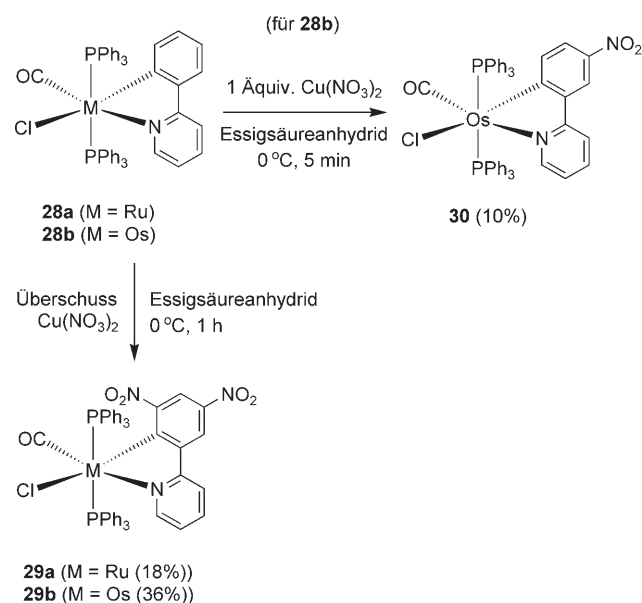
Aufbauend auf den im vorigen Abschnitt diskutierten Ergebnissen weiteten Roper et al. ihre Forschungen auf die Funktionalisierung von metallorganischen σ-Aryl-Komplexen mit verschiedenen aromatischen heterocyclischen Ligandsystemen aus. Die regioselektive Bromierung des Chinolyliganden im Os^{II}-Komplex **22** wurde beschrieben, die bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit einem Äquivalent Brom und einer katalytischen Menge Eisenpulver durchgeführt wurde (Schema 6).^[30] Der aktivierende *ortho/para*-dirigierende Effekt des Osmiumzentrums erleichtert die elektrophile aromatische Substitution in 5-Position unter milden Bedingungen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wurden auch geringe Mengen von **23b** gebildet, in dem der Chloridligand durch Brom ersetzt ist. Diese Halogenvermischung wurde vermieden, wenn das Reaktionsgemisch mit AgBF₄ behandelt und danach das geeignete Natriumhalogenid zugefügt wurde.



Schema 6.

Die selektive und milde Bromierung des Chinolyliganden unter diesen Bedingungen ist bemerkenswert, denn das freie Chinolin kann auf klassische Weise nur unter drastischen Reaktionsbedingungen bromiert werden, wobei ein Produktgemisch entsteht.^[31] Interessanterweise führt die Bromierung der nicht-chelatisierten Naphthylderivate vom Typ [OsCl(1-Naphthyl)(CO)(PPh₃)₂] unter den selben Reaktionsbedingungen zu einer Spaltung der Os-Naphthyl-Bindung. Dies macht nochmals deutlich, welche Schlüsselrolle die Chelatisierung bei der Stabilisierung der M-C-σ-Bindung spielt. Der robuste viergliedrige Chelatring in **23a**, in dem der 8-Chinolyligand über C8 und das N-Atom gebunden ist, übersteht viele chemische Umsetzungen. Die Behandlung von **23a** mit *n*BuLi ergab die Zwischenstufe **24**, an die sich weitere Reaktionen anschlossen, die für ein Aryllithiumreagens typisch sind (Schema 6).^[30] Hieraus folgt ein wertvoller Syntheseweg zur Einführung einer großen Auswahl an funktionellen Gruppen (siehe Komplexe **25–27**).

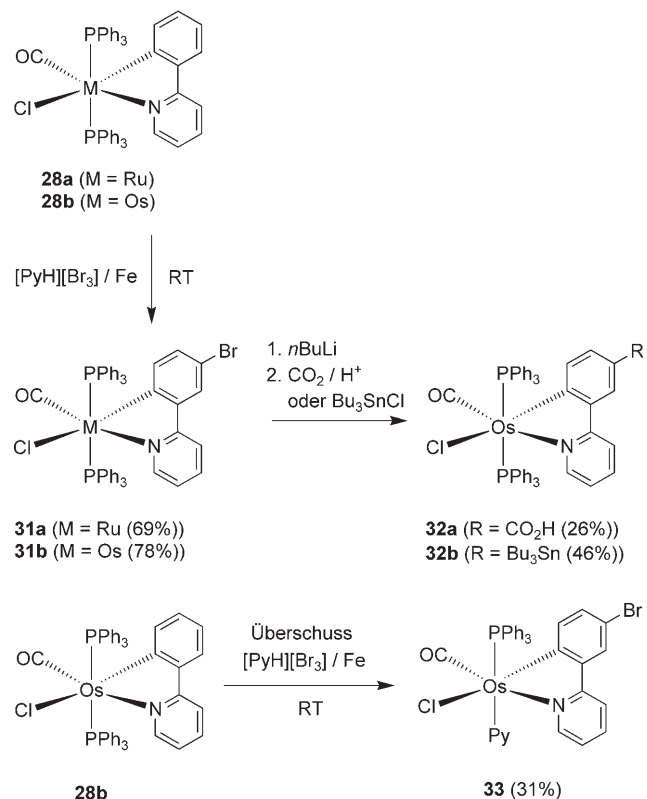
Die elektrophile Substitution eines 2-Phenylpyridinliganden ist ebenfalls untersucht worden.^[32] Die Nitrierung von freiem 2-Phenylpyridin selbst, die durch 30-minütiges Erhitzen von 2-Phenylpyridin mit HNO₃ in konzentrierter H₂SO₄ bei 100°C durchgeführt wurde,^[33] erfolgte am Phenylring und ergab zwei mononitrierte Isomere, wovon das Hauptprodukt die Nitrogruppe *para* zur C-C-σ-Bindung hatte. Dagegen sind die ruthenium- oder osmiumgebundenen Liganden stark aktiviert und werden sowohl an der *para*- als auch der *ortho*-Position nitriert. Einstündiges Rühren von Komplex **28** bei Raumtemperatur mit einem Überschuss von Kupfer(II)-nitrat in Essigsäureanhydrid ergab ausschließlich das zweifach nitrierte **29** (Schema 7). Offensichtlich wird der Phenylring durch die Einführung der ersten Nitrogruppe nicht für die weitere Nitrierung deaktiviert. Allerdings wird der Rutheniumkomplex **29a** in sehr geringer Ausbeute erhalten (18%), selbst wenn die Reaktion bei 0°C durchgeführt wird. Der *para*-substituierte mononitrierte Osmiumkomplex



Schema 7.

30 wurde erhalten, wenn **28b** nur 5 Minuten mit einem Äquivalent Cu(NO₃)₂ unter ähnlichen Nitrierungsbedingungen umgesetzt wurde.^[32] Versuche scheiterten, die *para*-Position des entsprechenden Rutheniumkomplexes **28a** zu mononitrieren. Dies belegt, dass feine Unterschiede in den Aktivierungseigenschaften innerhalb einer Gruppe des Periodensystems bestehen.

Die Bromierung des metallgebundenen 2-Phenylpyridins in **28** mit [PyH][Br₃] in Gegenwart katalytischer Mengen Eisenpulver führte zu analogen Ergebnissen wie beim Chinolylsystem **22**. Die Reaktion ist hoch selektiv und findet ausschließlich an der 4-Position des Phenylrings statt (**31**, Schema 8).^[32] Anders als bei der Nitrierungsreaktion werden

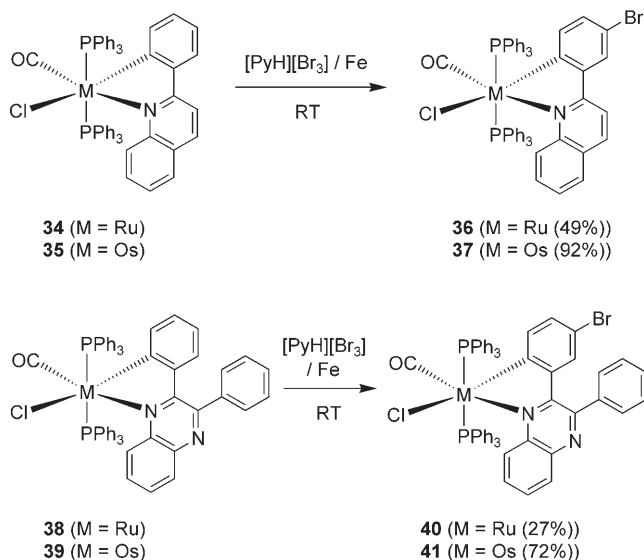


Schema 8.

keine dibromierten Produkte gebildet, selbst wenn ein Überschuss [PyH][Br₃] oder längere Reaktionszeiten verwendet werden. Unter diesen Bedingungen können Pyridinmoleküle, die durch den Bromüberschuss oxidiert wurden, den PPh₃-Liganden im Komplex **31b** ersetzen, was zur selektiven Bildung von **33** führt. Die weitere Funktionalisierung des bromierten Osmiumkomplexes **31b** kann bequem durch Lithiierung und anschließende Behandlung mit CO₂/H⁺ erreicht werden, was zum Carbonsäurederivat **32a** führt. In ähnlicher Weise ergibt die Behandlung der lithiierten Zwischenstufe mit Bu₃SnCl den Stannylatkomplex **32b**.^[32]

Vor kurzem wurden cyclometallierte multiaromatische heterocyclische Liganden wie 2-Phenylchinolin oder 2,3-Diphenylchinoxalin, die an Ruthenium oder Osmium C,N-kordiniert waren, in elektrophilen Substitutionsreaktionen wie

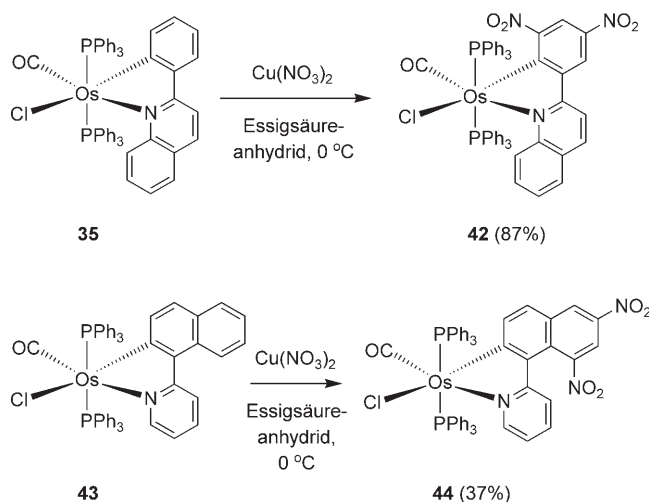
Bromierung und Nitrierung eingesetzt.^[34] Es ist wiederum interessant, dass unter den verwendeten milden Reaktionsbedingungen die nichtmetallierten Liganden nicht für eine Funktionalisierung aktiviert sind. Die Bromierung des σ-gebundenen Arylrings in diesen luftstabilen Ruthenium- und Osmiumkomplexen **34**, **35**, **38** und **39** wurde bei Raumtemperatur unter Verwendung von einem Äquivalent [PyH][Br₃] zusammen mit einer katalytischen Menge Eisenpulver ausgeführt (Schema 9). Ähnlich zu den vorher besprochenen



Schema 9.

Systemen wurde ein Bromsubstituent selektiv an der 4-Position des Phenylrings eingeführt, *para* zur M-C-σ-Bindung. In der Reaktivität der Ruthenium- und Osmiumkomplexe traten in diesem Fall keine Unterschiede auf, und Produkte, bei denen die Substitution in *ortho*-Position erfolgte, wurden in geringer Ausbeute gebildet.

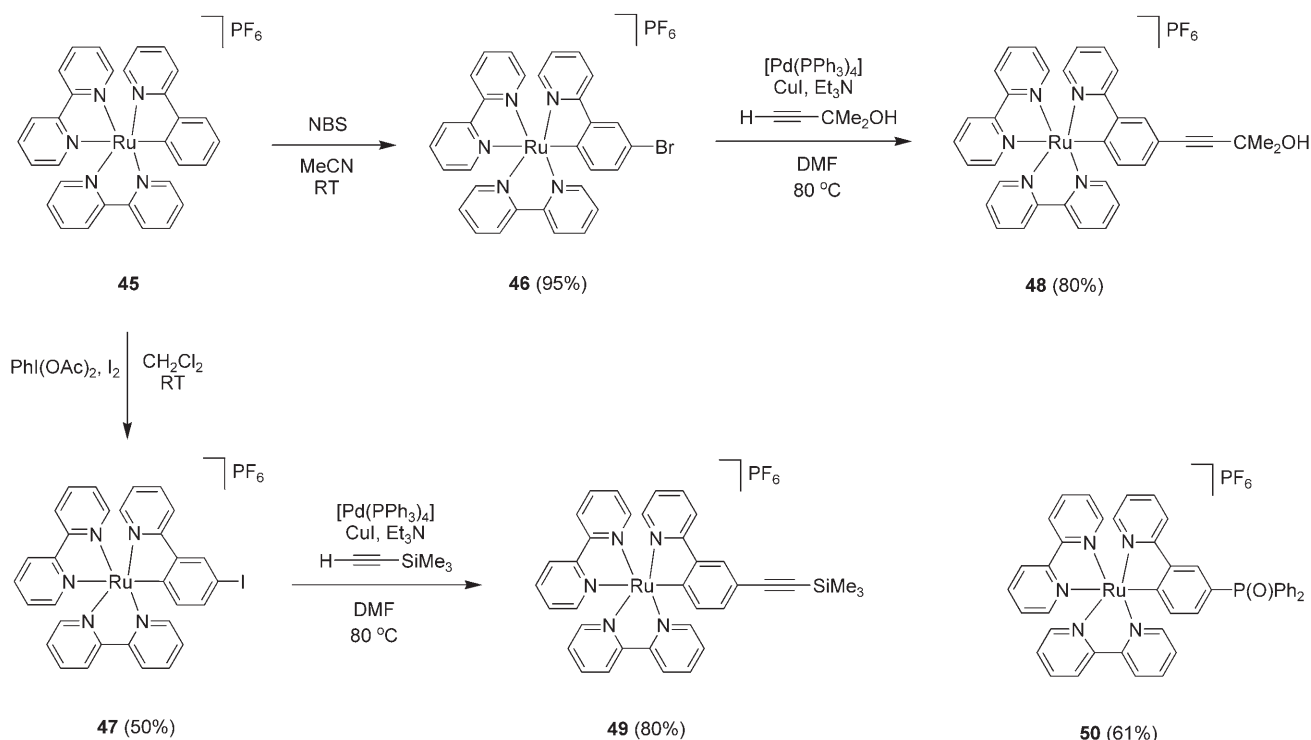
Zur Nitrierung, ausgeführt in einer Aufschlammung von Kupfer(II)-nitrat in Essigsäureanhydrid, wurden nur die Osmiumkomplexe **35** und **43** getestet (Schema 10). Verglichen mit analogen Verbindungen, die die kleineren Phenylpyridin- und 8-Chinolylliganden enthielten, wurden die nitrierten Produkte selektiver und mit höherer Ausbeute gebildet.^[34] Beim 2-Phenylchinolinsystem **35** wurde das übliche Substitutionsmuster beobachtet: Der dinitrierte Komplex **42** wurde erhalten, und sowohl die *para*- als auch die *ortho*-Positionen bezüglich des Metalls sind aktiviert. Dagegen unterscheidet sich das Reaktionsverhalten des 2-(1'-Naphthyl)pyridin-Liganden in **43** signifikant von dem anderer Liganden (Schema 10). Tatsächlich ist die am stärksten aktivierte (und somit am besten zugängliche) Position für die Substitution, die *para*-Position im Bezug auf das Metallzentrum, die Bindungsstelle eines aromatischen Rings, womit diese Position nicht für eine Funktionalisierung zur Verfügung steht. Es zeigte sich jedoch, dass die 6- und 8-Positionen in **43** für die Nitrierung aktiviert sind, was darauf hinweist, dass der elektronische Einfluss des Metalls durch den Naphthylring über das konjugierte π-System weitergeleitet wird.



Schema 10.

Zurzeit wird recht intensiv über die direkte Derivatisierung von einkernigen cyclometallierten Ru^{II}- und Ir^{III}-Komplexen geforscht. Wegen ihrer optischen Eigenschaften, die fein abgestimmt werden können, haben diese Verbindungen Potenzial zum Aufbau von photochemischen molekularen Funktionseinheiten (z.B. in der Solarenergieumwandlung, Elektrolumineszenz und Informationsspeicherung). Des Weiteren werden photoinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse in solchen Komplexen gegenwärtig sehr detailliert untersucht.^[35] Auf der Suche nach alternativen und effizienteren Syntheserouten für diese interessanten Synthonne erforschten Coudret et al.^[36] die regioselektive Funktionalisierung des Ruthenium(II)-Komplexes **45**, der sowohl 2,2'-Bipyridin- als auch 2-Phenylpyridinliganden enthält (Schema 11). Diese Synthesewege sind effiziente Routen zum Aufbau einer Vielfalt an vielkernigen Komplexen durch die selektive Funktionalisierung eines der Ringsysteme im Komplex. So ergab die Behandlung von **45** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) regioselektiv den *para*-bromierten Komplex **46**. Die Tatsache, dass die Substitution statt am Pyridinring ausschließlich am Phenylring des Phenylpyridins stattfindet, zeigt deutlich, dass der aktivierende Einfluss des Rutheniumzentrums effektiver über die M-C-σ-Bindung als über die M-N-Bindung übertragen wird, in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Studien.

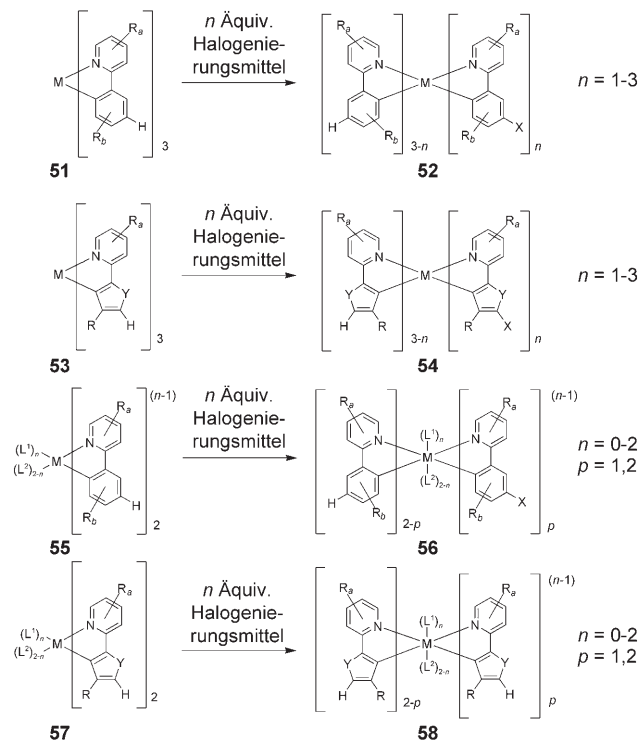
Ein Versuch, das Iodanalogon **47** mit *N*-Iodsuccinimid herzustellen, endete im Zerfall des Metallkomplexes. Allerdings konnte der Zerfall verhindert werden, wenn man PhI(OAc)₂/I₂ als Iodierungsmittel einsetzte (Schema 11).^[36] Sowohl **46** als auch **47** sind als Bausteine in metallkatalysierten Kupplungsreaktionen weiterverwendet worden. Zum Beispiel reagierten **46** und **47** in einer Sonogashira-Alkinylierung^[37] ([Pd(PPh₃)₄], CuI, Et₃N, DMF) mit den geschützten Alkinen 2-Methylbut-3-in-2-ol und Trimethylsilylacetylen in guten Ausbeuten zu den Rutheniumkomplexen **48** bzw. **49**. Ein Diruthenium(II)-Komplex konnte durch Reaktion von **46** mit dem 9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracen-Spacer in einem heterogenen Gemisch von festem NaOH in DMF in



Scheme 11.

Gegenwart von Arylbromid und Katalysatoren ([Pd(PPh₃)₄] und Cul) bei 80 °C hergestellt werden. Wenn man den Iodkomplex **47** der selben Prozedur unterwarf, entstand interessanterweise kein zweikerniger Komplex, vielmehr fand ein effizienter Austausch des Iodoliganden durch eine P(O)Ph₂-Gruppe statt (**50**, Ausbeute 60%; Schema 11).^[38]

Das gegenwärtige Interesse an Organorhodium(III)- und besonders Organoiridium(III)-Komplexen rührt nicht nur von den interessanten Photo- und Elektrolumineszenzeigenschaften dieser Verbindungen her, sondern auch von ihren ausgezeichneten Fähigkeiten, photoinduzierte Elektronentransferprozesse zu vermitteln.^[39] Stoessel und Mitarbeiter wiesen in systematischen Studien nach, dass die elektrophile aromatische Substitution der Monometallkomplexe **51**, **53**, **55** und **57** (Schema 12) eine vielseitige und einfache Methode ist, um (un)substituierte heterocyclische multiaromatische Liganden direkt zu funktionalisieren.^[40] Die regioselektive Halogenierung wurde in 90–98% Ausbeute mit Halogenierungsmitteln in Gegenwart einer Base erreicht. Wegen des aktivierenden und dirigierenden Effekts der Rh^{III}- oder Ir^{III}-Zentren wurden die vorgenannten Komplexe selektiv in *para*-Position bezüglich der M-C-σ-Bindung funktionalisiert. Weil die Komplexe drei identische Liganden tragen, wobei jeder eine verfügbare Position zur Substitution aufweist, kann diese Reaktion mono-, di- und trisubstituierte Produkte ergeben. Eine Selektivität wurde elegant erreicht, indem die Reaktion einfach stöchiometrisch kontrolliert wurde.^[40] Wenn man *n* (*n*=1, 2 oder 3) Äquivalente Halogenierungsmittel gebraucht, wird das gebildete Produkt selektiv *n*-mal halogeniert.



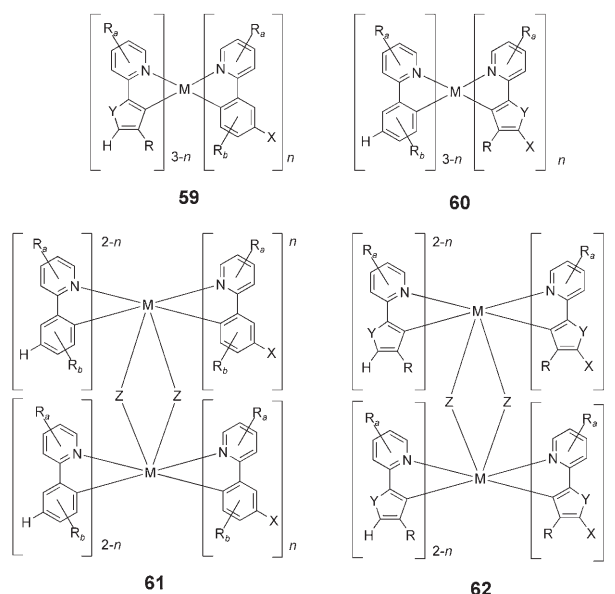
Scheme 12. M = Rh, Ir; X = F, Cl, Br, I; Y = O, S; R = H, F, Cl, Br, NO₂, CN, Alkyl, Alkoxy, Aryl, heterocyclische und polyaromatische Gruppen; *a* = 0–4 (bessere Ausbeuten mit 0–2); *b* = 0–3 (bessere Ausbeuten mit 0, 1).

Diese Ergebnisse sind überraschend, denn man würde erwarten, dass die Reaktion des unsubstituierten Komplexes mit einem Äquivalent Halogenierungsmittel ein statistisches Produktgemisch ergibt. Diese Befunde deuten an, dass die monosubstituierten Produkte weit weniger reaktiv sind als die unsubstituierten. Obwohl weniger aktiviert, können die mono- und disubstituierten Produkte mit einem zweiten oder dritten Äquivalent Halogenierungsmittel weiterreagieren, was selektiv die jeweils di- oder trisubstituierten Produkte ergibt. Wenn man einen Überschuss von 3 bis 1000 Äquivalenten Halogenierungsmittel verwendet, bleibt das trisubstituierte Produkt das einzig erhaltene Produkt. Wenn man jedoch **51** und **53** mit einem Überschuss Nitrierungsmittel behandelt, kann eine zusätzliche Funktionalisierung der *ortho*-Position als Nebenreaktion vorkommen.^[41] Diese Resultate sind bemerkenswert, aber detaillierte Untersuchungen über die erreichte Selektivität wurden bis jetzt noch nicht beschrieben.

Viele monomere Rhodium- und Iridiumkomplexe wurden in dieser Reaktion eingesetzt. Sie unterscheiden sich jeweils in den R_a/R_b - und R-Substituenten am Phenylpyridin und den anderen heterocyclischen multiaromatischen Liganden, die eine große Auswahl an Substituenten tragen können (z.B. Halogene, aliphatische und aromatische Gruppen, Amine, Nitrogruppen usw.). Für alle diese Komplexe sind die Ausbeuten der Reaktionen strikt abhängig von der Zahl der Substituenten an den Pyridin- und Phenylringen der Liganden, bezeichnet als *a* bzw. *b*.^[40,41] Die Tatsache, dass man höhere Ausbeuten erhält, wenn *a* und *b* im Bereich 0–2 liegen, kann man einer Kombination von Faktoren zuschreiben, hauptsächlich in Bezug auf die Löslichkeit im Reaktionsmedium oder auf deaktivierende Effekte.

Cl_2 , Br_2 und I_2 , *N*-Halogensuccinimide oder Interhalogene (z.B. FCl , BrF , IF , BrCl und ICl) wurden als Halogenierungsmittel verwendet, zusammen mit einer Base (z.B. Amine, Carbonate oder Salze von Carbonsäuren) im Verhältnis von 1:1 bis 1:100. In einigen Fällen wurden Lewis-Säuren wie AlX_3 , FeX_3 , ZnX_2 und SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zugefügt (in Verhältnissen von 1:0.1 bis 1:0.0001). Die Reaktionen wurden sowohl in protischen als auch in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt; am häufigsten wurden Alkohole verwendet. Es ist wichtig zu erwähnen, dass milde Temperaturen (10–60 °C) ausreichend sind, damit diese Reaktionen stattfinden. Abhängig vom System wurden Reaktionszeiten von 1 bis 40 Stunden angewendet, um gute Ausbeuten zu erhalten. Darüber hinaus wurden auch etliche Komplexe mit gemischten Ligandsystemen oder zweikernigen Systemen hergestellt (**59–62** in Schema 13).^[40]

Die Formylierung ist eine andere organische Umsetzung, die an den metallorganischen σ-Aryl-Komplexen **51** und **53** durchgeführt wurde (Schema 12). Die regioselective Substitution an der Position (den Positionen) *para* zur M-C_{ipso} -Bindung wurde in 70–90 % Ausbeute erreicht. Dabei wurden *N*-Methylformamid, *N,N*-Dimethylformamid und *N*-Methylformanilid als Formylierungsmittel in Kombination mit POCl_3 oder SOCl_2 im Verhältnis 1:1 oder 100:1 verwendet.^[42] Wie im Fall der Halogenierungen wurde die Regioselectivität in den Formylierungen den aktivierenden und dirigierenden Einflüssen des Metallzentrums zugeschrieben.

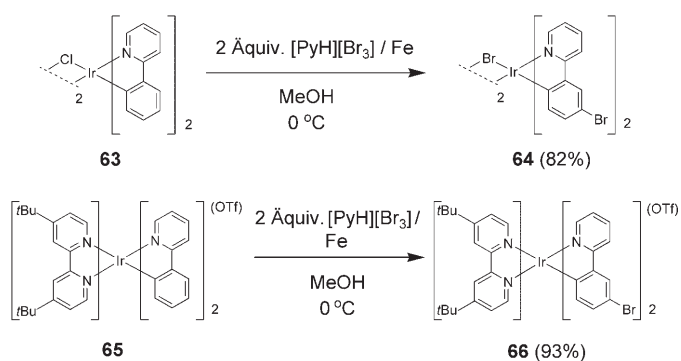


Schema 13. $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CHO}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{Z} = \text{CO}$, Nitrile, NR_3 , PR_3 , AsR_3 , Stilbene, heterocyclische Gruppen; $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{CN}$, Alkyl, Alkoxy, Aryl, heterocyclische und polyaromatische Gruppen; *a* = 0–4 (bessere Ausbeuten mit 0–2); *b* = 0–3 (bessere Ausbeuten mit 0, 1); *n* = 0–2.

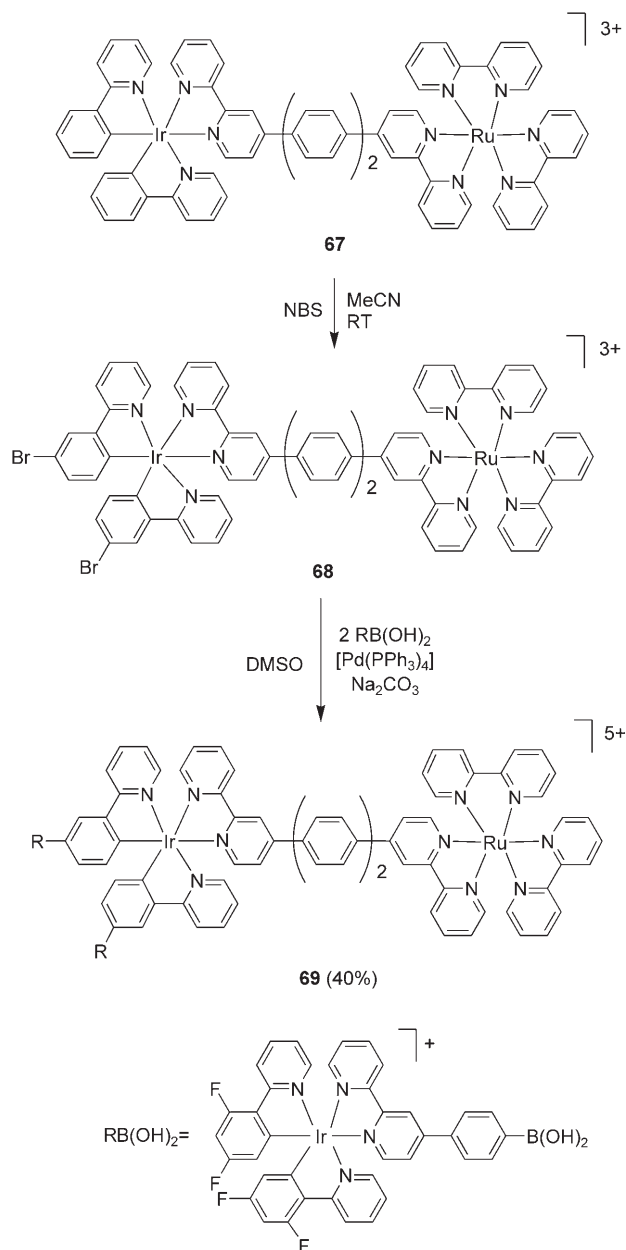
Detailliertere Studien von Stoessel et al. zur Funktionalisierung der *para*-Positionen durch kontrollierte Zugabe des verwendeten Formylierungsmittels ergaben, dass *n* Äquivalente zu *n*-mal substituierten Komplexen als den einzigen Produkten führten. Bei keinem der Beispiele wurde eine Spaltung der $\text{M-C-}\sigma$ -Bindungen beobachtet.^[42] Einige auf diese Weise hergestellte Verbindungen wurden als Monomere für die anschließende Synthese von konjugierten Polymeren verwendet oder in Copolymere wie Polyfluoren, Polyspirobifluoren und Polyparaphenylene eingebaut, was zu neuen Materialien mit interessanten optischen und elektronischen Eigenschaften führte.^[42]

Beispiele weiterer Funktionalisierungen von **52** und **54** umfassen die Suzuki-Kupplung und die Buchwald-Hartwig-Aminierung.^[42] Zum Beispiel reagieren **52** und **54** mit Diarylaminen und ergeben eine Serie von Komplexen, die die Diarylaminogruppe an der *para*-Position tragen. Diese Verbindungen finden Anwendung als aktive Verbindungen in elektronischen Materialien wie molekularen Schaltern und Dünnschichttransistoren.^[43] Die Komplexe, die eine Formylgruppe tragen, reagierten weiter mit Phosphoniumsalzen in einer Wittig-Reaktion oder wurden durch Reaktion mit Aminen zu Schiff-Basen umgesetzt, was optisch oder elektronisch interessante Materialien ergab.^[43] Man sollte noch darauf hinweisen, dass die regioselective elektrophile Bromierung auch auf Dimetallkomplexe angewendet werden kann, wenn cyclometallierte Phenylpyridin-Einheiten koordiniert an ein Iridium(III)-Zentrum eingebaut werden.

Cheung et al. haben die Ir^{III} -Komplexe $[\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (**63**) und $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(4,4'\text{-tBu-2,2'-bpy})](\text{OTf})$ (**65**) ($\text{ppy} = 2$ -Phenylpyridin) mit Pyridiniumtribromid in Gegenwart von Eisenpulver bromiert, wodurch die Komplexe $[\{\text{Ir}(4\text{-Br-ppy})(\mu\text{-Br})\}_2]$ (**64**) bzw. $[\text{Ir}(4\text{-Brppy})_2(4,4'\text{-tBu-2,2'-bpy})](\text{OTf})$



Schema 14.

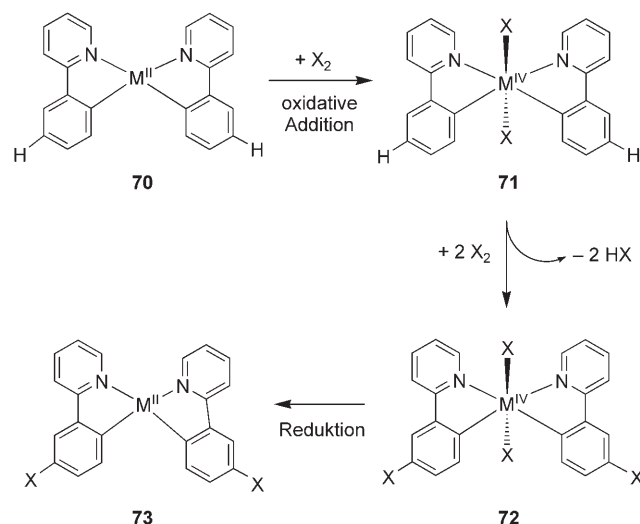


Schema 15.

(**66**) erhalten wurden (Schema 14).^[44] Bei der Bromierung von **65** wurde auch $[\{\text{Ir}(\text{4-Br-ppy})(\text{py})(\mu\text{-Br})\}_2]$ als Nebenprodukt gebildet, das durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt werden konnte. Sowohl **64** als auch **66** wurden in anschließenden Kreuzkupplungen mit Arylboronsäuren, Ethynylstannan und Butinol verwendet.^[44]

Williams et al. ließen den zweikernigen Ru-Ir-Komplex **67** mit zwei Äquivalenten NBS in Acetonitril bei Raumtemperatur über 18 Stunden reagieren, um den Baustein **68** zu erzeugen. Dieser geht Kreuzkupplungen mit verschiedenen Reaktionspartnern ein, die Tetrametallaggregate wie **69** ergeben (Schema 15).^[45]

Jüngste Forschungen von Stoessel et al. betrafen die Synthese von phosphoreszenten Organopalladium(II)- und Organoplatin(II)-Emittlern mit funktionalisierten heterocyclischen multiaromatischen Liganden, die als aktive Komponenten in Elektronikanwendungen eingesetzt werden können.^[46] Die Arbeiten zielten darauf ab, den Mechanismus der direkten Halogenierung aufzuklären. Die regioselektive Halogenierung der beiden am Metallzentrum koordinierten Liganden wird durch die Verwendung von drei Äquivalenten Halogenierungsmittel (X_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Verbindung mit einem Reduktionsmittel erreicht. Der vorgeschlagene Mechanismus (Schema 16) beginnt mit einer oxidativen Addi-

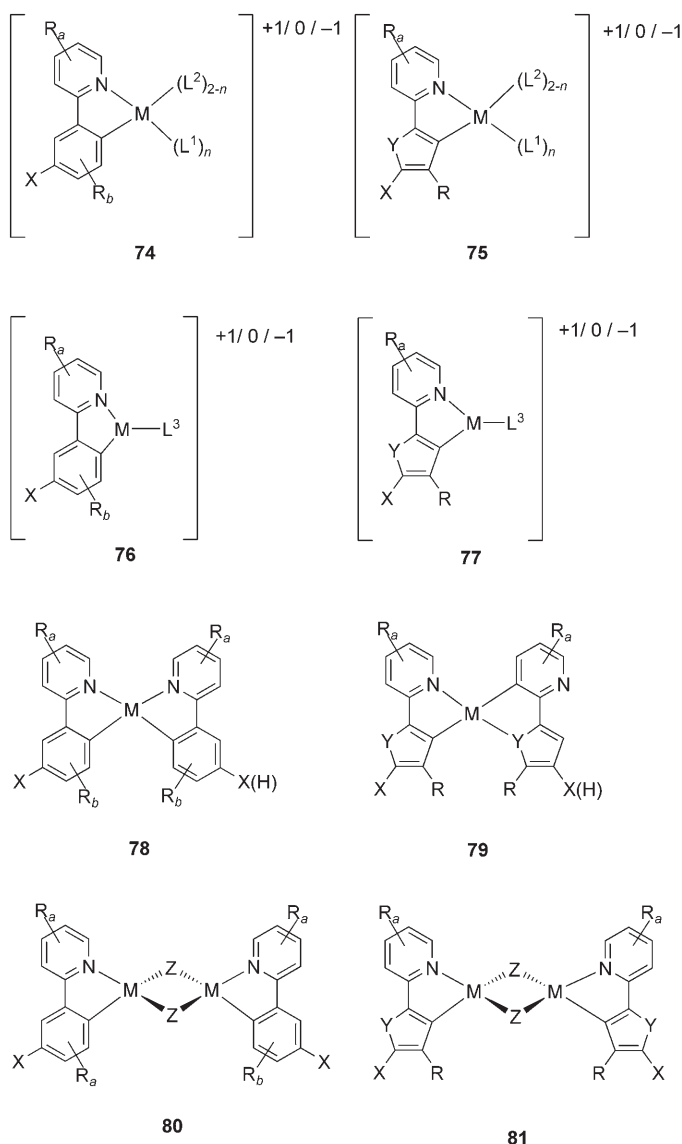


Schema 16.

on des ersten Äquivalents X_2 an das Metallzentrum im quadratisch-planaren Komplex **70**. Die anschließende Reaktion der vorgeschlagenen oktaedrischen Zwischenstufe **71** mit zwei Äquivalenten des Halogenierungsmittels führt zur regioselektiven Substitution des cyclometallierten Liganden an der *para*-Position bezüglich des Metallzentrums. Die Reduktion der Zwischenstufe **72** ergibt den gewünschten Komplex **73** in hoher Ausbeute. Das Verfahren erwies sich als sehr effizient und vielseitig für die selektive Synthese einer großen Auswahl an einfach und zweifach *ortho*-metallierten Organopalladium(II)- und Organoplatin(II)-Komplexen.^[46]

Ähnlich wie bei zuvor beschriebenen Verfahren zur Funktionalisierung von Rh^{III} - und Ir^{III} -Komplexen wurde eine

große Vielfalt an substituierten cyclometallierten Liganden und Hilfsliganden, Halogenierungs- und Reduktionsmitteln, Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen erfolgreich angewendet. Die erhaltenen Verbindungen sind in Schema 17 dargestellt.



Schema 17. M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I; Y = O, S, N; R = H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, Alkyl, Alkoxy, mono- und polyaromatische Ringsysteme; L¹ = neutraler Ligand; L² = monoanionischer einzähniger Ligand; L³ = neutraler, mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand; a = 0–4 (bessere Ausbeuten mit 0–2); b = 0–3 (bessere Ausbeuten mit 0–2).

4. Metallvermittelte Bildung von zweikernigen cyclometallierten Ru^{II}- und Os^{II}-Polypyridin-komplexen

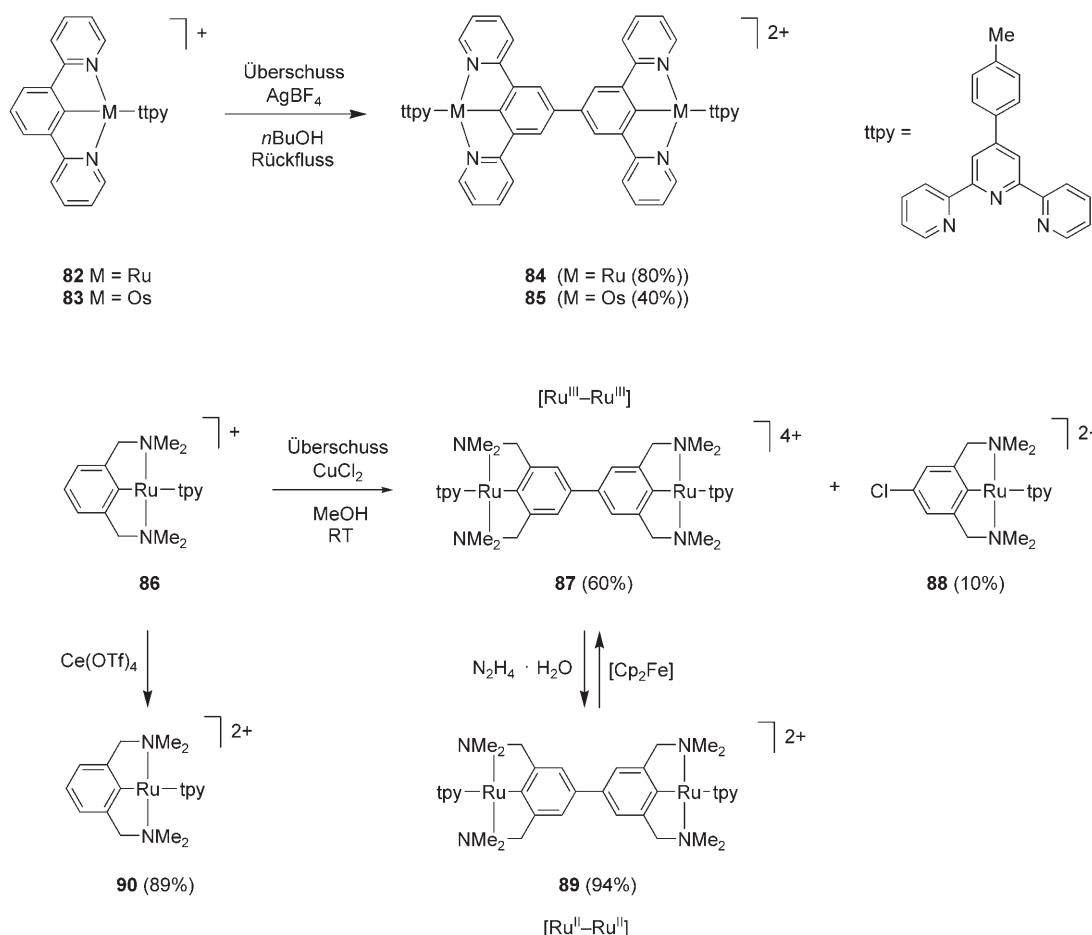
Ru- und Os-basierte Bausteine, die durch verschiedenste Arten von homo- oder heteroditopischen Brückenliganden (z.B. Cyanide,^[47] DNA,^[48] Polypeptide,^[49] aliphatische Ketten,^[50] *p*-Phenylvinyl-Oligomere,^[51] Polyene,^[52] Polyalkine,^[53] Polyphenylene,^[54] Polyphenylalkine^[55] oder Poly-

thiophene^[56] verbunden sind, wurden zum Aufbau von zweikernigen Systemen eingesetzt, die interessante Redox- und photophysikalische Eigenschaften haben.

Besonders zweikernige Verbindungen, die Ruthenium-Endgruppen enthalten und durch ungesättigte Kohlenstoffliganden verbrückt sind, sind von großem Interesse. Ihre reversible Redoxchemie und der leichte Zugang zu gemischt-valenten Verbindungen macht den Gebrauch dieser Komplexe zum Aufbau von metallorganischen Polymeren,^[57] nichtlinearen optischen Materialien dritter Ordnung^[58] und molekularen elektronischen Funktionseinheiten^[37,59] ziemlich attraktiv. In diesem Zusammenhang wurden drei unterschiedliche Synthesansätze verwendet, um zweikernige Rutheniumverbindungen mit Bis(polypyridin)-^[60] und bis(cyclometallierten) Brückenliganden^[61] herzustellen.

Der erste Ansatz beruht darauf, zuerst die verbrückenden und terminalen Liganden zu synthetisieren. Die simultane oder sequenzielle Koordination der terminalen Liganden an die zuvor eingeführten Metallzentren an jeder Seite des Brückenliganden kann symmetrische oder unsymmetrische zweikernige Komplexe ergeben.^[62] Die zweite Strategie umfasst die Kreuzkupplung zwischen einem Diboronsäurederivat und einem halogenierten metallhaltigen Baustein. Es konnte gezeigt werden, dass die Halogenierung im Fall von metallorganischen Bausteinen oft bequem mit den Verfahren ausgeführt werden kann, die in den vorigen Abschnitten vorgestellt wurden. Die dritte Strategie beruht auf der Verwendung von Organoruthenium-Bausteinen, die monoanionische cyclometallierte Liganden enthalten.^[63] In solchen Verbindungen ist die *para*-Position bezüglich der M-C(Aryl)-σ-Bindung wiederum aktiviert, diesmal gegenüber der oxidativen C-C-Kupplung in Gegenwart eines großen Überschusses an starkem Oxidationsmittel. Sauvage und Mitarbeiter waren die ersten, die über die Synthese der zweikernigen Komplexe **84** (80 %) und **85** (40 %) berichteten. Dabei wurden die einkernigen Komplexe **82** und **83** mit einem Überschuss AgBF₄ in siedendem *n*BuOH umgesetzt (Schema 18).^[63] Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht vollständig klar, aber es ist wahrscheinlich, dass Radikale an der 4'-Position des zentralen Rings von **82** und **83** beteiligt sind. Theoretische Studien belegten, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Monomers [Ru(dpb)(tpy)]²⁺ (dpb = 1,3-Di-*o*-pyridylbenzol) hauptsächlich am Rutheniumzentrum und teilweise auf dem Phenylring in *ortho*- und *para*-Position bezüglich des Metalls lokalisiert ist.^[64] Weil der zweikernige Komplex durch oxidative Kupplung gebildet wird, kann man annehmen, dass die Oxidation des Ru^{II}-Zentrums zu Ru^{III} eine beträchtliche Elektronendichte an der *para*-Position erzeugt, sodass die Radikalkupplung verbunden mit einem Deprotonierungsprozess stattfindet.^[63]

Der Überschuss an Ag^I-Salz im Reaktionsgemisch sowie die Gegenwart von Sauerstoff erwiesen sich als ausschlaggebend, um diese Dimere in hoher Ausbeute zu erhalten. Interessanterweise kann diese Reaktion mit dem freien Liganden unter den selben Reaktionsbedingungen nicht ausgeführt werden. Erst nachdem der Phenylring des cyclometallierten Liganden an das Ru^{II}-Zentrum gebunden ist, wird die *para*-Position bezüglich der M-C-σ-Bindung für die oxidative Kupplung aktiviert. Somit ist diese Aktivierung streng mit



Schema 18.

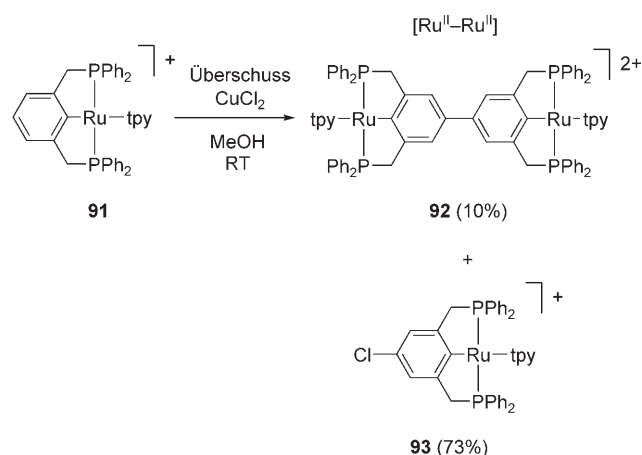
den elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums verknüpft. Tatsächlich wird der analoge zweikernige Os^{II}-Komplex **85** unter identischen Bedingungen aus dem Monomer [Os(dpb)(ttpy)](PF₆) (**83**) erhalten, allerdings in sehr geringen Ausbeuten.^[63] Bemerkenswerterweise ist diese Kupplungsreaktion hoch selektiv, und es wurden ausschließlich Produkte detektiert, an deren Bildung die 4'-Position des dpb-Liganden beteiligt ist. Die Verwendung stärkerer Oxidationsmittel wie Ce^{IV} endete im Zerfall von sowohl **82** als auch **83**.^[63] Überraschenderweise ergab jedoch die Gegenwart von O₂ im Reaktionsgemisch den zweikernigen Komplex **84** in höherer Ausbeute.

Fast gleichzeitig mit der Veröffentlichung von Sauvage berichteten van Koten et al. über die Herstellung des diamagnetischen zweikernigen 34-Elektronen-Komplexes [Ru^{III}₂(4,4'-{C₆H₂(CH₂NMe₂)₂-2,6}₂(tpy)₂)(CuCl₂)₄] (**87**).^[65] Dieser Komplex wurde synthetisiert durch die Cu^{II}-vermittelte oxidative Kupplung des einkernigen Komplexes [Ru^{II}-{C₆H₃(CH₂NMe₂)₂-2,6}(tpy)]Cl (**86**, Schema 18), der den NCN-Zangenliganden enthält. Interessanterweise wird auch der *para*-chlorierte monomere Ru^{III}-Komplex als Nebenprodukt (10%) gebildet. Anders als bei den Kupplungsreaktionen mit Ag^I-Salzen geht die Cu^{II}-vermittelte Bildung der kovalenten C-C-Bindung in **87** mit der Oxidation beider Rutheniumzentren einher. Ersetzt man CuCl₂ durch AgBF₄ oder stärkere Oxidationsmittel wie Ce^{IV}-Salze, wird der

Komplex **86** quantitativ in den monomeren Komplex [Ru^{III}-{C₆H₃(CH₂NMe₂)₂-2,6}(tpy)]⁴⁺ (**90**) umgewandelt.^[65]

Der Mechanismus dieses Prozesses umfasst eindeutig die Aktivierung der aromatischen C-H-Bindung des NCN-Zangenliganden in **86**, die sich *para* zur Ru-C_{ipso}-σ-Bindung befindet (Schema 18). Allerdings führte der Befund, dass die C-C-Kupplung in Abwesenheit von Cu^{II} oder in wässrigem Medium nicht stattfindet, zu der Schlussfolgerung, dass der Mechanismus heteronukleare Organokupfer-Zwischenstufen einschließen muss. Diese Zwischenstufen sind bis jetzt noch nicht isoliert oder identifiziert worden. Man hat vorgeschlagen, dass die erste Stufe der Reaktion die Oxidation des Rutheniumzentrums in **86** und die Bildung von Cu^I-Ionen umfasst. Die Oxidation des Rutheniumzentrums ergäbe eine Aktivierung der *para*-Position, die weiter mit einem Kupfer-Metallzentrum reagiert und dann komplizierte Clusteraggregate bestehend aus Kombinationen von Cu^I, Cu^{II} und Halogenid-Ionen liefert. Anschließend – wie für Arylkupfer-Aggregate vorgeschlagen^[66] – ergibt die Reaktion dieser aktivierten Komplexe mit CuCl₂ die {(NCN)Ru^{III}(tpy)}-haltigen Radikale, die zerfallen und in den zweikernigen Verbindungen resultieren. Daneben tritt eine Halogenid-Transferoxidation auf,^[67] bei der Cu^ICl und Verbindungen wie **88** entstehen.

In jüngster Zeit wurde die Reaktion des einkernigen Komplexes [Ru^{II}(PCP)(tpy)]Cl (**91**, Schema 19), der den



Schema 19.

dreizählig koordinierenden monoanionischen PCP-Zangenliganden $[C_6H_3(CH_2PPh_2)_2-2,6]^-$ enthält, mit $CuCl_2$ untersucht.^[68] Interessanterweise führt sein gegenüber **86** höheres Oxidationspotential^[69] zu einer anderen Reaktivität unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Analytische Daten bewiesen, dass das gebildete Hauptprodukt in diesem Fall der einkernige *para*-chlorierte Komplex **93** ist. Der zweikernige Komplex $[Ru^{III}_2(4,4'-\{C_6H_2(CH_2PPh_2)_2-2,6\}_2)(tpy)_2](CuCl_2)_4$ (**92**) wird nur in geringer Ausbeute erhalten (ca. 10%).^[68] Diese Ergebnisse legen nahe, dass der verstärkte π -Akzeptor-Charakter der Phosphoratome des PCP-Zangenliganden in **91** im Vergleich zum „harten“ σ -Donor-Charakter des Aminstickstoffatoms im NCN-Zangenliganden in **86** der hauptsächliche Faktor ist, der die Aktivierung der *para*-Position und wiederum die Bildung des zweikernigen Komplexes in Gegenwart von $CuCl_2$ steuert. Die gleichzeitige Bildung der chlorfunktionalisierten Komplexe **88** und **93** weist jedoch darauf hin, dass die *para*-Positionen in **86** und **91** für die Substitution etwas aktiviert sind, ähnlich zu den anderen cyclometallierten Ru^{II} -Verbindungen, die in Abschnitt 3 vorgestellt wurden. Die photophysikalischen Eigenschaften und Redox Eigenschaften der Dimetallkomplexe **84**,^[64] **85**,^[64] **87**^[65] und **92**^[68] und die gemischtvalenten Verbindungen, die durch ihre teilweise Oxidation oder Reduktion erzeugt wurden, sind detailliert untersucht worden. Soweit uns bekannt ist, ist jedoch die metallvermittelte oxidative C-C-Kupplung mit unfunktionalisierten metallorganischen Substraten ein Syntheseansatz, der noch ziemlich unerforscht geblieben ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

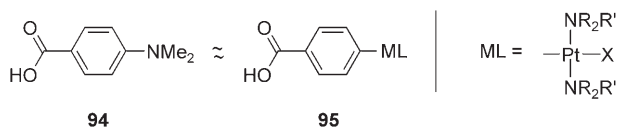
Organische Umsetzungen an metallorganischen σ -Aryl-Komplexen, die durch andere Übergangsmetall-(Hilfs)komplexe vermittelt werden, lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen: 1) elektrophile aromatische Substitutionen am Arylliganden und 2) oxidative C-C-Kupplungen der unaktivierten C-H-Arylbindung. Bis heute ist nur eine begrenzte Zahl an Untersuchungen durchgeführt worden, die darauf abzielten, Einblick in die mechanistischen Aspekte dieser

Reaktionen zu gewinnen. Wahrscheinlich hängt das mit der Tatsache zusammen, dass sich diese Syntheseansätze noch in den Anfängen befinden und sich die Arbeit bislang im Wesentlichen auf die Optimierung der Reaktionsbedingungen richtete. Die direkte elektrophile Substitution der metallierten Liganden ist im Moment auf die Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung, Acylierung und Formylierung begrenzt. Die Gegenwart eines Metalls im Substrat induziert in beiden Fällen eine regioselektive Substitution am organischen Liganden an der *para*-Position bezüglich der M-C- σ -Bindung. Als wichtiger Punkt konnte gezeigt werden, dass in den meisten Fällen die *para*-Position die einzige Position ist, die eine Funktionalisierung eingeht und dass die freien Liganden die gleichen Umsetzungen unter identischen Reaktionsbedingungen nicht vollziehen. Man hat vorgeschlagen, dass die elektrophile Substitution an der *para*-Position bezüglich der M-C- σ -Bindung von einer erhöhten Elektronendichte an dieser Position herrührt – so als ob diese vom Metallzentrum durchgeschoben wird. In einigen Beispielen wird jedoch auch die Bildung von *ortho*-substituierten Produkten beobachtet, insbesondere wenn die *para*-Position nicht verfügbar ist. Mit einem Überschuss des Reagens kann außerdem Zweifach-Substitution an sowohl *para*- als auch *ortho*-Positionen stattfinden. Somit spielt die stöchiometrische Kontrolle von Substrat und Reagens eine wichtige Rolle.

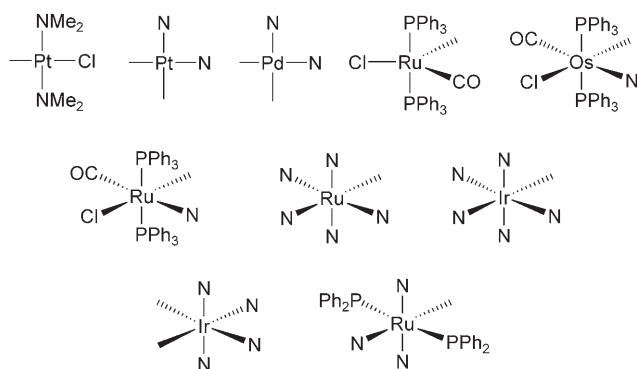
Obwohl man denkt, dass die Verwendung von aggressiven Reagentien die Spaltung der M-C- σ -Bindung verursacht, konnte durch eine ausgewählte Zahl von Fällen gezeigt werden, dass eine Vielfalt metallorganischer Verbindungen unter diesen Reaktionsbedingungen leicht gehandhabt werden kann. In einigen Fällen stammt die Stabilität des metallorganischen Bausteins von einer Kombination aus der Gegenwart einer starken M-C- σ -Bindung und aus der *ortho*-Chelatisierung, die durch die Bildung eines Metallacyclus die zusätzliche Stabilisierung liefert. Während immer mehr Veröffentlichungen über zweikernige Ru^{II} - und Os^{II} -Komplexe mit cyclometallierten Liganden berichten, ist die Ag^I - oder Cu^{II} -vermittelte Bildung solcher Verbindungen durch oxidative C-C-Kupplung der *para*-Kohlenstoffatome der entsprechenden einkernigen Ru^{II} - und Os^{II} -Komplexe noch relativ unerforscht. Diese Synthesestrategie wäre eine interessante alternative Methode, die mehr Aufmerksamkeit verdient. Aus der gegenwärtigen Literatur lässt sich klar ablesen, dass die Art von organischen Umsetzungen, die in diesem Aufsatz beschrieben wird, zunehmend Anwendung findet, um aktivierte metallorganische Bausteine zu größeren molekularen Architekturen mit interessanten Redox- und photophysikalischen Eigenschaften zusammenzufügen. Ziel dieses Aufsatzes ist es deshalb nicht zuletzt, zur Anwendung dieser Strategien in der metallorganischen Synthese zu ermutigen. Die Einfachheit der meisten der Verfahren und auch die erhaltenen guten Ausbeuten lassen zudem annehmen, dass die hier beschriebenen Methoden neuartige Zugänge zu ungewöhnlich substituierten organischen Materialien eröffnen, die auf andere Weise nur schwer herzustellen sind. Diese können als neue Liganden fungieren oder, nach Entfernung des Metalls, als neuartige Verbindungen an sich.

Es ist interessant, die in diesem Aufsatz beschriebene Chemie vom Standpunkt eines organischen Synthesechemi-

kers zu betrachten, der an der Funktionalisierung eines Arylrings mit einem σ -gebundenen Metall-Ligand(ML)-System als Substituenten interessiert ist. Man stellt sich dann folgende Frage: Angenommen das σ -gebundene ML-System ist während der elektrophilen Substitution stabil, ist es dann möglich, ihren spezifischen Einfluss auf die Reaktivität gezielt zu steuern und so für die organische Synthese zu nutzen? Um diese Frage auf eine qualitative Weise zu beantworten, müssten wir die induktiven und mesomeren Effekte eines solchen ML-Systems auf einen Arylring verstehen. Vor diesem Hintergrund haben wir die Acidität von Benzoesäurederivaten gemessen, die eine Platinbis(*tert*-amino)halogenidgruppe $\{\text{PtCl}(\text{R}_2\text{R}'\text{N})_2\}$ (**95**, Schema 20) in *para*-Position



in diesem Aufsatz vorgestellte Metall-Ligand-Systeme:



Schema 20. MLS = Metall-Ligand-System.

tragen, und hierfür die klassische Hammett-Beziehung genutzt. Die erhaltenen Daten weisen darauf hin, dass die *para*- $\{\text{PtCl}(\text{R}_2\text{R}'\text{N})_2\}$ -Gruppe einen elektronenabstoßenden Effekt ausübt, vergleichbar mit dem einer NH_2 - oder NMe_2 -Gruppe (**94**) ($\sigma_p = -1.18$ (MeOH); -0.72 (1:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$)).^[27] In den Beispielen, die in diesem Aufsatz beschrieben wurden, sind wir darauf gestoßen, dass der *ortho/para*-Effekt eines an einen Arylring σ -gebundenen ML-Substituenten ($\text{M} = \text{Ru}$, Os , Ir , Pt und Pd) mit dem gewöhnlichen, gut dokumentierten *ortho/para*-dirigierenden Effekt einer Me_2N -Gruppe in elektrophilen Substitutionsreaktion übereinstimmt.

Der Reaktionspfad, durch den die ML-Substituenten die *para*- und *ortho*-Position eines Ar-H-Rings während Substitutionen beeinflussen, bedarf eines weiteren Kommentars: Qualitativ können wir argumentieren, dass die Polarität der $\text{M}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindung eine negative Teilladung auf das C_{ipso} -Atom platziert. Diese negative Ladung kann auf ähnliche Weise über den Arylring delokalisiert werden, wie das freie Elektronenpaar des N-Atoms in einer NMe_2 -Gruppe den Verlauf einer elektrophilen Substitution beeinflusst. Des Weiteren moduliert eine Veränderung des R-Substituenten an einer NR_2 -Gruppe deren mesomere und induktive Eigenschaften,

und dies hat seine Entsprechung im ML-System. Wenn man z.B. den Liganden *trans* zum C_{ipso} -Atom in einem quadratisch-planaren Komplex verändert, dann kann man die negative Ladung an C_{ipso} über den *trans*-Einfluss modifizieren und somit seinen Einfluss auf elektrophile Prozesse. In Schema 20 werden die vielfältigen ML-Systeme zusammengefasst, auf die wir in diesem Aufsatz gestoßen sind. Für einige dieser Systeme messen wir zurzeit den Hammett-Parameter σ_{para} , weil diese Information qualitativ helfen kann, Reaktionspfade zur direkten Umsetzung von Arylringen in diesen Metallkomplexen zu entwerfen.

Interessanterweise stießen wir bei der Diskussion der C-C-Kupplungen (Abschnitt 4) auf eine einzigartige Eigenschaft eines ML-Systems, das in der Form keinen Gegenpart in der organischen Chemie findet ($\{\text{Ru}(\text{tpy})\}$ in **86**, Schema 18): Wenn ein ML-Substituent ein Metallzentrum enthält, das mehrere stabile gerade und ungerade formale Oxidationszustände hat, dann kann eine selektive Einelektronen-Umschaltung auftreten, die einen ML-Substituenten mit einer ungeraden Elektronenzahl hervorbringt statt einer geraden. Das ML-System mit ungerader Elektronenzahl kann seine Elektronendichte entweder vollständig auf dem Metallzentrum lokalisiert oder diese Elektronendichte über sowohl das Metallzentrum als auch den Arenring verteilt haben. Diesen qualitativen Betrachtungen folgend haben wir vor kurzem eine neue Route für stilbenoide „push-pull“-NLO-Materialien entworfen, in denen einer der organischen Substituenten durch ein ML-System ersetzt ist, das elektronenabstoßende Eigenschaften hat.^[70]

Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences from the Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NWO) und vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada (P.A.C.) unterstützt.

Eingegangen am 19. Oktober 2006

Online veröffentlicht am 12. Oktober 2007

Übersetzt von Dr. Martin Lutz, Utrecht

- [1] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, 2. Aufl., VCH, New York, **1989**; b) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1988**.
- [2] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039; b) P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 123.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whitting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [4] a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377; b) E. O. Fischer, R. Jira, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 7, 637.
- [5] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [6] a) G. W. Parshall, R. E. Putscher, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 189; b) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), **1997**; c) R. Whyman, *Applied Organometallic Chemistry and Catalysis*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [7] a) *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions, Vol. 1–4* (Hrsg.: M. V. Twigg), Plenum, New York, **1983–1986**; b) B. J. Burger, B. D. Santarsiero, M. S. Trimmer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3134; c) J. A. Finch, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2406; d) H. E.

- Bryndza, P. J. Domaille, R. A. Paciello, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1989**, 8, 379.
- [8] a) R. G. Pearson, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 41; b) L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7701; c) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1988**, 7, 926.
- [9] a) A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4415, zit. Lit.; b) P. Knochel, E. Hupe, W. Dohle, D. M. Lindsay, V. Bonnet, G. Quéguiner, A. Boudier, F. Kopp, S. Demay, N. Seidel, M. I. Calaza, V. A. Vu, I. Sapountzis, T. Bunlaksanansorn, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 11.
- [10] Ausgewählte Beispiele: a) J. A. Moulijn, R. A. Sheldon, H. van Bekkum, P. W. N. M. van Leeuwen in *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1995**; b) H. Brunner, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; c) Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 721.
- [11] a) P. Nguyen, P. Gomez-Eliphe, I. Mannes, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515; b) V. Chandreskar, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Springer, Berlin, **2004**.
- [12] P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4016.
- [13] a) M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, 406, 970; b) K. J. Franz, N. Singh, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2120.
- [14] a) K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1635; b) D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5931; c) S. Debasis, S. Sudeshna, P. Subrata, R. Manju, S. Michele, S. Amitabha, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5581.
- [15] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
- [16] a) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 861; b) C. Imrie, P. Engelbrecht, C. Loubser, C. W. McClelland, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 1.
- [17] Ausgewählte Beispiele: a) P. Revecó, R. H. Schmehl, W. R. Cherry, F. R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 24, 4078; b) J. Vincente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molins, C. Miravittles, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 487; c) J. Vincente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, *Organometallics* **1993**, 12, 4151; d) Y. J. Kim, R. Sato, T. Maruyama, K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 943; e) H. P. Dijkstra, P. Steenwinkel, D. M. Grove, M. Lutz, A. L. Spek, A. J. Canty, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2185; f) J. Vincente, J. A. Abad, A. D. Frankland, M. C. Ramírez de Arellano, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3066; g) H. P. Dijkstra, M. Albrecht, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2002**, 126.
- [18] a) D. E. Bublitz, K. L. Rinehart, *Organic Reactions*, Vol. 17 (Hrsg.: W. G. Dauben), Wiley, New York, **1969**; b) E. Puciová, E. Solcaniová, S. Toma, *Tetrahedron* **1994**, 50, 5765; c) A. F. Cunningham, *Organometallics* **1997**, 16, 1114.
- [19] a) D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels, *Organometallics* **1982**, 1, 1366; b) M. Albrecht, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7233.
- [20] G. R. Clark, C. E. L. Headford, W. R. Roper, L. J. Wright, V. P. D. Yap, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 261.
- [21] a) J. Vincente, J. A. Abad, J. A. Sanchez, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 257; b) W. A. Herrmann, C. Broßmer, T. Priermeier, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 97.
- [22] J. B. Menke, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1925**, 44, 141.
- [23] a) M. S. Kharasch, H. S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 3053; b) R. P. Shibaeva, L. P. Rozenberg, R. M. Lobkovskaya, A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 220, 271.
- [24] P. Braunstein, R. J. H. Clark, *Chem.* **1981**, 13, 271.
- [25] G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, V. P. D. Yap, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 65.
- [26] M. K. Lau, Q. F. Zhang, J. L. C. Chim, W. T. Wong, W. H. Leung, *Chem. Commun.* **2001**, 1478.
- [27] a) G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2360; b) J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *Organometallics* **1997**, 16, 1897; c) M. Q. Slagt, R. J. M. Klein Gebbink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2591; d) M. Q. Slagt, G. Rodríguez, M. M. P. Grutters, R. J. M. Klein Gebbink, W. Kloppe, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1331.
- [28] G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5127.
- [29] a) G. Guillena, G. Rodríguez, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3895; b) G. Guillena, K. M. Halkes, G. Rodríguez, G. D. Batema, G. van Koten, J. P. Kamerling, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2021; c) D. Beccati, K. M. Halkes, G. D. Batema, G. Guillena, A. Carvalho de Souza, G. van Koten, J. P. Kamerling, *ChemBioChem* **2005**, 6, 1196.
- [30] A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1998**, 17, 4535.
- [31] J. L. Butler, M. Gordon, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 12, 1015.
- [32] A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1999**, 18, 2813.
- [33] R. Forsyth, F. L. Pyman, *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 2912.
- [34] A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 262.
- [35] a) M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2002**, 403, 750; b) S. Lamansky, P. I. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4304; c) M. K. Nazzeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8790; d) A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamanski, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bu, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7377.
- [36] C. Coudret, S. Frayssé, J. P. Launay, *Chem. Commun.* **1998**, 663.
- [37] S. Frayssé, C. Coudret, J. P. Launay, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5880.
- [38] S. Frayssé, C. Coudret, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 9249.
- [39] a) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**; b) V. Balzani, M. Juris, S. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759.
- [40] a) P. Stoessel, H. Spreitzer, H. Becker, DE 10109027A1, **2002**; b) P. Stoessel, H. Spreitzer, H. Becker, WO 02/068435A1, **2002**; c) P. Stoessel, I. Bach, H. Spreitzer, H. Becker, WO 03/084972A1, **2003**; d) P. Stoessel, I. Bach, H. Spreitzer, H. Becker, WO 026886A2, **2004**.
- [41] P. Stoessel, I. Bach, H. Spreitzer, H. Becker, WO 2004/037836A1, **2004**.
- [42] P. Stoessel, H. Spreitzer, H. Becker, WO 03/040160A1, **2003**.
- [43] P. Stoessel, H. Spreitzer, H. Becker, DE 10116962A1, **2002**.
- [44] K. M. Cheung, Q. F. Zhang, K. W. Chan, M. H. W. Lam, I. D. Williams, W. H. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2913.
- [45] K. J. Arm, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 230.
- [46] P. Stoessel, I. Bach, H. Spreitzer, WO 2004/041835A1, **2004**.
- [47] R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7099.
- [48] a) P. J. Dandliker, R. E. Holmin, J. K. Barton, *Science* **1997**, 275, 1465; b) S. O. Kelley, N. M. Jackson, M. J. Hill, J. K. Barton, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 941, zit. Lit.; c) A. Harriman, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 945.
- [49] a) J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 369; b) G. McLendon, R. Hake, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 481; c) B. Geisser, R. Alsasser, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 344, 102.

- [50] a) G. L. Closs, J. L. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440; b) P. Klan, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2198.
- [51] a) W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, *396*, 60; b) S. Liu, Q. Y. Hu, P. Xue, T. B. Wen, I. D. Williams, G. Jia, *Organometallics* **2005**, *24*, 769; c) J. Maurer, B. Sarkar, B. Schwederski, W. Karm, R. F. Winter, S. Zalis, *Organometallics* **2006**, *25*, 3701.
- [52] G. Pickaert, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3497.
- [53] a) A. Harriman, R. Ziessel, *Platinum Met. Rev.* **1996**, *40*, 26; A. Harriman, R. Ziessel, *Platinum Met. Rev.* **1996**, *40*, 72; b) D. Tzalis, Y. Tor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 852; c) G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1105; d) U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H. G. Stämmler, P. Zanello, F. Fabrizi de Biani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1*; e) A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 185.
- [54] a) J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993; b) B. Schlicke, P. Belser, L. De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4207.
- [55] a) S. Huang, J. M. Tour, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3347; b) A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Dalton Trans.* **2004**, 1227; c) K. Onitsuka, N. Ohara, F. Takei, S. Takahashi, *Dalton Trans.* **2006**, 3693.
- [56] a) M. S. Vollmer, F. Würthner, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, T. Stümpfig, H. Port, H. C. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 260; b) S. Hencinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 137.
- [57] T. Ren, *Organometallics* **2005**, *24*, 4854.
- [58] a) W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *Non Linear Optics and Photonics* (Hrsg.: J. Messier, F. Kajar, P. Prasad, D. Ulrich), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 391; b) N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586.
- [59] C. Hortholary, C. Coudret, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2167.
- [60] a) V. Grosshenny, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8075; b) J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Launay, J. P. Sauvage, A. Sour, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 434.
- [61] M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Launay, J. P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1775.
- [62] S. Chodorowski-Kimmes, M. Beley, J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2963.
- [63] M. Beley, J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4539.
- [64] C. Patoux, J. P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J. P. Collin, S. James, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3717.
- [65] a) J. P. Sutter, D. M. Grove, M. Beley, J. P. Collin, N. Veldman, A. L. Spek, J. P. Sauvage, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1282; b) 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; c) P. Steenwinkel, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, *17*, 5647.
- [66] a) G. van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 117; b) G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 117.
- [67] J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**.
- [68] M. Gagliardo, C. H. M. Amijs, M. Lutz, A. L. Spek, R. W. A. Havenith, F. Hartl, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [69] M. Gagliardo, H. P. Dijkstra, P. Coppo, L. De Cola, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2004**, *23*, 5833.
- [70] G. D. Batema, K. T. L. van de Westelaken, J. Guerra, M. Lutz, A. L. Spek, C. A. van Walree, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1422.