

Metall-Salen-vermittelte Bildung cyclischer Carbonate durch Cycloaddition von CO₂ an Epoxide

Antonello Decortes, Ana M. Castilla und Arjan W. Kleij*

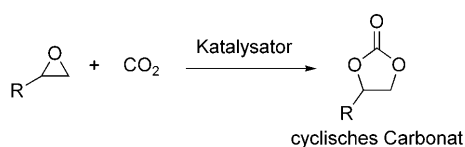
Cyclische Carbonate · Epoxide · Homogene Katalyse · Kohlendioxid · Salenkomplexe

Salen-Metall-Komplexe bilden eine wichtige Klasse von Verbindungen und wurden in der Vergangenheit ausführlich untersucht. Zu ihren katalytischen Anwendungen, die es in großer Zahl gibt, zählt auch die Synthese cyclischer Carbonate durch die Kupplung von Epoxiden mit CO₂, das als Atmosphärgas ein attraktiver Rohstoff für technische Verfahren ist. Wir berichten hier über die wichtigsten früheren und aktuellen Forschungsarbeiten zu diesem Thema.

1. Einführung

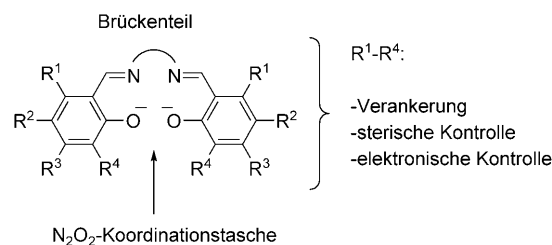
Aufgrund der globalen Erwärmung und der wachsenden Notwendigkeit, alternative Rohstoffe für fossile Brennstoffe zu finden, hat sich in den vergangenen Jahren das Interesse am Einsatz von CO₂ als chemischem Grundstoff verstärkt.^[1] Insbesondere ist der Einsatz von CO₂ im industriellen Maßstab zur Synthese von Polycarbonaten und cyclischen Carbonaten (Schema 1) eine umweltschonende Alternative ge-

obwohl diese Methode häufig durch geringe Katalysatorstabilität und -reaktivität, Luftempfindlichkeit und den Einsatz eines Cosolvens beeinträchtigt ist. Zudem sind drastische Druck- und Temperaturbedingungen sowie Katalysatoren notwendig, die auf schwer zugänglichen Strukturen basieren. In den letzten 10 Jahren wurden Salenliganden (Scheme 2) als



Schema 1. Cycloaddition von CO₂ an Epoxide.

genüber dem Einsatz von Phosgen.^[2] Cyclische Carbonate sind eine wichtige Verbindungsklasse, die als Elektrolyte in Lithiumionen-Batterien, als Vorstufen für pharmazeutische Zwischenprodukte, als Monomere für Kunststoffe und als umweltfreundliche, nicht-protische Lösungsmittel und Fettlöser einsetzbar sind.^[3] Sie werden seit über 50 Jahren unter Nutzung von CO₂ als chemischem Rohstoff hergestellt,^[4]



Scheme 2. Allgemeine Struktur eines symmetrischen Salenliganden. Die Substituenten an den Phenylringen und dem Brückenteil ermöglichen eine Kontrolle der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden.

Grundgerüste für die Synthese noch leistungsfähigerer Katalysatoren entwickelt. Die einfache Synthese war ein bedeutender Durchbruch in der Entwicklung von gut abstimmbaren Katalysatorsystemen, die im industriellen Maßstab eingesetzt werden können. Dies ist besonders in solchen Fällen von Vorteil, in denen chirale cyclische Carbonate angestrebt werden oder eine hohe Chemo-selektivität des cyclischen Carbonats gegenüber dem Polycarbonat notwendig ist.

Salenliganden besitzen eine N₂O₂-Koordinationsstasche, die eine große Auswahl an Metallionen leicht komplexieren kann, die dann als das katalytische Zentrum fungieren. Die Einführung verschiedener Substituenten, z. B. raumerfüllen-

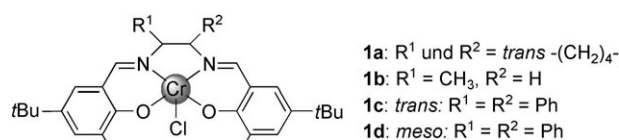
[*] Dr. A. Decortes, Dr. A. M. Castilla, Dr. A. W. Kleij
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
Av. Països Catalans, 16, 43007 Tarragona (Spanien)
Fax: (+34) 977-920-224
E-Mail: akleij@iciq.es

Dr. A. W. Kleij
Catalan Institute of Research and Advanced Studies (ICREA)
Pg. LLuís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)

der, elektronenziehender oder -schiebender Gruppen, an den Phenylringen ermöglicht eine Kontrolle über die Annäherung eines Substrats oder die Lewis-Acidität des Metallzentrums. Substituenten am Phenylring können auch dazu dienen, das Salen-Grundgerüst an einem festen Träger zu verankern und auf diese Weise heterogene Katalysatoren herzustellen. Auch lassen sich leicht chirale Zentren in das Salen-Grundgerüst einführen, entweder an den Phenylgruppen oder dem Brückenfragment. Diese Eigenschaften machen Salen-Katalysatoren für die Synthese von enantiomerenreinen cyclischen Carbonaten aus *rac*-Epoxiden und Kohlendioxid interessant.^[5] In diesem Kurzaufsatz diskutieren wir die Anwendung von Metall-Salen-Komplexen als homogene und heterogene Katalysatoren in Kupplungsreaktionen von CO₂ und Epoxiden. Hauptaugenmerk gilt den spezifischen Kombinationen von Ligandgerüsten, Metallionen und Cokatalysatorstrukturen. Während einige dieser Katalysatoren in der Lage sind, sowohl Polycarbonate als auch cyclische Carbonate zu liefern, ist es bemerkenswert, dass durch Anpassen der Reaktionsbedingungen (z. B. CO₂-Druck oder Cokatalysatorbeladung) die selektive Bildung eines Produkts erreicht werden kann. Darüber hinaus spielen die Art des eingesetzten Substrats und das katalytische Metallzentrum eine wichtige Rolle dabei, welcher Prozess bevorzugt sein wird. Dies ist z. B. bei stärker Lewis-sauren Katalysatoren der Fall, mit denen die Bildung cyclischer Carbonate gewöhnlich deutlich bevorzugt wird.^[6] Wir fassen außerdem wichtige mechanistische Arbeiten zusammen, die entscheidend zur Entwicklung einer nächsten Generation von Metall-Salen-Katalysatoren beigetragen haben.

2. Chrom(III)-Salen-Komplexe

Die katalytische Bildung cyclischer Carbonate mit Chrom-Komplexen wurde zuerst 1995 von Kruper und Mitarbeitern realisiert, die Cr^{III/IV}-Tetra-*p*-tolylporphyrinat als einen wiederverwendbaren und sehr reaktiven Katalysator zur Überführung von Oxiranen in cyclische Carbonate verwendeten.^[7] Im Jahr 2001 beschrieben Paddock und Nguyen die Modifizierung der Koordinationsumgebung des Chrom-Zentrums durch die Verwendung eines Salenliganden (Schema 3).^[8] Der Grund für die Verwendung von Salen war die einfache Synthese im Vergleich zu Porphyrinen sowie die Tatsache, dass die Kondensation von Diamin- und Salicylaldehyd-Bausteinen eine bequeme Feinabstimmung der ste-



Schema 3. Cr^{III}-Salenkomplexe zur Synthese cyclischer Carbonate aus Oxiranen.^[8]

rischen und elektronischen Eigenschaften des Katalysators ermöglicht. Wie auch im Fall des Porphyrin-Analogons wurde ein Lewis-basischer Cokatalysator wie 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) eingesetzt, um die elektrophile Addition von CO₂ an Epoxide zu erreichen, während in Abwesenheit von DMAP keine katalytische Reaktion zu beobachten war.

Die Modifizierung des Diamingerüsts führte zu einer deutlich veränderten katalytischen Aktivität. Unter den verschiedenen Salenliganden verfügt **1d** über ein relativ leicht zugängliches Koordinationszentrum, und es ist z. B. doppelt so reaktiv wie das racemische *trans*-Analogon **1c** (Tabelle 1, Nr. 1–4). Außerdem konnte die Umsatzfrequenz (TOF)^[9] durch Anhebung des Verhältnisses von DMAP zu **1d** (bis zu 2 Äquiv.) stark erhöht werden (Tabelle 1, Nr. 7–11). Dieses

Tabelle 1: Kupplung von CO₂ und Propylenoxid (PO) mit den Katalysatoren **1a–d** bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.^[a]

Nr.	Katalysator	Äquiv. DMAP	CO ₂ [bar]	T [°C]	t [h]	TON ^[b]	TOF ^[c] [h ⁻¹]
1	1a	1	7.9	75	2	323	162
2	1b	1	7.9	75	2	338	169
3	1c	1	7.9	75	2	253	127
4	1d	1	7.9	75	2	507	254
5 ^[c]	1d	1	7.9	75	2	386	193
6	–	1	11.1	75	2	0	0
7	1d	0	11.1	75	2	0	0
8	1d	0.5	150	75	2	302	151
9	1d	1	11.1	75	2	340	170
10	1d	2	11.1	75	2	458	229
11	1d	4	11.1	75	2	30	15
12	1d	1	7.9	25	14	39	3
13	1d	1	7.9	50	7	179	26
14	1d	1	7.9	100	1	916	916

[a] Reaktionsbedingungen: PO (4 mL, 3.32 g, 5.72 × 10⁻² mol), CH₂Cl₂ (0.5 mL), Katalysator (0.075 Mol-%). [b] Gebildetes Propylencarbonat (in mol) pro mol Katalysator. [c] Die Reaktion wurde in reinem PO (4 mL) durchgeführt.



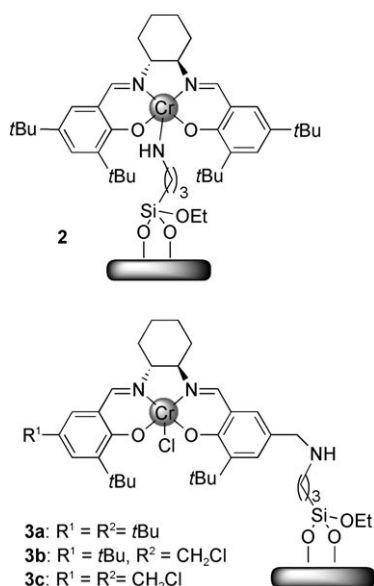
Antonello Decortes erlangte den MSc an der Universität Cagliari (Italien) und promovierte an der Universität Nottingham bei Prof. Martin Schröder und Dr. Jason Love in anorganischer Chemie. Anschließend trat er als Postdoktorand dem Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) bei, wo er sich gegenwärtig mit CO₂-Fixierungsreaktionen beschäftigt.



Ana M. Castilla studierte Chemie an der Universität de les Illes Balears (Spanien), wo sie 2008 bei Prof. Pau Ballester promovierte. Zurzeit arbeitet sie am Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) in Spanien, wo sie multimetallische Salen-Strukturen für die Anwendung in der homogenen Katalyse entwickelt.

Katalysatorsystem ist bereits bei relativ geringem CO_2 -Druck (8 bar) und niedriger Temperatur (75°C) sehr effizient.

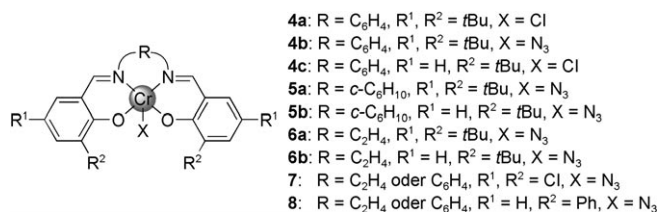
In der Folge versuchten verschiedene Arbeitsgruppen, bessere Reaktionsbedingungen für diese Umsetzung zu finden. 2004 untersuchten García und Mitarbeiter die Addition von CO_2 an Styroloxid zur Bildung von cyclischen Carbonaten unter überkritischen Bedingungen (100 bar und 80°C), wobei sie einen Chrom-Salen-Katalysator in einer ionischen Flüssigkeit (1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat, bmimPF_6) einsetzten.^[10] Die Verwendung der ionischen Flüssigkeit hatte den Vorteil, dass die Salenkomplexe während der Extraktion des Reaktionsprodukts mit Diethylether größtenteils in der ionischen Flüssigkeit gelöst blieben, allerdings wurden nur mäßige Umsätze ($>50\%$) und Produktselektivitäten ($>79\%$) erhalten. Um eine effizientere Umsetzung zu erreichen, wurde der Cr^{III} -Salen-Komplex auf einem Festkörperträger mit großer Oberfläche verankert. In diesen Systemen kam modifiziertes amorphes Kieselgel und delaminierter Zeolith ITQ-2 zum Einsatz. Schema 4 zeigt die beiden Verankerungsstrategien. Im einen Fall wurde der Chrom-Salen-Komplex mit der Aminopropylsilyl-modifizierten Festkörperoberfläche (SiO_2 und ITQ-2) durch die koordinative apikale Bindung zwischen der immobilisierten



Schema 4. Auf einem festen Trägermaterial verankerte Cr^{III} -Salenkomplexe.^[10]

3-Aminopropylsilylgruppe und dem Chrom-Zentrum des Komplexes verbunden (2 in Schema 4). Eine Untersuchung der Reaktion von Styroloxid mit CO_2 zu cyclischen Carbonaten unter überkritischen Bedingungen zeigte, dass der Umsatz bei diesem System zwar sehr hoch, die Katalysatorlebensdauer jedoch sehr gering ist, weil der Komplex in hohem Maße vom Träger abgespalten wird. Der zweite und effektivere Weg zur Verankerung des Cr-Komplexes beruht auf einer kovalenten Bindung zwischen der Aminogruppe des modifizierten Trägers und einem der Arylringe des Salenliganden (3a–c in Schema 4). In diesem Fall konnten die festen Katalysatorpartikel nach der Reaktion einfach durch Filtration wiedergewonnen und ohne merklichen Verlust der katalytischen Aktivität erneut verwendet werden.

Bedeutende Beiträge zum Verständnis der Chemie cyclischer Carbonate gingen aus Untersuchungen der Copolymerisation von CO_2 mit Epoxiden hervor, in denen cyclische Carbonate häufig als Nebenprodukt entstehen. Darenbourg und Mitarbeiter untersuchten die Copolymerisation von Propylenoxid (PO) und Kohlendioxid zur Erzeugung von Polypropylen碳酸 (PPC) unter Verwendung einer umfangreichen Auswahl von $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{X}]$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}$, N_3), die verschiedene elektronenschiebende oder -ziehende Gruppen am Diimin-Gerüst trugen (Schema 5).^[6] Für den Verlauf der CO_2 /Epoxid-Polymerisation wurden drei mögliche Reaktionswege identifiziert, von denen einer mit der Erzeugung eines monomeren, cyclischen Carbonats als Nebenprodukt einhergeht.^[11,12] Wie festgestellt wurde, kann die Anwesenheit elektronenschiebender Gruppen am Grundgerüst genutzt werden, um die Erzeugung des cyclischen Carbonats gegenüber dem Polycarbonat zu begünstigen, wie es bei den Komplexen 5 und 6 der Fall ist.



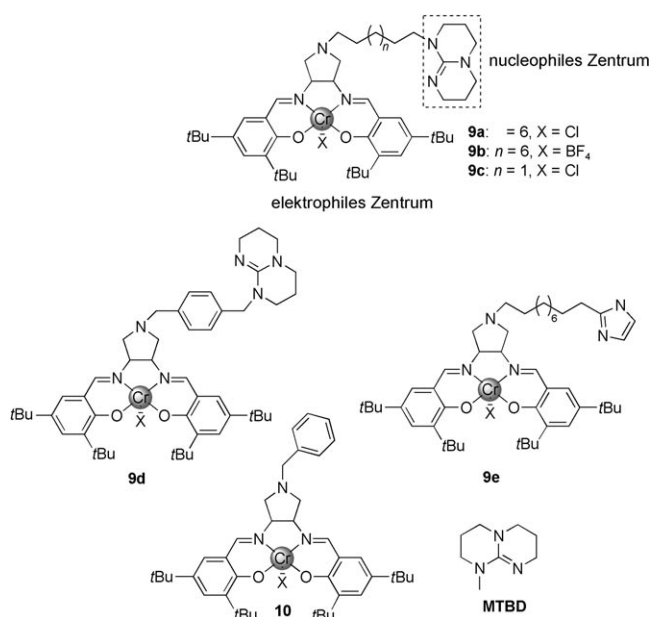
Schema 5. Grundgerüst der Cr^{III} -Salen-Katalysatoren zur Copolymerisation von Propylenoxid und CO_2 .

Dagegen lieferte der Komplex 4b, der ein elektronenziehendes Phenylendiimingerüst enthält, unter den gleichen Reaktionsbedingungen überwiegend das Copolymer. Die Autoren stellten fest, dass der elektronische Einfluss des Salenliganden auf die katalytische Aktivität in der Polycarbonatbildung je nach Substrat verschieden ist. Zum Beispiel ist für Cyclohexenoxid bei Einsatz der Komplexe 6 und 7 die Copolymerisation der bevorzugte Prozess.

Im Jahr 2008 stellten Sun, Lu und Mitarbeiter eine Reihe von Pyrrolidin- Cr^{III} -Salen-Katalysatoren vor (Schema 6), die sowohl ein elektrophiles (das Lewis-saure Metallion) als auch ein nucleophiles Zentrum (eine sterisch gehinderte, starke organische Base) enthalten.^[13] Die TBD-Gruppe (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-en) wurde deswegen in den Salenliganden eingeführt, weil bekannt war, dass CO_2 durch bicy-



Arjan W. Kleij studierte und promovierte an der Universität von Utrecht (Niederlande) bei Gerard van Koten. Nach verschiedenen Postdoktoraten und Industrieanstellungen trat er 2006 dem Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) als Arbeitsgruppenleiter und ICREA Fellow bei. Sein Forschungsinteresse gilt der Salen-Chemie mit dem Schwerpunkt auf neuen katalytischen Anwendungen und nachhaltiger Chemie.



Schema 6. Strukturen von Pyrrolidin-Cr^{III}-Salenkomplexen.^[13]

elische Amidine durch die Bildung einer zwitterionischen Verbindung aktiviert werden kann, die über einen nucleophilen Angriff an das Epoxid addiert.^[14,15] Die Untersuchung der Kupplungsreaktion von CO₂ und Propylenoxid mithilfe des Komplexes **9a** ergab, dass die Umsetzung auch bei einem hohen [Epoxid]/[Katalysator]-Verhältnis erfolgreich durchgeführt werden konnte (Tabelle 2, Nr. 1). Mit dem Komplex **10** oder mit MTBD (Methyl-TBD) allein wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen deutlich niedrigere Aktivitäten gefunden (Tabelle 2, Nr. 2, 3). Während die Veränderung des [Epoxid]/[Katalysator]-Verhältnisses keine besonderen Auswirkungen auf die Aktivität des Komplexes **9a** hat (Tabelle 2, Nr. 4, 5), scheint die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung des binären Katalysatorsystems **10**-MTDA von

Tabelle 2: Cr^{III}-Salen-katalysierte Reaktion von CO₂ und PO unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.^[a]

Nr.	Katalysator	PO/Kat. [mol/mol]	T [°C]	P [bar]	t [h]	TOF ^[9] [h ⁻¹]
1	9a	5000	25	5	24	48
2	10	5000	25	5	24	< 1
3	MTBD	5000	25	5	24	< 1
4	9a	20000	25	5	24	46
5	9a	50000	25	5	24	49
6 ^[b]	10 /MTBD	5000	25	5	24	< 1
7 ^[b]	10 /MTBD	1000	25	5	24	6
8 ^[b]	10 /MTBD	500	25	5	24	10
9	9b	50000	25	5	24	42
10	9b	5000	80	20	1	1819
11	9c	5000	25	5	24	42
12	9c	5000	80	20	1	2120
13	9d	5000	25	5	24	< 1
14	9d	5000	80	20	1	27
15	9e	5000	25	5	24	< 1

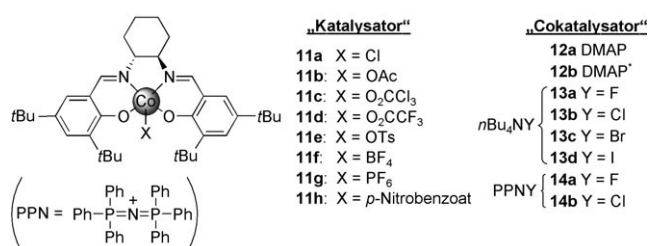
[a] Die Reaktion wurde in reinem Propylenoxid durchgeführt. [b] Verbindung **2a**/MTBD = 1:1 (Molverhältnis).

der Katalysatorkonzentration abhängig zu sein (Tabelle 2, Nr. 6–8). Dieses Ergebnis wurde als Beweis dafür gesehen, dass die kooperative intramolekulare Zweizentrenkatalyse zwischen dem Metallion als elektrophilem und dem verankerten TBD als nucleophilem Zentrum in Komplex **9a** der wichtigste Faktor zur Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität bei hohen [Epoxid]/[Katalysator]-Verhältnissen ist.

Einen weiteren Hinweis auf einen elektrophilen/nucleophilen Synergieeffekt liefern Ergebnisse mit dem Komplex **9d** (Tabelle 2, Nr. 13, 14), der wegen seiner *p*-Xylylenbrücke keine intramolekulare kooperative Katalyse erlaubt, wie sie mit den Chromkomplexen **9a–c** beobachtet wird. Nach Austausch des sterisch gehinderten TBD gegen eine substituierte Imidazolgruppe (**9e**) war ein erheblicher Aktivitätsverlust zu beobachten, während ein Wechsel des axialen Liganden X von Cl zu BF₄ keine nennenswerte Aktivitätsänderung verursachte (Tabelle 2, Nr. 9–12). Die beobachtete Deaktivierung des Katalysators **9e** könnte durch intramolekulare Koordination des Imidazols an das Cr^{III}-Zentrum verursacht werden.

3. Cobalt(III)-Salen-Komplexe

1997 zeigten Jacobsen und Mitarbeiter, dass neben Cr^{III}-Salen-Komplexen auch Cobaltderivate die Ringöffnung von Epoxiden katalysieren.^[16] In Anlehnung daran – und vor dem Hintergrund, ihr zuvor veröffentlichtes, hochwirksames Cr^{III}-Salen/DMAP-Katalysatorsystem^[17] zu verbessern – untersuchten Nguyen und Mitarbeiter die Verwendung von Cobalt-Salen-Komplexen als Katalysatoren für die Addition von Kohlendioxid an Epoxide. Die Kupplung von CO₂ mit verschiedenen Epoxiden in Gegenwart des Co^{III}-Salen-Komplexes **11a** (Schema 7) erfordert eine Lewis-Base als Kokatalysator, da sonst nur geringe Aktivitäten resultieren und nur



Schema 7. Binäre Katalysatorsysteme bestehend aus einem Co^{III}-Salen-komplex und einem Kokatalysator für die Addition von CO₂ an Epoxide.

Spuren des cyclischen Carbonats entstehen. Die Aktivität des Katalysatorsystems steigt mit der Basizität der Lewis-Base, und bezüglich der Umsatzfrequenz erwies sich **11a** als bester Katalysator. In diesem Fall wurden zwei Äquivalente des Kokatalysators (DMAP) verwendet. Ein Äquivalent dient als Nucleophil zur Ringöffnung des Lewis-Säure-aktivierten Epoxids, das zweite Äquivalent vermittelt den geschwindigkeitsbestimmenden CO₂-Insertionsschritt. Die durch **11a**/

DMAP katalysierte Reaktion von CO₂ und Propylenoxid liefert Propylencarbonat (PC) mit einer Umsatzfrequenz, die mit den höchsten der bisher veröffentlichten Werten vergleichbar ist (Tabelle 3, Nr. 1).^[18] Mit diesem Katalysatorsystem (100 °C, 22 bar CO₂) gelang es, eine Vielzahl terminaler Epoxide, z.B. Propylenoxid, Epichlorhydrin, Epoxyhexan,

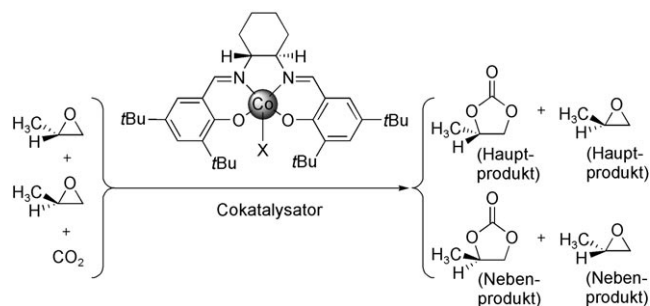
Tabelle 3: Enantioselektive Reaktion von CO₂ und Propylenoxid.

Nr.	Kat.	Cokat.	T [°C]	t [h]	TOF [h ⁻¹]	PC Ausb., ee [%]	s ^[20]
1	11a ^[a]	12a	100	0.33	1200	— ^[d]	1.8
2	11a ^[a]	12a	50	8	65	— ^[d]	2.8
3	11a ^[a]	12a	RT	48	9	— ^[d]	3.0
4	11a ^[a]	12b	RT	4.5	115	— ^[d]	4.8
5	11a ^[a]	12b	3	50	10	— ^[d]	5.6
6	11b ^[b]	13c	25	2.5	210	— ^[d] , 42.9	3.9
7	11c ^[b]	13c	25	2.0	245	— ^[d] , 50.5	4.8
8	11c ^[b]	13c	25	2.0	241	— ^[d] , 51.1	4.8
9	11d ^[b]	13c	25	2.2	232	— ^[d] , 46.1	4.3
10	11a ^[b]	13c	25	4.0	120	— ^[d] , 39.8	3.3
11	11e ^[b]	13c	25	2.5	203	— ^[d] , 51.6	5.2
12	11b ^[b]	13d	25	3.0	160	— ^[d] , 37.3	3.0
13	11b ^[b]	13b	25	5.5	91	— ^[d] , 54.3	5.7
14	11e ^[b]	13b	45	1.5	316	— ^[d] , 35.2	2.8
15	11e ^[b]	13b	15	6.0	73	— ^[d] , 63.5	7.2
16	11e ^[b]	13b	0	15.0	27	— ^[d] , 70.2	9.0
17	11f ^[c]	13b	−10	18	— ^[d]	4, 62	— ^[d]
18	11g ^[c]	13b	−10	18	— ^[d]	8, 59	— ^[d]
19	11h ^[c]	13b	−20	18	— ^[d]	22, 67	— ^[d]
20	11e ^[c]	13b	−20	18	— ^[d]	15, 73	— ^[d]
21	11e ^[c]	13a	−20	18	— ^[d]	7, 77	— ^[d]
22	11e ^[c]	13c	−20	18	— ^[d]	18, 49	— ^[d]
23	11e ^[c]	13d	−20	18	— ^[d]	23, 14	— ^[d]
24	11e ^[c]	14b	−20	18	— ^[d]	20, 73	— ^[d]
25	11b ^[c]	14b	−20	18	— ^[d]	29, 70	— ^[d]
26	11d ^[c]	14b	−20	18	— ^[d]	35, 70	— ^[d]
27	11d ^[c]	14a	−20	18	— ^[d]	39, 75	— ^[d]
28	11d ^[c]	14a	−40	120	— ^[d]	40, 83	18.7 ^[d]

[a] Reaktionsbedingungen:^[17] Kat. (0.066 Mol-%), Cokatalysator (0.132 Mol-%), PO (3.5 mL, 1500 Äquiv.), CO₂ (22 bar), DCM (0.5 mL). [b] Reaktionsbedingungen:^[21] reines PO (35 mL, 500 mmol), Kat. (0.5 mmol, 0.001 Äquiv.), CO₂ (275–300 mmol, 0.55–0.60 Äquiv., 2–20 bar). [c] Reaktionsbedingungen:^[22] reines *rac*-PO (4.38 mL, 62.5 mmol), Katalysator (0.1 Mol-%), Cokatalysator (0.2 Mol-%), CO₂ (1 bar). [d] Nicht angegeben.

(2,3-Epoxypropyl)benzol, Styroloxid und Isobutylenoxid, in nahezu quantitativer Ausbeute in die cyclischen Carbonate zu überführen.^[17] Ebenfalls untersucht wurde die kinetische Racematspaltung von *rac*-Propylenoxid. Das beste Ergebnis (Selektivitätsfaktor $s^{[20]} = 5.6$, TOF = 10 h⁻¹) wurde mit DMAP*, einem planar-chiralen DMAP^[19] erzielt (Tabelle 3, Nr. 5).

Fast zeitgleich veröffentlichten Lu und Mitarbeiter ein einfaches, effizientes Katalysatorsystem bestehend aus chiralem Co^{III}-Salen und einem quartären Ammoniumhalogenid (**11a–11e**, Schema 7) zur kinetischen Racematspaltung von Propylenoxid. Dieses System ermöglichte die direkte Synthese optisch aktiver cyclischer Carbonate ausgehend von



Schema 8. Kinetische Racematspaltung von *rac*-Propylenoxid durch Co^{III}-Salen-katalysierte asymmetrische Cycloaddition von CO₂.

rac-Epoxiden (Schema 8) unter milden, lösungsmittelfreien Bedingungen.^[21]

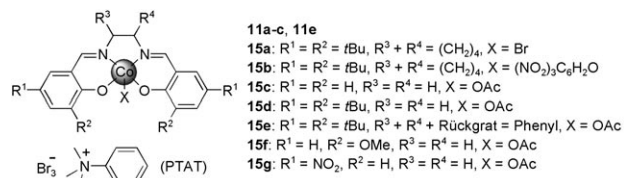
Die Untersuchungen zeigten, dass das quartäre Ammoniumsalz einen entscheidenden Einfluss auf den Enantiomenüberschuss und die Reaktionsgeschwindigkeit hat (Tabelle 3, Nr. 6, 12 und 13) und dass sowohl das Gegenion als auch die Temperatur von großer Bedeutung für die katalytische Aktivität sind (Tabelle 3, Nr. 6–11, 14 und 16). Bei Raumtemperatur lieferte die Reaktion von 0.5 Mol-% *rac*-Propylenoxid mit 0.55–0.60 Äquivalenten CO₂ in Gegenwart von 0.1 Mol-% **11c** und 0.1 Mol-% *n*Bu₄NBr als Cokatalysator innerhalb von 2 h eine Mischung aus nichtumgesetztem Epoxid und Propylencarbonat mit mäßiger Enantioselektivität (Tabelle 3, Nr. 7). Die Umsatzfrequenz des Propylencarbonats erreichte 245 h⁻¹ bei 25 °C.

Berkessel und Mitarbeiter fanden, dass die Enantioselektivität der Reaktion mit dieser Art von Katalysatoren durch Senken der Temperatur gesteigert werden kann. Bei −50 °C und atmosphärischem CO₂-Druck wurde mit **11e**/*n*Bu₄NCl als Katalysator Propylencarbonat mit einem *ee* von 87 % und $s = 15.0$ erhalten.^[22] Weitere Untersuchungen führten zu Katalysatorkombinationen, die zwar höhere Enantioselektivitäten, aber deutlich niedrigere Umsätze erreichten. Die Auswahl des Gegenions X erwies sich als ausschlaggebend für die Aktivität (Tabelle 3, Nr. 17–19), nicht aber für die Enantioselektivität des Katalysatorsystems (Tabelle 3, Nr. 20–23). Das Screening einiger Bu₄N⁺- und PPN⁺-Salze (Schema 7) ergab, dass das Kation ebenfalls die CO₂-Addition beeinflusst (Tabelle 3, Nr. 24–28). Die besten Ergebnisse wurden mit **11d** und PPNF bei −40 °C erzielt: In diesem Fall wurde PC in 40 % Ausbeute mit 83 % *ee* erhalten (Tabelle 3, Nr. 28), entsprechend einem Selektivitätsfaktor s von 18.7. Diese Arbeit beschrieb auch die erste Synthese von Propylencarbonat aus Propylenoxid und Tetrabutylammoniumcarbonat (TBAMC) mit zwar geringer Ausbeute (18 %), aber guter Enantioselektivität (71 % *ee*).

Interessanterweise zeigten Darensbourg und Mitarbeiter, dass ein ähnliches System, in dem Co^{III} durch ein Co^{II}-Zentrum ersetzt wurde (Co^{II}-Salen/*n*Bu₄NX, mit X = Cl, N₃, Br, I), sehr effektiv die Kupplung von CO₂ und Oxetan katalysiert und Polycarbonate mit einem geringen Anteil an Etherbindungen liefert.^[23] Die Reaktion verläuft über ein sechsgliedriges cyclisches Carbonat als Zwischenstufe (Trimethylencarbonat; TMC), das in situ eine Ringöffnungs-polymerisation eingehen kann und ohne Verlust seines ur-

sprönglichen CO₂-Gehalts zum entsprechenden Polycarbonat Poly(TMC) reagiert.

Jing und Mitarbeiter folgten der gleichen Strategie und kombinierten verschiedene Co^{III}-Salen-Komplexe mit der quartären Oniumtribromid-Verbindung PTAT (Phenyltrimethylammoniumtribromid) (Schema 9).^[24] Die Verwendung verschiedener Gegenionen, Grundgerüste und Substituenten (**11a–11c**, **11e**, **15a–15g**, Schema 9) ergab, dass die Kombination **11c**/PTAT der beste Katalysator für die Addition von



Schema 9. Co^{III}-Salen-Komplexe, die in Verbindung mit PTAT als Katalysatoren getestet wurden.^[24]

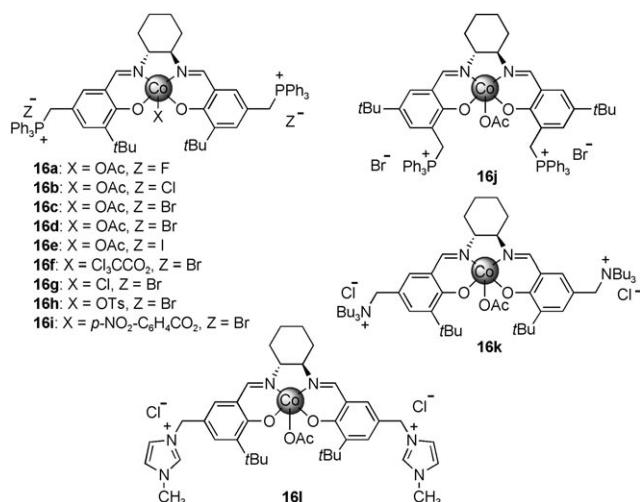
Kohlendioxid an Propylenoxid unter milden Bedingungen ist. In einer Ausbeute von 71 % wurde Propylencarbonat mit einem TOF-Wert von 706 h^{−1} bei 25 °C und 7 bar CO₂-Druck erzeugt. Mit einer Reihe chiraler Katalysatoren – (*R,R*)-**11b**, (*R,R*)-**11e** und (*R,R*)-**15b** – wurde auch die asymmetrische Variante der Kupplung von PO und CO₂ untersucht. Obwohl mit diesen Katalysatoren nur niedrige Enantiomerenüberschüsse erreicht wurden (Tabelle 4), konnte gezeigt werden, dass sie die Addition von CO₂ an andere Epoxide mit guten Ausbeuten und TOF-Werten katalysieren. Eine Ausnahme bildet GMA (Glycidylmethacrylat)carbonat, das in nur 29 % Ausbeute erhalten wurde.

Tabelle 4: Asymmetrische Kupplung von CO₂ und Propylenoxid.^[a]

Nr.	Katalysator	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] ^[b]	<i>ee</i> [%]
1 ^[c]	(<i>R,R</i>)- 11b /TBAB	4	45.1	34.1
2	(<i>R,R</i>)- 11b /PTAT	10	57.7	30.2
3	(<i>R,R</i>)- 15b /PTAT	15	31.4	45.5
4	(<i>R,R</i>)- 11e /PTAT	10	43.1	48.7

[a] Reaktionsbedingungen: Co^{III}-Salen (0.1 mmol), PTAT (76 mg, 0.2 mmol), Epoxid (100 mmol), CO₂ (7 bar); *T* = −5 °C. [b] Ausbeute nach Produktisolierung. [c] *T* = 25 °C.

Um chirale cyclische Carbonate durch kinetische Racematspaltung von *rac*-Epoxiden zu gewinnen, entwickelten Jing und Mitarbeiter eine Reihe difunktionaler Katalysatoren, die in einem Molekül einen Lewis-sauren Metall-Salen-Komplex und ein Lewis-basisches quartäres Oniumsalz vereinigen.^[25] Die Enantioselektivität der durch **16k** und **16l** (Schema 10) katalysierten Cycloadditionen von Kohlendioxid an Propylenoxid liegt in der gleichen Größenordnung wie zuvor veröffentlichte Ergebnisse (Tabelle 5, Nr. 6 und 7).^[21,24] Jedoch zeigte sich, dass die Enantioselektivität mit der Einführung von quartären Phosphoniumgruppen in den Salen-liganden ansteigt (**16a–16e**) (Tabelle 5). Ein Screening ver-



Schema 10. Difunktionelle Katalysatoren.^[25]

Tabelle 5: Synthese von chiralen Carbonaten mit den Katalysatoren **16a–16l**.^[a]

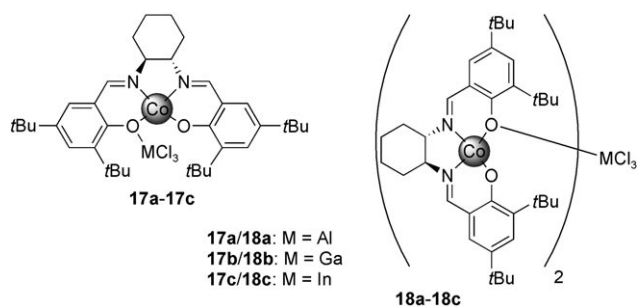
Nr.	Katalysator	<i>t</i> [h]	Umsatz [%]	PC		<i>s</i> ^[20]
				<i>ee</i> [%]	Ausb. [%]	
1	16a	40	14.9	38.3 (S)	14.7	2.4
2	16b	36	29.5	53.1 (S)	29.4	4.0
3	16c	20	44.8	42.0 (S)	44.7 ^[b]	3.4
4	16e	12	53.5	26.3 (S)	53.5	2.3
5	16j	6	43.5	35.0 (S)	43.4	2.7
6	16k	20	26.7	50.2 (S)	26.5	3.5
7	16l	36	31.7	29.1 (S)	31.6	2.1
8 ^[c]	16a	48	8.8	58.2 (S)	8.6	4.0
9 ^[c]	16b	48	23.6	77.8 (S)	23.5	10.1
10 ^[c]	16c	48	36.6	57.0 (S)	36.5	5.0
11 ^[c]	16e	12	33.5	38.7 (S)	33.3	2.7
12 ^[c]	16k	60	9.5	67.7 (S)	9.3	5.6
13 ^[c]	16l	72	8.9	55.5 (S)	8.9	3.7

[a] Reaktionsbedingungen, soweit nicht anders angegeben: Katalysator (0.1 mol), PO (100 mmol), CO₂ (6 bar), *T* = 20 °C. [b] Der *ee*-Wert (32.1 %) des verbliebenen PO wurde ebenfalls bestimmt. [c] *T* = 0 °C.

schiedener Systeme führte zu folgenden Schlussfolgerungen: Das Anion Z des quartären Oniumsalzes beeinflusst sowohl die Reaktivität als auch die Enantioselektivität der Cycloaddition (Tabelle 5, Nr. 1–4 und 8–11). Mit Chlorid werden die besten *ee*-Werte und mit Iodid die höchsten Aktivitäten erhalten. Eine Verschiebung der Phosphoniumgruppe von der 5- in die 3-Position an den seitlichen Phenylgruppen erhöht die Reaktivität, erniedrigt jedoch die *ee*-Werte (Tabelle 5, Nr. 5). Die Verwendung verschiedener Gegenionen ergab, dass Katalysatoren mit OAc-Gegenion im Allgemeinen höhere Enantiomerenüberschüsse erreichten, während Komplex **16i** mit *p*-Nitrobenzoat als Gegenion eine höhere Aktivität zeigte. In der Reihe der untersuchten Komplexe stellte sich **16b** als der beste Katalysator heraus, mit dem unter sehr milden Reaktionsbedingungen (0 °C und 6 bar) Propylencarbonat mit 78 % *ee* erhalten wurde. Leider erzielte das gleiche Katalysatorsystem mit verschiedenen anderen Epoxiden nur niedrige bis mäßige *ee*-Werte: 9 % *ee* für Sty-

roloxid, 5% *ee* für Phenylglycidylether, 30% *ee* für Epichlorhydrin und 47% *ee* für 1,2-Epoxybutan. Bemerkenswert ist, dass diese Katalysatoren ohne merklichen Verlust der Reaktivität und Enantioselektivität fünfmal zurückgewonnen und nochmals eingesetzt werden konnten.

Einen anderen Ansatz zur Verbesserung der Enantioselektivität der Epoxid-CO₂-Kupplung beschrieben Kim und Mitarbeiter.^[26] Chirale Co^{II}-Salen-Komplexe katalysieren hierbei die Reaktion in Gegenwart einer katalytischen Menge Alkalimetallsalze, quartärer Ammoniumhalogenide oder ionischer Flüssigkeiten (**17a–c** und **18a–c**, Schema 11). In der



Schema 11. Chirale Co^{II}-Salen-Komplexe.^[26]

Reihe der untersuchten Katalysatoren, die zur Insertion von Kohlendioxid in Propylenoxid bei einem CO₂-Druck von 5 bar bei Raumtemperatur verwendet wurden, stellte sich der einkernige Komplex **17a** als besonders leistungsfähig heraus (0.05 Mol-% Katalysatorbeladung, 85% *ee*; Tabelle 6, Nr. 4). Der Enantiomerenüberschuss des Produkts erhöhte sich bei Verringerung der Katalysatorbeladung oder durch Zusatz einer anorganischen Base (Tabelle 6), wobei sich besonders die Verwendung von KOH, K₂CO₃ oder KHCO₃ als geeignet

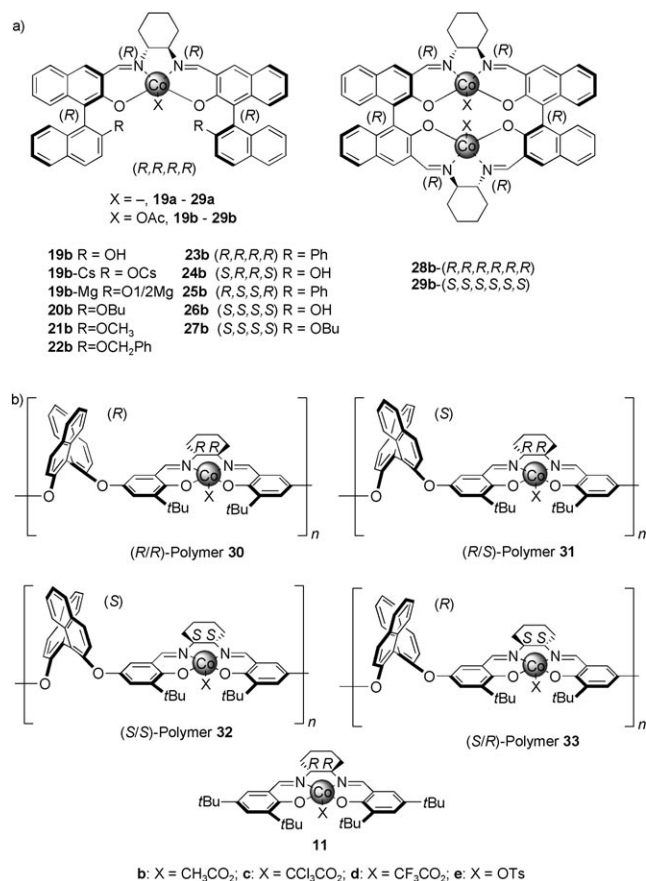
Tabelle 6: CO₂-Kupplungsreaktion mit racemischem Propylenoxid.^[a]

Nr.	Kat.	Cokat.	Stoffmengenverhältnis ^[b]	PC <i>ee</i> , Ausb. [%]	s ^[20]
1	11b	–	1:0.005:0	27.3, 4.9	1.8
2	17a	–	1:0.005:0	70.3, 19.6	6.8
3	17a	–	1:0.001:0	81.0, 11.3	10.5
4	17a	–	1:0.0005:0	84.7, 8.7	13.1
5	18a	–	1:0.005:0	67.8, 19.3	6.1
6	17b	–	1:0.005:0	66.1, 17.5	5.6
7	18b	–	1:0.005:0	66.4, 18.8	5.7
8	17c	–	1:0.005:0	64.8, 17.8	5.4
9	18c	–	1:0.005:0	66.5, 18.3	5.7
10	17a	K ₂ CO ₃	1:0.001:0.05	81.6, 21.6	12.3
11	17a	KHCO ₃	1:0.001:0.05	80.9, 16.8	11.1
12	17a	KOH	1:0.001:0.05	83.7, 23.6	14.5
13 ^[c]	17a	[EMIm]OH	1:0.001:0.0001	74.8, 43.2	12.2
14 ^[c]	17a	[EMIm]OH	1:0.0005:0.0005	78.8, 39.8	8.0
15 ^[d]	17a	[BMIm]OH	1:0.001:0.0001	83.2, 45.1	15.7
16	17a	<i>n</i> Bu ₄ NOH	1:0.0005:0.0005	75.0, 45.5	10.6

[a] Reaktionsbedingungen: PO, CO₂ (5 bar), *T* = 25 °C, Reaktionszeit: Nr. 2: 4 h; Nr. 1, 5–9, 13–16: 3 h; Nr. 3–4, 10–12: 5 h. [b] Stoffmengenverhältnis PO/Kat./Cokat. [c] [EMIm]OH = 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid. [d] [BMIm]OH = 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydroxid.

erwies (Tabelle 6, Nr. 10–12). Die Ausbeute konnte auch durch Zugabe einer katalytischen Menge quartärer Ammoniumhalogenide oder ionischer Flüssigkeit erhöht werden (Tabelle 6, Nr. 13–16), und sowohl das Anion als auch das Kation dieser Cokatalysatoren haben einen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Der Einsatz von Kationen wie EMIm⁺, BMIm⁺ oder *n*Bu₄N⁺ steigert die Reaktionsgeschwindigkeit, und schon ein einfaches Anion wie OH[–] genügt, um gute Enantioselektivitäten zu erzielen.

Jing und Mitarbeiter setzten chirale Binad-Co^{III}-Komplexe (**19–29**, Schema 12a) in Gegenwart von PTAT oder TBAB zur Kupplung von Epoxiden und Kohlendioxid ein.^[27]



Schema 12. a) Binad-Co^{III}-Komplexe;^[27] b) auf einem Binol-Co^{III}-Salen-Komplex basierende polymere Katalysatoren sowie der monometallische Co^{III}-Salen-Katalysator **11**.^[28]

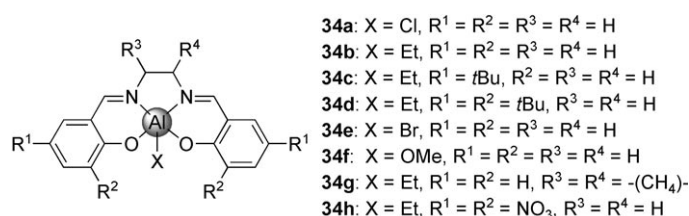
Diese Katalysatoren tragen die chirale Information sowohl am Brückenfragment als auch am Binol-Gerüst, und es zeigte sich, dass die Kombination verschieden konfigurierter Bausteine die Enantioselektivität der asymmetrischen Cycloaddition beeinflusst. Haben beide Einheiten die gleiche Konfiguration (*S* oder *R*), erhielt man PC von entgegengesetzter Chiralität (*R* bzw. *S*). Waren die Konfigurationen der 1,1'-2-Binaphthol- und 1,2-Cyclohexandiamin-Bausteine verschieden (wie in **24b** und **25b**), nahmen Katalysatoraktivität und Enantioselektivität ab. Katalysatoren mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen (**20b–23b**) ergaben höhere *ee*- und *s*-Werte, und niedrige Temperaturen erhöhten die Aktivität

und Enantioselektivität in der Synthese von chiralem PC. Die Katalysator/Cokatalysator-Kombinationen **20b**/PTAT und **27b**/TBAB erwiesen sich unter optimierten Reaktionsbedingungen (0°C und 5 bar CO₂) als beste Katalysatorsysteme, da sie PCs mit *ee*-Werten von 87 bzw. 84 % und *s*-Werten von 18 bzw. 14 lieferten.

Mit dem Ziel, die *ee*-Werte weiter zu verbessern und dabei eine hohe katalytische Aktivität beizubehalten, entwickelten Jing und Mitarbeiter vier polymere Binol-Co^{III}-Salen-Katalysatoren (**30–33**, Schema 12b).^[28] Diese Systeme besitzen ein zusätzliches chirales Zentrum und liefern höhere Enantiomerenüberschüsse im Vergleich zu den herkömmlichen Co^{III}-Salen-Katalysatoren (**11**, Schema 12b). Die Effizienz dieser Systeme wurde anhand der asymmetrischen Cycloaddition von CO₂ zu PO bei 25°C und 12 bar getestet. Katalysatoren, die Binol- und Saleneinheiten der gleichen Konfiguration enthalten (**30** und **32**), ergaben (*S*)-PC oder (*R*)-PC mit moderaten *ee*-Werten von 49.2 bzw. 48.2 %. Katalysatoren mit entgegengesetzter Konfiguration (**31** und **33**) führten zu einem Propylencarbonat mit derselben Konfiguration wie die des Salen-Grundgerüsts und höherem *ee*. Sowohl der Cokatalysator als auch das Katalysator-Anion (X) erwiesen sich als wichtig für die Effizienz des Katalysators. Die höchste Aktivität wurde in Gegenwart von PTAT beobachtet, obwohl die Verwendung von TBAF zu einer höheren Enantioselektivität führte. Ein sperriges Anion X am polymeren chiralen Katalysator (z. B. Cl₃CCO₂[−]) war zudem notwendig, um eine hohe Enantioselektivität zu erreichen. Die mit Komplex **31c** (40.2 % Umsatz, 61.2 % *ee* (*S*), *s* = 6.2) und **33c** (40.2 % Umsatz, 60.2 % *ee* (*R*), *s* = 5.9) erzielten Enantiomerenüberschüsse waren höher als mit dem Monometallkatalysator **11c** (47.2 % Umsatz, 55.8 % *ee* (*S*), *s* = 5.7). Die Katalysatoren **30c** und **32c** (52.0 % Umsatz, 49.5 % *ee* (*R*), *s* = 4.9) ergaben niedrigere *ee*-Werte als **11**, was zeigt, dass die Konfiguration des Binol-Fragments für die weitere Verbesserung der enantioselektiven Induktion der Co^{III}-Salen-Komplexe eine wichtige Rolle spielt. Die polymeren BINOL-Co^{III}-Salen-Komplexe konnten ebenfalls wiedergewonnen und mehrmals ohne Verlust von Aktivität oder Enantioselektivität wiederverwendet werden.

4. Aluminium(III)-Salen-Komplexe

Die ersten Aluminium-Salen-Komplexe wurden bereits 1989 von Le Borgne und Mitarbeitern hergestellt, die ihre Wirksamkeit in der lebenden Polymerisation von Epoxiden zeigten.^[29] Erst im Jahr 2002 erfolgte die Weiterentwicklung von Aluminium-Salen-Komplexen durch He und Mitarbeiter im Rahmen der Entwicklung von „grünen“ katalytischen und synthetischen Prozessen, die toxische Metalle und chlorierte Lösungsmittel vermeiden. Zunächst untersuchten sie die Bildung von Propylenoxid in einem überkritischen (supercritical, sc) Gemisch aus Kohlendioxid und Ethylenoxid unter Einsatz einer Reihe binärer Katalysatoren aus einem Aluminium-Salen-Komplex (**34a**, Schema 13) und einem quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalz. Vorstudien ließen erkennen, dass unter Verwendung des Al^{III}-Salen/*n*Bu₄NBr-Katalysators die Bildung von Ethylencarbonat (EC) aus



Schema 13. Al^{III}-Salen-Komplexe mit unterschiedlichen Substitutionsmustern.

scCO₂/Ethylenoxid zweimal so hoch ist wie unter gleichen Bedingungen ohne Cokatalysator (Tabelle 7, Nr. 1 und 2).^[30] Dieses Ergebnis wurde der verbesserten Diffusion und Mischbarkeit des Ethylenoxids in überkritischem Kohlendioxid unter den angewandten Bedingungen zugeschrieben. Es

Tabelle 7: Bildung von EC aus scCO₂/Ethylenoxid-Mischungen unter verschiedenen Bedingungen.^[a]

Nr.	CO ₂ /EO [mol/mol]	Katalysator ^[b]	<i>T</i> [°C]	TOF ^[9] [h ^{−1}]
1	2	34a	110	2220
2	–	34a	110	1140
3	2	34a	120	3070

[a] Reaktionsbedingungen: Katalysator/EO = 1:5000 (mol/mol), *t* = 1 h, *p* = 15–16 MPa, Dichte der Reaktanten im Autoklaven: 0.6 g cm^{−3}.
 [b] Cokatalysator ist *n*Bu₄NBr.

wurde festgestellt, dass ein typischer Reaktionsverlauf über eine Anfangsphase verläuft, in der Reaktanten und Katalysator in einer überkritischen Phase vorliegen, während bei Fortschreiten der Reaktion eine neue separate Phase entsteht, in der sich Ethylencarbonat am Boden des Autoklaven abscheidet. Ferner wurde gezeigt, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems hat (Tabelle 7, Nr. 3).

In einer späteren Studie untersuchten Lu und Mitarbeiter im Jahr 2004 den Einfluss der Substituenten an den Arylringen des Salenliganden sowie des Einsatzes von verschiedenen [18]Krone-6-KY-Komplexen als Cokatalysatoren (Y = nucleophile Abgangsgruppe) auf die Cycloaddition von CO₂ an Epoxide.^[31] Da die Al^{III}-Salen- und [18]Krone-6-KY-Komplexe in reinen Epoxiden löslich sind, wurden die Umsetzungen ohne Zusatz eines organischen Cosolvens durchgeführt. Fünfgliedriges Propylencarbonat konnte mithilfe des Komplexes **34b** (Schema 13) und [18]Krone-6-KI mit einer TOF von 57.9 h^{−1} unter sehr milden Bedingungen (25°C, 6 bar CO₂) erhalten werden (Tabelle 8, Nr. 1).

Die Substituenten am Arylring (**34c,d**, Tabelle 8, Nr. 2 und 3), die axiale Gruppe (**34e,f**, Nr. 4 und 5) und das Diamingerüst (**34g**, Nr. 6) erwiesen sich als wichtige Parameter für die Aktivität des Katalysators. Die effektivsten Katalysatoren waren **34a,b**, mit einer fünfmal höheren Aktivität als **34d** (Tabelle 8, Nr. 3). Als Ursache wurde die hohe Elektrophilie und ein für die Epoxide besser zugängliches Koordinationszentrum ausgemacht. Auch die Art des Anions Y im Cokatalysator [18]Krone-6-KY wirkte sich erheblich auf die

Tabelle 8: Reaktion von CO₂ mit Propylenoxid in Gegenwart eines Al^{III}-Salen-Komplexes und einem Polyether-KI-Cokatalysator.^[a]

Nr.	Al ^{III} -Salen-Katalysator	Cokatalysator Polyether-KY	TOF ^[b] [h ⁻¹]
1	34b	[18]Krone-6-KI	57.9
2	34c	[18]Krone-6-KI	18.4
3	34d	[18]Krone-6-KI	10.1
4	34e	[18]Krone-6-KI	62.3
5	34f	[18]Krone-6-KI	59.6
6	34g	[18]Krone-6-KI	19.3
7	34b	[18]Krone-6-KBr	56.7
8 ^[b]	34b	[18]Krone-6-KCl	3.0
9	34b	[18]Krone-6-KOTs	0.2
10	34b	[18]Krone-6-KOAc	2.0

[a] Reaktionsbedingungen: Al^{III}-Salen (2.4 × 10⁻⁴ mol), Al^{III}-Salen/Polyether-KI/Epoxid = 1:1:800 (Molverhältnis), T = 25 °C, t = 8 h. [b] CH₃CN wurde als Cosolvens hinzugefügt.

Aktivität des Katalysatorsystems aus (Tabelle 8, Nr. 7–10). Systeme mit Iodid oder Bromid zeigten höhere Aktivität als Systeme mit Anionen, die schlechtere Abgangsgruppen sind, z. B. Chlorid oder Acetat. Obwohl allerdings Tosylat zu den besseren Abgangsgruppen gehört, zeigte [18]Krone-6-KOTs praktisch keine katalytische Aktivität. Zudem wurde eine vergleichende Studie verschiedener Substrate durchgeführt (Tabelle 9).

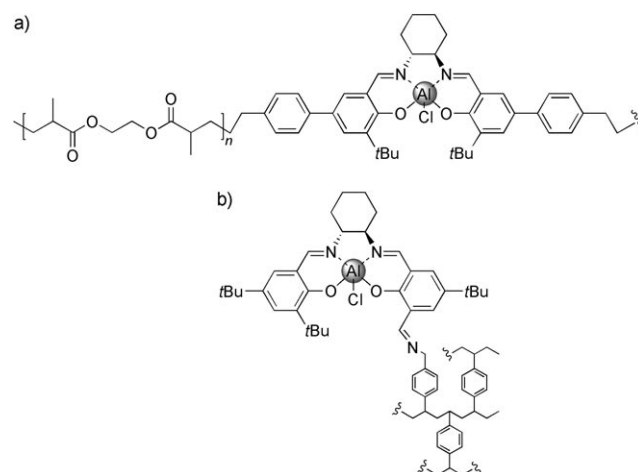
Tabelle 9: Cycloaddition von CO₂ an Epoxide in Gegenwart von **34b**/[18]Krone-6-KI.^[a]

Substrat	t [h]	Produkt	Ausb. [%] ^[b]
	12		98
	8		96
	148		95

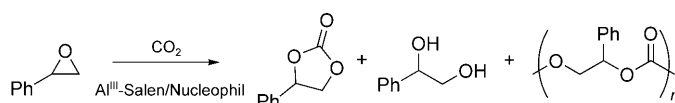
[a] Reaktionsbedingungen: **34b** (16.1 mg, 5 × 10⁻⁵ mol), **34b**/[18]Krone-6-KI/Epoxid = 1:1:400 (Molverhältnis), p(CO₂) = 6 bar, T = 25 °C; die Reaktion wurde in einem 10-mL-Autoklaven durchgeführt. [b] Ausbeute nach Produktisolierung.

Unter den verschiedenen terminalen Epoxiden (Tabelle 9) erwies sich Propylenoxid als reaktivstes Epoxid, während Epichlorhydrin eine relativ niedrige Reaktivität zeigte. Es ist bemerkenswert, dass die Reaktion von CO₂ mit (S)-Propylenoxid in Gegenwart von **34b**/[18]Krone-6-KI (S)-Propylencarbonat mit 98 % ee unter Erhaltung der Konfiguration ergab. Die Aktivität der Komplexe **34a–d** und **34h** in Kombination mit quartären Ammoniumhalogeniden nNBu₄X als Cokatalysatoren wurde 2004 untersucht. Auch dieses binäre System zeigte bei niedriger Temperatur und geringem Druck gute Umsätze.^[32]

Basierend auf ihren früheren Arbeiten mit heterogenen Cr^{III}-Salen-Komplexen auf Kieselgel verwendeten García und Mitarbeiter polymere Al^{III}-Salen-Komplexe, deren Grundgerüst aus einem teilvernetzten Polystyrol (Al^{III}-Salen/PS; Schema 14b) oder Poly(ethylenglycolbismethacrylat) (Al^{III}-Salen/PEA; Schema 14a) besteht.^[33] Das vernetzte Poly(styrol-co-p-divinylbenzol)-Gerüst besitzt Aminomethylgruppen, die zur kovalenten Verankerung eines Salenliganden geeignet sind.

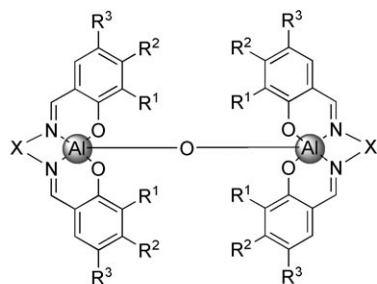
**Schema 14.** Polymere Al^{III}-Salen/PEA- (a) und Al^{III}-Salen/PS-Katalysatoren (b).

Die Polystyrole haben den Nachteil, dass die Affinität zu CO₂ geringer als erwünscht ist, sodass die Absorption von CO₂ größtenteils an der Grenzfläche zwischen dem festen, polymeren Katalysator und der flüssigen Phase auftritt.^[34,35] Die Idee war daher, die Affinität des Polystyrol-fixierten Al^{III}-Salen-Komplexes mit derjenigen eines analogen Komplexes mit besserer CO₂-Affinität zu vergleichen. Die Autoren vermuteten, dass ein Polymer mit Ethylendioxygruppen geeignet wäre, eine höhere lokale CO₂-Konzentration zu begünstigen.^[36,37] Für die Katalytestudien wurde die Insertion von CO₂ in Styroloxid untersucht, um die katalytische Leistung beider Arten von Polymerkomplexen zu prüfen. Die Reaktionen wurden in überkritischem CO₂ bei 80 °C und 100 bar durchgeführt.^[38–40] Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels Gaschromatographie (GC) und IR-Spektroskopie ergab, dass in den meisten Fällen das fünfgliedrige cyclische Carbonat als einziges Produkt auftrat und nur in einigen Reaktionen das entsprechende Glycol und Polycarbonat beobachtet wurde (Schema 15).^[41] Ein Vergleich der Reaktionen mit Al^{III}-Salen/PS und Al^{III}-Salen/PEA zeigte, dass Al^{III}-Salen/PEA höhere Umsätze erreichte. Dieses wur-

**Schema 15.** Reaktionsprodukte der katalytischen Kupplung von CO₂ mit Styroloxid.

de auf die hohe Sauerstoffdichte des PEA-Gerüsts im Vergleich zum PS-Träger zurückgeführt.

Eine gute Ergänzung der Reihe von Al^{III}-Salenen, die die Umsetzung von CO₂ und Epoxiden zu cyclischen Carbonaten katalysieren, beschrieben North und Mitarbeiter. Auf Grundlage früherer Arbeiten zur asymmetrischen Synthese von Cyanhydrinen,^[42] in denen Dimetall-Salen-Komplexe eine deutlich höhere katalytische Aktivität als die Monometall-Analoga aufwiesen, vermuteten die Autoren, dass ein Dimetall-Al^{III}-Salen-Komplex (Schema 16) auch eine erheblich höhere Aktivität in der Reaktion zwischen Kohlendioxid und Epoxiden zeigen könnte.



- 35a:** X = (1*R*, 2*R*)-Cyclohexyl, R¹ = R³ = *t*Bu, R² = H
35b: X = (1*R*, 2*R*)-Cyclohexyl, R¹ = *t*Bu, R² = H, R³ = NO₂
35c: X = (CH₂)₂, R¹ = R³ = *t*Bu, R² = H
35d: X = 1,2-C₆H₄, R¹ = R³ = *t*Bu, R² = H
35e: X = (1*R*, 2*R*)-Cyclohexyl, R¹ = R³ = H, R² = OMe
35f: X = (1*R*, 2*R*)-Cyclohexyl, R¹ = R² = R³ = H
35g: X = (1*R*, 2*R*)-Cyclohexyl, R¹ = *t*Bu, R² = R³ = H
35h: X = (1*R*, 2*R*)-Cyclohexyl, R¹ = *t*Bu, R² = H, R³ = OMe

Schema 16. Strukturen der zweikernigen, O-verbrückten Al^{III}-Salen-Katalysatoren **35a–h**.

Die Komplexe **35a–h** wurden durch Umsetzung des Salenliganden mit Aluminiumtriethoxid hergestellt und ihre Dimetall-Struktur durch Massenspektrometrie bestätigt.^[43,44] In Verbindung mit *n*NBu₄Br katalysierten sie die Bildung von Styrolcarbonat aus Styroloxid und CO₂ unter sehr milden Bedingungen (25 °C, 1 atm). Die Umsätze mit verschiedenen Katalysatoren sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Der Anteil der beiden Katalysatorkomponenten hatte einen großen Einfluss auf den Umsatz, wobei eine Erhöhung von 0.1 auf 2.5 Mol-% den Umsatz von 5 auf 62 % an hob. Mit dem Ziel, die katalytische Aktivität zu verbessern, wurde das Substitutionsmuster an den Arylringen verändert. Allerdings zeigten alle untersuchten Katalysatorvarianten eine ähnliche Aktivität wie **35a**, was hauptsächlich mit geringeren Löslichkeiten der Katalysatoren in den reinen Epoxiden und nicht etwa sterischen oder elektronischen Faktoren begründet wurde. Weitere Untersuchungen zeigten, dass einige andere terminale Epoxide (z.B. Propylenoxid) in guter Ausbeute umgesetzt wurden (bis zu 77 %), während disubstituierte Epoxide weitaus weniger reaktiv waren und niedrige (z.B. *trans*-Stilbenoxid, 8 %) oder keine (z.B. Cyclohexenoxid) Umsätze ergaben.

Da das Dimetall-System bereits unter milden Reaktionsbedingungen gute Ergebnisse liefert, ist es eine gute Grundlage für zukünftige industrielle Anwendungen. North und

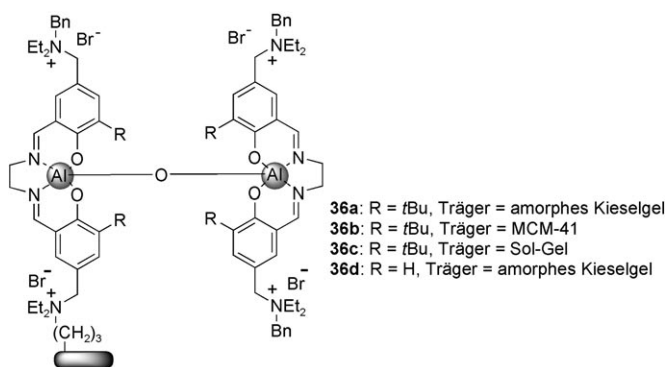
Tabelle 10: Synthese von Styrolcarbonat in Gegenwart der Katalysatoren **35a–h**.^[a]

Nr.	Katalysator [Mol-%]	Cokatalysator [Mol-%]	Umsatz ^[b] [%]
1	35a (0.1)	NBu ₄ Br (0.1)	5
2	35a (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	62
3	35b (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	50
4	35c (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	52
5	35d (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	33
6	35e (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	41
7	35f (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	28
8	35g (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	51
9	35h (2.5)	NBu ₄ Br (2.5)	64

[a] Reaktionsbedingungen: T = 25 °C, p(CO₂) = 1 bar, t = 3 h. [b] Die Umsätze wurden durch ¹H-NMR-Analyse des Reaktionsgemischs bestimmt.

Mitarbeiter entwickelten einen Katalysator, der auf einem organischen Trägermaterial verankert war und zur Umsetzung von überschüssigem Kohlendioxid aus dem Abgasstrom eines Gasstromreaktors eingesetzt wurde.^[45]

Für die Kupplung des Dimetall-Aluminiumkatalysators wurden verschiedene Kieselgele als feste Trägermaterialien ausgewählt (Schema 17).^[46] In einem ersten Schritt wurden



Schema 17. Struktur der trägergebundenen Katalysatoren **36a–d**.

die Katalysatoren in einem Chargenreaktor bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck über 20 h mit Styroloxid als Substrat untersucht. Alle Komplexe zeigten eine gute Ausbeute zwischen 58 und 78 %, wobei **36d** die höchste Aktivität aufwies. Weiterhin wurde die Wiederverwendbarkeit in 32 aufeinanderfolgenden Zyklen unter den genannten Bedingungen untersucht, wobei nach den ersten 11 Durchgängen ein Abfall der katalytischen Aktivität festgestellt wurde.

Der Aktivitätsrückgang wurde der Dequaternisierung der Ammoniumfunktionalität des Katalysators zugeschrieben,^[47] und tatsächlich konnte die Aktivität vollständig wiederherstellen. Das System ist damit für den Dauereinsatz in einem kontinuierlichen Strömungsreaktor geeignet. Die Reaktionsapparatur besteht aus CO₂- und N₂-Zylindern, die mit einem Mengendurchflussregler gekoppelt sind, um die Gase in eine mit dem Epoxid (Ethylenoxid) gefüllte Kammer einzuleiten. Die Ergebnisse der Experimente, in denen der Anteil an CO₂ im

Gasgemisch, die Temperatur sowie die Reaktionszeit variiert wurden, sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Unter den verschiedenen Katalysatoren weist **36b** die höchste Aktivität auf,

Tabelle 11: Synthese von Ethylencarbonat in einem Strömungsreaktor.^[a]

Nr.	Katalysator ^[b]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Umgesetztes CO ₂ [%]	TOF [h ⁻¹]
1	36a	20	120	6	0.15
2	36a	50	19	82	2.2
3	36a	60	7	97	2.6
4	36a	150	6	57	7.6
5	36b	60	7	95	8.3
6	36b	60	6	23	8.9
7	36b	100	6	54	21
8	36b	150	6	66	26
9	36c	60	7	97	5.2
10	36d	60	7	98	1.1

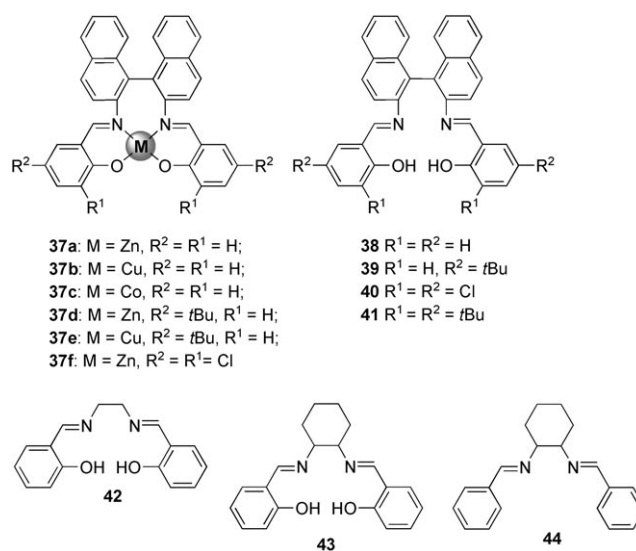
[a] In allen Fällen betrug die Verdampfungsgeschwindigkeit von Ethylenoxid 0.15 mL h⁻¹, und die Durchflussgeschwindigkeiten von CO₂ und N₂ waren 1.0 mL min⁻¹ bzw. 2.5 mL min⁻¹, sodass die anfängliche Zusammensetzung des Gasstroms 21 % Ethylenoxid, 25 % CO₂ und 54 % N₂ betrug. [b] 2.17 g Katalysator wurden verwendet.

wenn die Reaktion bei 150 °C durchgeführt wird. Bei dieser Temperatur war jedoch ein fortschreitender Rückgang der katalytischen Aktivität aufgrund einer Demetallierung des Katalysators zu beobachten. Wurde die Reaktion bei 100 °C durchgeführt, wies der Katalysator sogar nach sieben Tagen noch 50 % seiner ursprünglichen Aktivität auf. Durch Behandlung mit Benzylbromid konnte der Katalysator reaktiviert werden, was darauf hinweist, dass der Aktivitätsverlust von einer Dequaternisierung und nicht etwa der Abspaltung der Al^{III}-Salen-Einheiten vom Kieselgel-Trägermaterial herrührt.

5. Sonstige Metall-Salen-Komplexe

Die Arbeitsgruppe von Shi untersuchte 2003 das katalytische Verhalten von Kupfer(II)-, Zink(II)- und Cobalt(II)-Salen-Komplexen, die sich von Binaphthyl-diamino-Schiff-Basen ableiten (Schema 18), in der chemischen Fixierung von Kohlendioxid.^[48]

Wie sich herausstellte, katalysiert auch diese Art von Komplex die Bildung von cyclischen Carbonaten aus terminalen Epoxiden in überkritischem CO₂ bei 100 °C. Die Gegenwart einer organischen Base, z. B. DMAP (Dimethylaminopyridin), Et₃N, DBU (1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en), Pyridin oder DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) (0.2 Mol-%), ist für die Umsetzung unerlässlich, wobei Et₃N und Pyridin die besten Basen bei einer Katalysatorbeladung von 0.1 Mol-% sind (Tabelle 12, Nr. 1–5). Die unsubstituierten Zn^{II}-, Cu^{II}- und Co^{II}-Salenbinaphthyl-diaminokomplexe **37a–c** liefern PC in höheren Ausbeuten als die substituierten Komplexe **37d–f** unter gleichen Bedingungen (Tabelle 12, Nr. 1–11). Druck und Temperatur sind die entscheidenden Parameter, um eine hohe Katalysatorleistung zu erreichen. Als bestes System erwies sich die Kombination des Zn-Komplexes **37a** (0.1 Mol-%) mit Et₃N (0.2 Mol-%) bei einer



Schema 18. Struktur von Binaphthyl-diamino-Salen-Komplexen und Liganden **37–41** sowie der Salenliganden **42–44**.^[48]

Tabelle 12: Cycloaddition von CO₂ an PO mit verschiedenen Salen-Metallkomplexen (**37a–f**) oder Salenliganden (**38–44**).

Nr.	Katalysator	Base ^[b]	<i>T</i> [°C]	Ausb. [%] ^[c]	TON ^[d]
1	37a	DABCO	100	30	30
2	37a	Et ₃ N	100	86	856
3	37a	DBU	100	80	803
4	37a	DMAP	100	70	702
5	37a	Pyridin	100	86	833
6	37b	DMAP	100	40	397
7	37c	DMAP	100	80	800
8	37d	DMAP	100	5.3	52.7
9	37e	DMAP	100	3	26
10	37e	DBU	100	14	141
11	37f	DMAP	100	13	132
12 ^[e]	38	DMAP	120	89	887
13 ^[e]	39	DMAP	120	84	841
14 ^[e]	40	DMAP	120	89	887
15 ^[e]	41	DMAP	120	15	153
16 ^[e]	42	DMAP	120	38	382
17 ^[e]	43	DMAP	120	84	838
18 ^[e]	44	DMAP	120	14	138

[a] Reaktionsbedingungen: PO (2.6 g, 4.5 × 10⁻² mol), DCM (5.0 mL), Katalysator (4.5 × 10⁻⁵ mol). [b] Mit 2.0 Äquiv. Katalysator. [c] Isolierte Ausbeuten. [d] Erzeugte Mol Propylencarbonat pro Mol Katalysator. [e] ClCH₂CH₂Cl (DCE) als Solvens, Reaktionszeit 48 h.

Reaktionstemperatur von 100 °C und einem hohen Kohlendioxid-Druck. Die Komplexe **37a** und **37b** (in Gegenwart von Et₃N) lieferten unter diesen Bedingungen (100 °C, 35 bar CO₂) weitere cyclische Carbonate wie etwa Propylen-, Butylen-, Epichlorhydrin- und Phenylethylencarbonate in hohen Ausbeuten (89–100 %) bei einer Katalysatorbeladung von max. 1.0 Mol-%.^[48] Es ist wichtig anzumerken, dass die in diesem Verfahren eingesetzten Katalysatoren mindestens zehnmal wiederverwendet wurden, wobei ihre Aktivität unverändert blieb. Die asymmetrische Variante dieser Cycloaddition wurde ebenfalls mit den chiralen Katalysatoren **37b** und **37e** geprüft, jedoch waren die erzielten Enantioselekti-

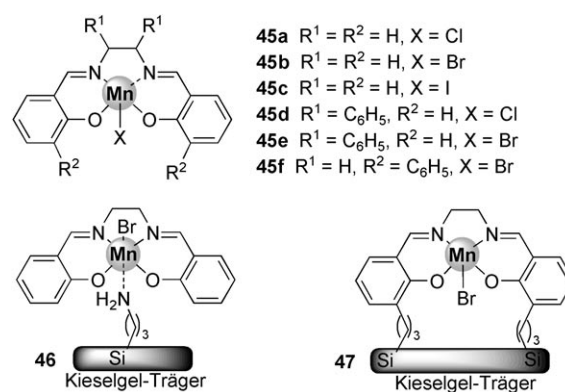
vitäten sehr niedrig. Gestützt auf Katalyseergebnisse und Isotopenmarkierungsexperimente postulierten Shi und Mitarbeiter einen neuen Reaktionsmechanismus, der sich vom vorgeschlagenen Mechanismus der Arbeitsgruppe von Nguyen unterschied.^[8]

Die gleiche Arbeitsgruppe entdeckte ein einzigartiges Beispiel dafür, dass auch freie Schiff-Basen (**38–44**, Schema 18) in der Lage sind, CO₂-Cycloadditionen zu katalysieren. In Gegenwart von organischen Basen wie DMAP, DBU, DABCO oder Et₃N wurden cyclische Carbonate in ausgezeichneten Ausbeuten unter relativ milden Bedingungen erhalten.^[49] Wie sich herausstellte, ist die Gegenwart sowohl der Schiff-Basen (0.1 Mol-%) als auch der organischen Base (0.2 Mol-%) erforderlich, damit die Reaktion stattfindet. Der Einsatz der organischen Basen DMAP und DBU lieferte die besten Ergebnisse. Mit **38–40** oder **43** und DMAP als Katalysatorsystem erhielt man bei 120 °C in 1,2-Dichlorethan das Carbonatprodukt in hohen Ausbeuten (bis zu 89 %).

Demgegenüber zeigten die sterisch gehinderten Schiff-Basen **41** und **42** eine geringe Reaktionsfähigkeit. Enthält die Schiff-Base keine phenolischen Gruppen, wie im Fall der Verbindung **44**, so ist die Produktausbeute unter ähnlichen Reaktionsbedingungen niedriger. Die besten Reaktionsbedingungen wurden für die Schiff-Base **38** und DMAP als Kokatalysator bei 120 °C unter hohem CO₂-Druck (36 bar) mit 5 mL des Lösungsmittels (DCE) gefunden. Auch die Bildung von cyclischen Carbonaten anderer Epoxide konnte unter diesen Bedingungen erfolgreich realisiert werden. Es ist bemerkenswert, dass auch diese Katalysatoren wiederverwendbar sind. Durch Abdestillieren des gebildeten cyclischen Carbonats können sie zurückgewonnen und ohne Verlust der katalytischen Aktivität in einem nachfolgenden Durchgang erneut eingesetzt werden (Tabelle 12).

Da die Hydroxygruppen des Salen-Gerüsts offensichtlich essentiell für die katalytische Aktivität sind, versuchten Shi und Mitarbeiter, das Katalysatorsystem zu vereinfachen, indem sie eine Kombination von Phenol (anstelle der Schiff-Base) und einer organischen Base einsetzten. Die Kombination von *p*-Methoxyphenol (0.4 Mol-%) mit DMAP (0.4 Mol-%) reichte bereits aus, um gute Ergebnisse in der Bildung von Propylencarbonat (98 % Ausbeute) zu erhalten.^[49] Allerdings muss betont werden, dass die in Schema 18 gezeigten Katalysatoren in Bezug auf Reaktionstemperatur und Druck von den in den Abschnitten 2–4 diskutierten Cr-, Co- und Al-Salen-Katalysatoren weit übertroffen werden.

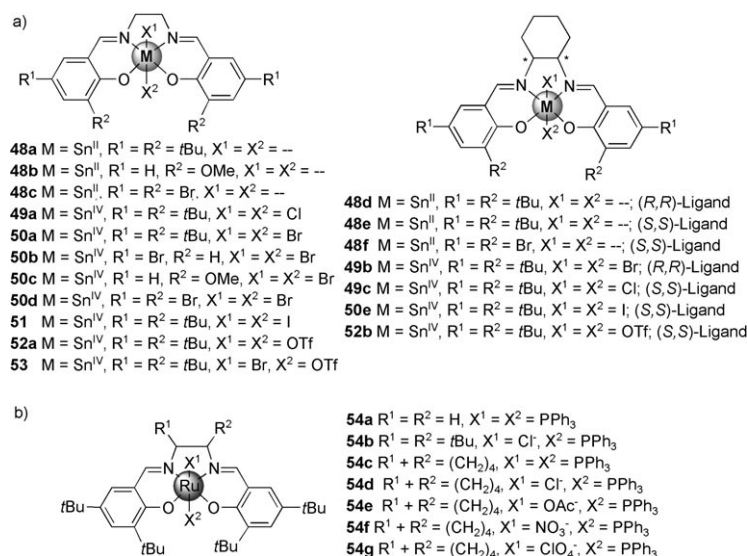
Baiker und Grunwaldt testeten die katalytische Aktivität einer Reihe homogener und heterogener Mn^{III}-Salen-Komplexe in der Cycloaddition von CO₂ an Propylen- und Styroloxide unter „lösungsmittelfreien“ Bedingungen.^[50] Wenn homogene Komplexe (d.h. **45a–45f**, Schema 19) eingesetzt wurden, war die Selektivität bezüglich des cyclischen Carbonats sehr hoch (> 99 %). Die höchsten gemessenen TOF-Werte betrugen 213 h⁻¹ mit dem Katalysator **45c** in der Reaktion von Styroloxid und 233 h⁻¹ mit **45f** in der Reaktion von Propylenoxid. Beide Reaktionen liefen ohne Zusatz eines Lösungsmittels oder Kokatalysators ab, was die Verwendung dieser Katalysatoren gegenüber vergleichbaren Metall-Salen-Systemen vorteilhaft macht.^[17,26,49,51] Zudem scheinen Mangan-Salen-Komplexe in diesen Reaktionen reaktiver zu sein



Schema 19. Homogene und heterogene Mn^{III}-Salen-Katalysatoren zur Synthese cyclischer Carbonate.

als Mn^{III}-Katalysatoren auf der Basis makrocyclischer Perazaliganden,^[52] Porphyrine^[53] oder Mangan-PPN-Salze.^[54] Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wurden unternommen, die zeigten, dass eine expandierte Styroloxid-CO₂-Phase das optimale Medium ist. In Gegenwart des gebildeten Carbonats verbessert sie die Löslichkeit des Salen-Komplexes und damit seine katalytische Gesamtleistung. Bei 160 °C erreicht die katalytische Aktivität des Mn^{III}-Salens **45b** ein Maximum, während höhere Temperaturen zu einer schnellen Abnahme der Aktivität und Produktausbeute führen. Dieses Verhalten könnte von einer Änderung der Phasenverteilung der Reaktanten beeinflusst sein, die bei höheren Temperaturen eintritt und bei der zunehmende Mengen Styroloxid in der überkritischen CO₂-Phase gelöst werden, wodurch weniger in der flüssig-expandierten CO₂-Phase zurückbleibt, in der die Reaktion stattfindet. Die eingesetzte CO₂-Menge ist ebenfalls ein entscheidender Parameter. Die Umsetzung von Styroloxid erreichte maximale Produktausbeuten, wenn das Verhältnis von Epoxid zu CO₂ etwa 1:4 betrug. Dabei entsteht ein Zweiphasensystem mit einer dichten, flüssigkeitsähnlichen, expandierten CO₂-Phase und einer überstehenden, eher gasähnlichen Phase. Eine Untersuchung der immobilisierten Mn^{III}-Salen-Verbindungen bei der Addition von Kohlendioxid an Styroloxid ergab, dass Verbindung **45** (Schema 19), in der der Katalysator durch Koordination eines Aminliganden am Kieselgel-Träger befestigt ist, trotz einer sehr hohen Mn-Beladung eine schlechte katalytische Aktivität zeigt. Dagegen wies der kovalent immobilisierte Katalysator **47** insgesamt eine bessere Leistungsfähigkeit und Wiederverwendbarkeit auf und erreichte TOF-Werte zwischen 196 und 255 h⁻¹, die im Bereich des homogenen Katalysators **45b** liegen. Dieser Katalysator ist ebenfalls wiederverwendbar, erfordert aber eine Regeneration durch Addition des Halogenid-Liganden, der während der Katalysereaktion abgespalten wird.

Nguyen und Mitarbeiter untersuchten Sn^{II}- und Sn^{IV}-Salen-Verbindungen (Schema 20a) zur Herstellung cyclischer Carbonate durch Insertion von Kohlendioxid in Epoxide in Abhängigkeit von der Ligandenumgebung, der Oxidationsstufe des Metalls sowie der Lewis-Acidität.^[55] Sie stellten fest, dass eine Lewis-Base für die Umsetzung notwendig ist, und in



Schema 20. a) Sn^{II}- und Sn^{IV}-Salen-Katalysatoren;^[55] b) Ru-Salen-Komplexe als Katalysatoren zur Erzeugung cyclischer Carbonate.^[56]

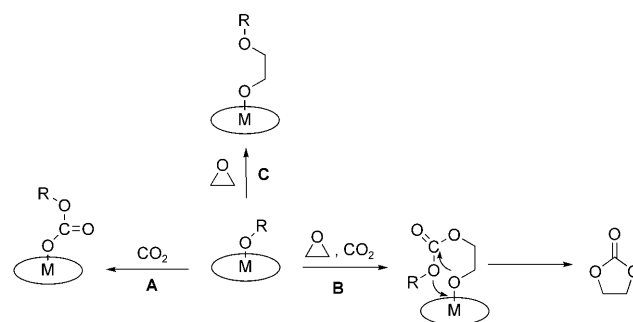
Anlehnung an frühere Arbeiten zu Cr^{III}-Salen-Katalysatoren^[8] wurde DMAP als Cokatalysator für diese neuen Systeme gewählt.^[17] Im Fall der Sn^{IV}-Salen-Komplexe wird die Reaktivität des Systems von der Elektronegativität des axialen Gegenions (X) beeinflusst. Je elektronegativer X ist, desto höher ist die katalytische Aktivität des Komplexes, da nur ein axialer Ligand während der Reaktion dissoziiert. Der verbleibende Ligand beeinflusst die Lewis-Acidität des Metallzentrums und demzufolge das Ausmaß, in dem das Epoxid aktiviert wird. Diese Hypothese wurde dadurch gestützt, dass **53a** sowohl mit Br[−] als auch mit dem labilen TfO[−] unter den Katalysatoren mit gleichem Ligandengerüst (**49a–53a**) die besseren Aktivitäten zeigt. Der Komplex **53a** erreicht einen TOF-Wert von 174 h^{−1}, während **52a**, der zwei axiale TfO[−]-Liganden trägt, nur 29 h^{−1} erreicht. Daneben hat Komplex **50a** mit zwei axialen Br-Liganden einen TOF-Wert von 119 h^{−1}. Außerdem erhöhen elektronenziehende Substituenten im Salen-Ligandengerüst die katalytische Aktivität, indem sie eine höhere Lewis-Acidität des Metallzentrums verursachen. Mit einer TOF von 524 h^{−1} war **50d**, der über zwei Br-Substituenten am Salen-Ligandengerüst und zwei Br[−] als axiale Liganden verfügt, insgesamt der leistungsfähigste Katalysator. Weniger Lewis-saure Sn^{II}-Salen-Verbindungen zeigten eine geringere Aktivität als ihre entsprechenden Sn^{IV}-Analoge, folgten aber einem ähnlichen Trend in der Abhängigkeit vom Substitutionsmuster, sodass **48f** (TOF = 190 h^{−1}) der reaktivste Katalysator in dieser Reihe war. Die Aktivität dieser Sn-Komplexe ist somit durchaus beachtlich, und darüber hinaus waren nur ein mäßiger CO₂-Druck (8 bar), eine geringe Katalysatorbeladung (0.032 Mol-% bezüglich PO) sowie kurze Reaktionszeiten (etwa 4 h) nötig. Nur die Reaktionstemperaturen (120 °C) mussten höher gewählt werden als bei vorherigen Cr^{III}-Salen-Systemen.^[8]

Es wurde auch von Ruthenium-Salen-Komplexen berichtet, die in Verbindung mit PTAT wirksame Katalysatoren zur Reaktion von Kohlendioxid mit Epoxiden sind.^[56] In der

Reihe der Ru^{II}- und Ru^{III}-Komplexe mit PTAT, EDA (Ethylidiazooacetat), TBAB und DMAP war Ru^{III}-Salen/PTAT unter verschiedenen Bedingungen leistungsfähiger als Katalysatoren des Typs Ru^{II}-Salen/(EDA oder PTAT) (Schema 20b). Komplexe mit einem Ethylen-Brückenfragment (**54a** und **54b**) waren bessere Katalysatoren als solche, die eine *c*-Hexylbrücke enthalten (**54c** und **54d**), und Katalysatorsysteme mit TBAB oder DMAP führten zu niedrigen Ausbeuten von 50 % bzw. 5 %. Die Kombination Ru^{III}-Salen/PTAT **54b** lieferte in nur 20 min das cyclische Carbonat in 98 % Ausbeute (8 bar CO₂, 70 °C, lösungsmittelfrei, TOF = 588 h^{−1}), und verschiedene cyclische Carbonate konnten so aus terminalen Epoxiden in guten Ausbeuten erzeugt werden. Die niedrigsten Ausbeuten wurden mit 1,2-disubstituierten Epoxiden erhalten, woraus man schließen kann, dass die Reaktion durch sterische Effekte kontrolliert wird. Die Katalysatoren sind wiederverwendbar, und in fünf Zyklen sank die Ausbeute nur leicht von 90 % auf 73 %.

6. Reaktionsmechanismen

Werden CO₂ und ein Epoxid katalytisch gekuppelt, sind drei verschiedene Reaktionsmechanismen möglich, die zu drei verschiedenen Produkttypen führen können (Schema 21). Nach der anfänglichen Koordination des Substrats an

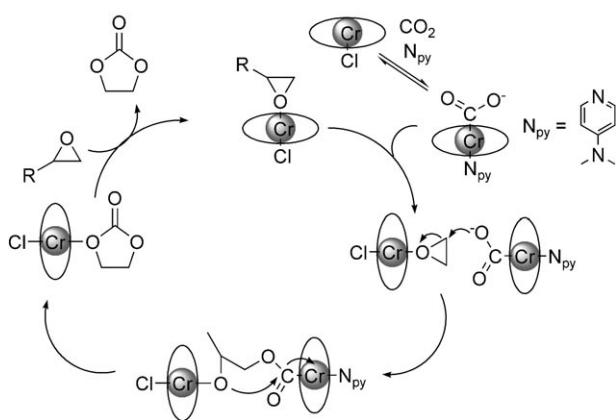


Schema 21. Mögliche Reaktionswege für die Kupplung von CO₂ mit einem Epoxid.

den Katalysator kann es zur Bildung einer Polycarbonatbindung kommen (Reaktionsweg A). Weitere Möglichkeiten sind die CO₂-Insertion mit anschließendem Backbiting unter Bildung eines (monomeren) cyclischen Carbonats (Reaktionsweg B) und eine Epoxidverknüpfung mit Erzeugung einer Polyetherverknüpfung (Reaktionsweg C).^[6,11] Verschiedene Faktoren, wie die Beschaffenheit des Substrats, die eingesetzten Katalysatoren und Cokatalysatoren sowie Reaktionsdruck und -temperatur, nehmen Einfluss darauf, welcher der drei Reaktionswege abläuft.^[57] So ist bekannt, dass bei höheren Temperaturen normalerweise die Bildung von monomeren cyclischen Carbonaten bevorzugt ist. Allerdings läuft die Kupplung von CO₂ und Epoxiden nicht immer nach

einem spezifischen Mechanismus ab.^[12] Um die Herstellung eines bestimmten Produkts (und zwar der monomeren cyclischen Carbonate) zu optimieren, ist das Verständnis der mechanistischen Details dieser Reaktion von entscheidender Bedeutung. Verschiedene Veröffentlichungen zeigten, dass die zwei wichtigen Schritte die Lewis-basische Aktivierung des CO₂ und die Lewis-saure Aktivierung des Epoxids sind.^[58–60]

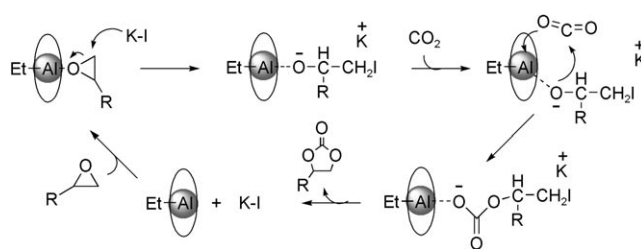
Aufbauend auf den Arbeiten von Jacobsen und Mitarbeitern, die 1996 die Abhängigkeit der Cr^{III}-Salen-katalysierten nucleophilen Ringöffnung von Epoxiden sowohl vom elektrophilen Epoxid als auch vom eintretenden Nucleophil nachwiesen,^[61] schlug Nguyen auch einen kooperativen Dimetallmechanismus für die Kupplung von CO₂ an Epoxide vor. Dieser umfasst zwei unterschiedliche Metallspezies, von denen eine die erforderliche Epoxid-Aktivierung übernimmt (Schema 22).^[8]



Schema 22. Vorgeschlagener Mechanismus für die Cycloaddition von CO₂ an Epoxide durch einen Cr^{III}-Salen-Komplex.

Der Cokatalysator, in diesem Fall DMAP, wird benötigt, um den elektronenreicheren Metallkomplex Cr^{III}-Salen-DMAP zu erzeugen. Dieser aktiviert anschließend das CO₂, das mit einem aktivierten Epoxid am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoff reagieren kann. Das resultierende Intermediat führt schließlich unter Regeneration des Katalysators zur Bildung eines fünfgliedrigen cyclischen Carbonats. Gestützt wurde dieser Mechanismus durch die Beobachtung, dass eine Erhöhung entweder des DMAP-Anteils oder des CO₂-Drucks über die optimale Konzentration hinaus zu einem drastischen Rückgang der Aktivität führte. Der gleiche Mechanismus wurde von Srinivas und Mitarbeitern für ihre Cu^{II}-Salen-Komplexe unter Verwendung von DMAP als Nucleophil vorgeschlagen.^[62]

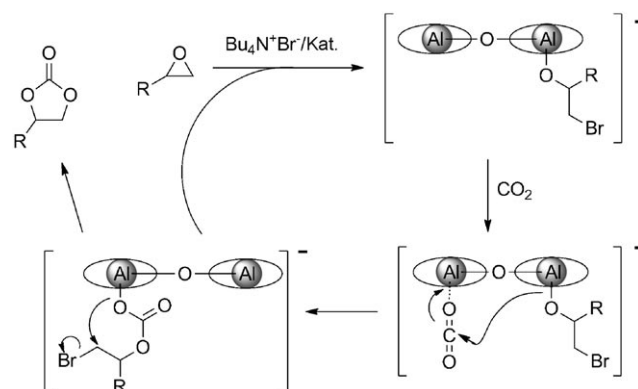
Lu und Mitarbeiter schlugen einen Lewis-Säure-/Lewis-Base-katalysierten Mechanismus für ihre durch einkernige Al^{III}-Salen-Komplexe katalysierte Cycloaddition vor (Schema 23).^[31] Anhand der Reaktion von *trans*-Deuteroethenoxid mit CO₂ folgerten sie, dass die Ringöffnung der Epoxide über eine elektrophile Wechselwirkung mit dem Al^{III}-Salen-Komplex und einen gleichzeitigen Angriff des Nucleophils (I) auf den weniger substituierten Kohlenstoff verläuft. Hierauf folgt



Schema 23. Lewis-Säure/Base-Mechanismus nach Lu und Mitarbeitern.

die Bildung eines freien Alkoholat-Anions, das CO₂ durch Angriff auf sein elektrophiles Kohlenstoffatom aktiviert. Abschließend wird das lineare Carbonat durch einen intramolekularen Eliminierungsschritt in ein fünfgliedriges cyclisches Carbonat umgewandelt.

Im Fall der [Al(Salen)]₂O-Komplexe von North und Mitarbeitern wurde die Dimetall-Struktur aus mechanistischer Sicht als vorteilhaft betrachtet, da eines der Aluminiumzentren das Epoxid und das andere ein CO₂-Molekül aktiviert.^[43] Die Autoren schlugen einen Mechanismus vor, demnach das Epoxid zunächst durch Angriff des Nucleophils zu einem aluminiumgebundenen Alkoholat geöffnet wird (Schema 24). Die Aktivierung des Kohlendioxids erfolgt durch das zweite Aluminiumatom, und ein nachfolgender

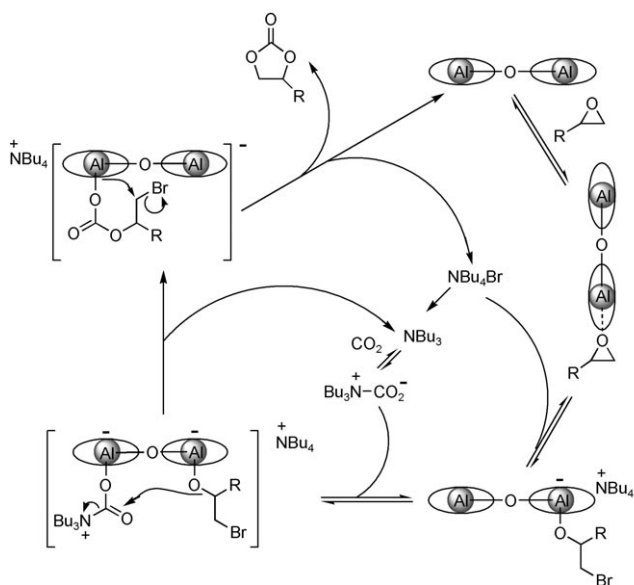


Schema 24. Vorgeschlagener Mechanismus von North und Mitarbeitern, der die katalytische Aktivität des Dimetall-[Al(Salen)]₂O-Komplexes erklärt.

intramolekularer Angriff des Alkohols auf das Kohlendioxid ergibt ein Aluminiumcarbonat. Anschließend erfolgt die Cyclisierung, die unter Regeneration sowohl des Katalysators als auch des Cokatalysators das cyclische Carbonat freisetzt. 2009 wurde dieser Mechanismus von den Autoren erneut mit einer detaillierten Studie der Reaktionskinetik aufgegriffen. Ihre Experimente zeigten eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich des Substrats und des Al^{III}-Salen-Katalysators, aber interessanterweise eine Abhängigkeit zweiter Ordnung vom Tetrabutylammoniumbromid-Cokatalysator. Das war ein Hinweis auf eine besondere Funktion dieser Komponente im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Mechanismus. Die Funktion von NBu₄Br wurde im Rahmen von Experimenten untersucht, die eine Wiederverwendbarkeit des Ka-

talysator/Cokatalysatorsystems mit Propylenoxid als Substrat zum Ziel hatten.

Die Analyse des erhaltenen Propylencarbonats mittels Gaschromatographie ließ eine zweite Verbindung erkennen, die als Tributylamin identifiziert werden konnte. Ihre Anwesenheit ging nach wiederholter Verwendung der Katalysatoren zurück, war aber nach weiterer Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid erneut nachweisbar. Daraufhin wurde die Hypothese aufgestellt, dass NBu_4Br zu Tributylamin abgebaut wird, das im Reaktionsmechanismus eine wichtige Rolle spielt. Dies bekräftigten kinetische Experimente mit unterschiedlichen Konzentrationen von $[\text{Al}(\text{Salen})_2\text{O}]$, Tetrabutylammoniumbromid und Tributylamin, die zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von allen drei Komponenten abhängt. Dieser neue Befund ermöglichte die Formulierung eines neuen Mechanismus (Schema 25), in dem



Schema 25. Katalysezyklus für die Synthese cyclischer Carbonate, vermittelt durch einen zweikernigen $\text{Al}(\text{Salen})$ -Komplex.

nach der Koordination des Epoxids an ein Lewis-saures Metallzentrum die Ringöffnung durch Bromid erfolgt. Diese Zwischenstufe reagiert mit einem Carbamatsalz (erzeugt durch Zerfall von Tetrabutylammoniumbromid zu Tributylamin und weiterer Reaktion mit CO_2) und bringt einen Komplex hervor, in dem sowohl Epoxid als auch Kohlendioxid aktiviert und bereits so angeordnet sind, dass eine intramolekulare Kupplung vermittelt wird. Die Abspaltung einer Tributylammoniumgruppe liefert schließlich ein metallkoordiniertes Carbonat, das durch den nachfolgenden Ringschluss zum cyclischen Carbonat reagiert und den Katalysator regeneriert. Obwohl bis heute nur eine begrenzte Anzahl an mechanistischen Untersuchungen veröffentlicht wurde, sind die in diesem Abschnitt diskutierten Details hilfreich, um das Katalyseverhalten einiger $[\text{M}(\text{Salen})]$ -Katalysatoren bei der Bildung cyclischer Carbonate zu erklären. Diese Informationen können das Design von Katalysatorsystemen verbessern, um Selektivitäts- und Aktivitätsprobleme zu lösen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Diskussion von Katalyseergebnissen verbunden mit mechanistischen Studien eröffnete einen interessanten Einblick in die Verwendung von Metall-Salen-Komplexen als Katalysatoren zur Kupplung von CO_2 mit einer großen Auswahl von Epoxiden zur Synthese fünfgliedriger cyclischer Carbonate. Es hat sich gezeigt, dass die Leistungsfähigkeit des katalytischen Systems von verschiedenen Faktoren abhängt. Zu nennen sind die Reaktionsbedingungen (CO_2 -Druck, Temperatur, Cosolvens), die elektronischen Eigenschaften der Substituenten an den Salenliganden und die Art des verwendeten Metalls und des Cokatalysators. Der bemerkenswerte Fortschritt, der im vergangenen Jahrzehnt bei der Entwicklung homogener und heterogener katalytischer Systeme erzielt wurde, bildet eine sehr solide Grundlage für die Entwicklung einer nächsten Generation von Metall-Salen-Katalysatoren. Die leichte und kosteneffiziente Synthese von Salenliganden macht ihren Einsatz für industrielle Anwendungen sehr interessant, und durch Kontrolle der elektronischen und sterischen Eigenschaften sowie die Einführung chiraler Module oder alternativer Metallionen können die Metall-Salen-Strukturen schnell abgewandelt werden. Ungeachtet dessen ist der Wandel hin zu „grünere“ Alternativen zu toxischen Metallen wie Chrom (nach Oxidation zu Cr^{VI}) gekoppelt mit milden Reaktionsbedingungen, einem langlebigen Katalysator sowie die Vermeidung von umweltschädlichen Cosolventien ein attraktives Ziel. Es ist abzusehen, dass sich die Forschung in Zukunft auf die Entwicklung von Systemen konzentrieren muss, deren Ziel es ist, die Affinität zwischen dem Katalysator und sowohl dem Substrat (z.B. durch Erhöhung der Lewis-Acidität des Metallzentrums) als auch dem CO_2 zu verbessern, damit mildere Reaktionsbedingungen angewendet werden können.^[63] Diese Verbesserungen können zu kostengünstigen Katalysatoren mit hoher katalytischer Aktivität führen, die für industrielle Anwendungen im großen Maßstab leicht zugänglich sind. Allerdings ist festzuhalten, dass Niedrigtemperaturverfahren für die Synthese von (cyclischen) Carbonaten nicht von Interesse sind, da eine effiziente Wärmeabfuhr bei der exothermen Reaktion Energieeinsparung ermöglicht. Die Entwicklung neuer Metall-Salen-Katalysatoren sollte sich daher eher auf Selektivitätsprobleme (vgl. Schema 21) oder neuen Recyclingstrategien konzentrieren. Ein weiteres ungelöstes Problem ist die effiziente Synthese von chiralen cyclischen Carbonaten, die Potenzial als pharmazeutische Synthons haben. Angesichts ihres bisherigen Erfolges in der asymmetrischen Synthese bieten die privilegierten Salenliganden (und ihre Komplexe) für Synthesechemiker eine solide Basis, um die oben genannten Probleme zu lösen.

Diese Arbeit wurde durch folgende Institutionen unterstützt: ICREA, ICIQ, Spanisches Ministerium für Erziehung und Wissenschaft (MEC, Projekt-Nr. CTQ2008-02050/BQU) und Consolider Ingenio 2010 (Projekt-Nr. CSD2006-0003).

Eingegangen am 8. April 2010,
veränderte Fassung am 9. Juni 2010
Online veröffentlicht am 18. Oktober 2010

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] a) A. Baiker, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 751; b) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953; c) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Catal. Today* **2004**, *98*, 455; d) I. Omae, *Catal. Today* **2006**, *115*, 33; e) R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir, *Catal. Today* **2006**, *115*, 73; f) T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365; g) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975; h) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] Zu einer Bibliographie über Carbonylchlorid (Phosgen) und seine Derivate siehe: a) D. D. Berolzheimer, *J. Ind. Eng. Chem.* **1919**, *11*, 263; b) A. A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951.
- [3] a) T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.* **2009**, 1312; b) T. Tokata, Y. Furusho, K. i. Murakawa, T. Endo, H. Matsuoka, T. Hirasa, J. Matsuo, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4530; c) K. C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Soresen, *Nature* **1994**, *367*, 630; d) H. T. Chang, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3219.
- [4] a) M. Lichtenwalter, J. Cooper, U.S. Patent 2,873,282, **1959**; b) W. J. Poppel, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 767.
- [5] J. H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 663.
- [6] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388.
- [7] W. J. Kruper, D. D. Dellar, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 725.
- [8] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498.
- [9] TOF = Umsatzfrequenz (turnover frequency): mol Produkt pro mol Katalysator pro Stunde.
- [10] M. Alvaro, C. Baleizao, D. Das, E. Carbonell, H. García, *J. Catal.* **2004**, *228*, 254.
- [11] a) D. J. Darensbourg, A. L. Phelps, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4622; b) D. J. Darensbourg, P. Bottarelli, J. R. Andreatta, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7727.
- [12] a) D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335; b) D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586.
- [13] X. Zhang, Y.-B. Jia, X.-B. Lu, B. Li, H. Wang, L.-C. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6589.
- [14] A. Barbarini, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Mori, G. Sartori, R. Sartorio, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2931.
- [15] a) E. R. Pérez, M. O. da Silva, V. C. Costa, U. P. Rodrigues-Filho, D. W. Franco, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4091; b) E. R. Perez, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, L. G. M. de Macedo, U. P. Rodrigues-Filho, J.-C. Launay, D. W. Franco, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8005.
- [16] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936.
- [17] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2004**, 1622.
- [18] F. Li, C. Xia, L. Xu, W. Sun, G. Chen, *Chem. Commun.* **2003**, 2042.
- [19] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 412.
- [20] Der Selektivitätsfaktor *s* wurde aus dem Umsatz *C* und dem *ee*-Wert (ausgedrückt als Bruchteil) des PC-Produkts mit der Gleichung $s = \ln[1 - C(1 + ee)] / \ln[1 - C(1 - ee)]$ bestimmt.
- [21] X.-B. Lu, B. Liang, Y.-J. Zhang, Y.-Z. Tian, Y.-M. Wang, C.-X. Bai, H. Wang, R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3732.
- [22] A. Berkessel, M. Brandenburg, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4401.
- [23] D. J. Darensbourg, A. I. Moncada, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4063.
- [24] T. Chang, H. W. Jing, L. Jin, W. Y. Qiu, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *264*, 241.
- [25] T. Chang, L. Jin, H. W. Jing, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 379.
- [26] S. W. Chen, R. B. Kawthekar, G. J. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 297.
- [27] L. Jin, Y. Huang, H. Jing, T. Chang, P. Yan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1947.
- [28] P. Yan, H. Jing, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1325.
- [29] a) V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky, *Makromol. Chem. Rapid.* **1989**, *10*, 623; b) A. Le Borgne, M. Moreau, V. Vincens, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 375; c) A. Le Borgne, V. Vincens, M. Jouglaud, N. Spassky, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *73*, 37; d) A. Le Borgne, M. Wisniewski, N. Spassky, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1995**, *36*, 217.
- [30] a) X. B. Lu, X. J. Feng, R. He, *Appl. Catal. A* **2002**, *234*, 25; b) X. B. Lu, R. He, C. X. Bai, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *186*, 1.
- [31] X. B. Lu, Y. J. Zhang, K. Jin, L. M. Luo, H. Wang, *J. Catal.* **2004**, *227*, 537.
- [32] X. B. Lu, Y. J. Zhang, B. Liang, X. Li, H. Wang, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *210*, 31.
- [33] M. Alvaro, C. Baleizao, E. Carbonell, M. El Ghoul, H. García, B. Gigante, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12131.
- [34] X. Han, A. R. Baxter, K. W. Koelling, D. L. Tomasko, L. J. Lee, *Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers* **2002**, *60th*, 1910.
- [35] P. Lalanne, S. Rey, F. Cansell, T. Tassaing, M. Besnard, *J. Supercrit. Fluids* **2001**, *19*, 199.
- [36] a) K. R. Powell, T. M. McCleskey, W. Tumas, J. M. DeSimone, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1301; b) K. Mishima, K. Matsuyama, H. Nagatani, *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *161*, 315; c) K. N. West, J. P. Hallett, R. S. Jones, D. Bush, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 4827; d) R. Fink, D. Hancu, R. Valentine, E. J. Beckman, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6441.
- [37] H. Sellner, J. K. Karjalainen, D. Seebach, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2873.
- [38] C. D. Stahl, *Prod. Mon.* **1964**, *22*, 17.
- [39] L. W. Holm, V. A. Josendal, *Soc. Pet. Eng. J.* **1982**, *22*, 87.
- [40] R. S. Metcalfe, *Soc. Pet. Eng. J.* **1982**, *22*, 219.
- [41] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, C. C. Fang, D. R. Billodeaux, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6024.
- [42] T. R. J. Achard, L. A. Clutterbuck, M. North, *Synlett* **2005**, 1828.
- [43] J. Melendez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3323.
- [44] a) S. J. Dzugan, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2858; b) E. P. Balskus, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6810; c) D. Rutherford, D. A. Atwood, *Organometallics* **1996**, *15*, 4417; d) Y. Z. Wang, S. Bhandari, S. Parkin, D. A. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 759.
- [45] M. North, P. Villuendas, C. Young, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11454.
- [46] a) T. Soundiressane, S. Selvakumar, S. Menage, O. Hamelin, M. Fontecave, A. P. Singh, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *270*, 132; b) L. L. Lou, K. Yu, F. Ding, X. J. Peng, M. M. Dong, C. Zhang, S. X. Liu, *J. Catal.* **2007**, *249*, 102.
- [47] a) M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2990; b) M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2990; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2946.
- [48] Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1559.
- [49] Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3080.
- [50] F. Jutz, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *279*, 94.
- [51] a) Lit. [8]; b) S. Yu-Mei, D. Wei-Liang, S. Min, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 337.

- [52] R. Srivastava, T. H. Bennur, D. Srinivas, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 226, 199.
- [53] L. Jin, H. Jing, T. Chang, X. Bu, L. Wang, Z. Liu, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 261, 262.
- [54] W. N. Sit, S. M. Ng, K. Y. Kwong, C. P. Lau, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8583.
- [55] H. Jing, S. K. Edulji, J. M. Gibbs, C. L. Stern, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4315.
- [56] H. Jing, T. Chang, L. Jin, M. Wu, W. Qiu, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1630.
- [57] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, D. R. Billodeaux, *Organometallics* **2005**, 24, 144.
- [58] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 155.
- [59] K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4526.
- [60] T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Chem. Commun.* **1997**, 1129.
- [61] K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10924.
- [62] R. Srivastava, T. H. Bennur, D. Srinivas, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 226, 199.
- [63] A. Decortes, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4580.
-