

Pincer and Pincer-Type Complexes
Applications in Organic Synthesis and Catalysis

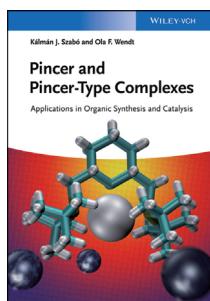
Übergangsmetallkomplexe sind unverzichtbare Werkzeuge für jeden Synthesechemiker. Idealerweise sollte jeder metallunterstützte Prozess schnell, sauber, effizient, selektiv und katalytisch ablaufen. Diese Kriterien sind besonders wichtig, da viele Übergangsmetalle selten und/oder teuer sind. Eine Möglichkeit, die Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen zu kontrollieren und zu modifizieren, ist die Verwendung besonderer Liganden. „Pincer“-Liganden verfügen oft über neutrale oder anionische planare aromatische Gerüste, an denen zwei, meist sterisch anspruchsvolle, Donoren über Linker gebunden sind. In den letzten Jahren kamen auch „Pincer“ mit einem aliphatischen Grundgerüst zum Einsatz. In diesen Typen von Liganden können sterische, elektronische und stereochemische Eigenschaften leicht durch Modifizierungen am Grundgerüst und/oder an den Linkern verändert werden, wodurch eine modulare Synthese aktiver Katalysatoren möglich ist. Durch das Zusammenspiel von Stabilität, Aktivität und Variabilität stellen „Pincer“-Komplexe eine Substanzklasse mit einer Vielzahl von praktischen chemischen Anwendungen, insbesondere in der Katalyse, dar.

Dieses Buch besteht aus 11 Beiträgen eigener Forschungsergebnisse der jeweiligen Autoren, die auch Schlüsselergebnisse andere Wissenschaftler auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie und Katalyse mit Beteiligung von „Pincer“-Komplexen einschließen. Diese beinhalten mechanistische und synthetische Studien, beschäftigen sich mit der Synthese von Liganden, neuen Anwendungen in der homogenen Katalyse und mit theoretischen Betrachtungen. Die Beiträge sind sehr gut geschriebene und ausgewogene Artikel von Experten aus dem Bereich der Grundlagenforschung und der angewandten Forschung. Die Inhalte dieses Buches sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Gunanathan und Milstein zeigen, dass Ruthenium-„Pincer“-Komplexe für die Synthese von Estern, Amiden und Peptiden ein großes Potential besitzen. In deren „Pincer“-Systemen können sterische und elektronische Eigenschaften leicht kontrolliert werden, was neue Metall-Ligand-Kooperationen ermöglicht. Campora und Melero unterstreichen die Rolle von Redoxprozessen in Ni- und Pd-katalysierten Reaktionen mit anionischen „Pincern“. Fokus wird auf Reaktionen gelegt, wo Elektronenübertragungen im Metall-„Pincer“-Gerüst auftreten, wie etwa in der Kharasch- und Heck-Reaktion, aber auch in anderen Prozessen, in denen C-C- und C-X-Bindungen gebildet werden.

Moore und Szymak beschreiben Anwendungen von „Pincer“-Komplexen mit zusätzlichen Funktionalitäten, wie etwa Lewis-Säure- und Lewis-Base-Gruppen. Der Beitrag von Szabó gibt einen Überblick über neue „Pincer“-Komplex-Katalysatoren für C-C-, C-O- und C-B-Verknüpfungen in der organischen Synthese, wobei auch asymmetrische Reaktionen diskutiert werden. Adhikary und Guan beschreiben Ni-katalysierte Kreuzkupplungen, wobei besonderes Augenmerk auf mechanistische Aspekte gelegt wird. Turculet berichtet über die Synthese, Aktivierung von Bindungen und katalytischen Prozessen unter Beteiligung von PSiP-Übergangsmetall-Komplexen und stellt Vergleiche mit analogen PCP-Systemen an. Diese neue Klasse von „Pincer“-Liganden bildet Komplexe mit vielen Übergangsmetallen. Chirik gibt einen ausgezeichneten Überblick über reduzierte Mn-, Fe- und Co-Komplexe mit redoxaktiven Bis(imino)pyridin-„Pincer“-Liganden. Es werden fundamentale Fragen diskutiert, wie „Ist der Ligand oder das Metallzentrum oxidiert oder reduziert?“ Jonasson und Wendt beschreiben Synthesen und Anwendungen von „Pincer“-Komplexen mit aliphatischem Grundgerüst. Im Besonderen werden Fortschritte auf dem Gebiet der NH₃-Aktivierung, der Hydrierung und Dehydrierung von polaren Doppelbindungen und der CO₂-Aktivierung präsentiert. Der Beitrag von Takaya und Iwasawa konzentriert sich auf katalytische Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Als Katalysatoren fungieren Pd-Komplexe mit phenylenverbrückten PSiP-„Pincer“-Liganden. Frech beschreibt experimentelle und theoretische Aspekte von Pd-„Pincer“-katalysierten Kreuzkupplungen, die zu den wichtigsten C-C-Verknüpfungsreaktionen zählen. Es werden mechanistische Fragen diskutiert, etwa ob der Katalyzyklus auf dem Pd⁰/Pd^{II}- oder dem kontroversen Pd^{II}/Pd^{IV}-Mechanismus beruht. Im Beitrag von Wilson, Parkes, Kemp, und Goldberg werden Reaktionen von planar-quadra-tischen d⁸-„Pincer“-Komplexen mit O₂ vorgestellt. Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Insertion von O₂ in Pd-H-Bindungen werden beschrieben. Dieser Artikel ist nützlich für die Entwicklung neuer organischer Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von O₂.

Die Beiträge beschränken sich nicht nur auf Arbeiten der Autoren, sondern berücksichtigen eine Vielzahl von aktuellen Beiträgen anderer Wissenschaftler, sodass sich der Leser intensiv in dieses hochaktuelle Forschungsgebiet einarbeiten kann. Als leichter Kritikpunkt sei angemerkt, dass die „Pincer“-Chemie unedler Metalle, wie etwa Fe, gerade im Lichte der jüngsten Trends, etwas unterrepräsentiert ist und der Hauptfokus auf edle Metalle gerichtet ist. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Herausgeber die Aufgabe, dieses umfangreiche Forschungsgebiet so klar wie



Pincer and Pincer-Type Complexes
Applications in Organic Synthesis and Catalysis
Herausgegeben von
Kálmán J. Szabó und Ola F. Wendt, Wiley-VCH, Weinheim 2014, 320 S., 139,00 €, ISBN 978-3527334421.

möglich zu präsentieren, sehr gut gemeistert haben. Ihr Buch wird alle Chemiker sehr gut unterstützen, die „Pincer“-Komplexe als Katalysatoren, oder in mechanistischen Untersuchungen, etwa im Bereich der C-H-Aktivierung einsetzen möchten. Das Buch ist übersichtlich aufgebaut, leicht zu lesen, und es gibt einen umfassenden Überblick über viele Aspekte der modernen Übergangsmetall-„Pincer“-Chemie, die als Quelle für Inspirationen im Hinblick auf zukünftige Studien dienen kann. Es sollte

deshalb einen Platz in allen Chemiebibliotheken finden.

Karl Kirchner

Institut für Angewandte Synthesechemie
Technische Universität Wien (Österreich)

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201501805

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201501805

Neugierig?

Sachbücher von WILEY-VCH

Jetzt auch als E-Books unter:
www.wiley-vch.de/ebooks

THORSTEN NAESER
Ultraschneller Tauchgang in die Atome
Attosekunden-Blitze erkunden den Quantenkosmos

ISBN: 978-3-527-41125-2
November 2013 300 S. mit 50 Abb. Gebunden € 24,90

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: August 2013

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61
D-69451 Weinheim

Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH