

Difunktionelle Katalysatoren

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201600999
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201600999

Modulare Klick-Synthese von bifunktionalen, polymeren Heterodimetallkatalysatoren

Wenlong Wang, Liyuan Zhao, Hui Lv, Guodong Zhang, Chungu Xia, F. Ekkehardt Hahn* und Fuwei Li*

Abstract: Heterodimetallkomplexe oder strikt alternierend metallierte Polymere wurden durch Klick-Reaktion von einkernigen Metallkomplexen (sekundäre Baueinheiten, SBUs) erhalten, die NHCs mit *p*-Azidophenyl- oder *p*-Ethinyl-Substituenten an den Ringstickstoffatomen tragen. Ist eine der SBUs ein NHC-Kupfer-Komplex, sind keine weiteren Additive für die Bildung der molekularen oder polymeren Verbindungen nötig, da der Kupferkomplex die Klick-Reaktion katalysiert. Die Transmetallierung ausgehend von Cu/Ag-Verbindungen ermöglicht die Synthese von Cu/Pd-Derivaten. Die Brückengruppe zwischen den SBU-Einheiten (flexibel oder rigide) beeinflusst die katalytische Aktivität der Heterodimetallverbindungen. Das Polymer mit alternierenden NHC-Kupfer- und NHC-Silber-Einheiten sowie einer flexiblen Methylen-Triazol-Brücke dazwischen zeigt die höchste Aktivität bei der katalytischen Alkinylierung von Trifluormethylketonen zu fluorierten Propargylalkoholen.

In der Natur werden komplizierte organische Verbindungen häufig in einer Umgebung mit mehreren katalytisch aktiven Reaktionszentren erhalten.^[1] Die kooperative Katalyse, bei der zwei (oder mehrere) Katalysezentren gemeinsam agieren, um ausgewählte Substrate zu aktivieren und neue chemische Bindungen zu erzeugen, hat sich in letzter Zeit zu einem wichtigen Hilfsmittel beim Entwurf neuer katalytischer Prozesse entwickelt.^[2] Das Design und die Synthese neuer multifunktionaler Katalysatoren mit synergistisch^[3] oder kooperativ^[4] agierenden Katalysezentren hat sich dabei zu einer wichtigen Aufgabe in der Katalysatorforschung wie auch in der Synthesechemie entwickelt.

Für die Nachahmung der effizienten kooperativen Katalyse für ausgewählte natürliche Transformationen haben seit kurzem homo- und heterometallische Koordinationspolymere und Polymer-fixierte Katalysatoren Interesse gefunden.^[5] Der Einbau mehrerer Metallzentren in ein Polymer ist problematisch und daher nur selten demonstriert worden.^[5d,6] Noch seltener sind Polymere, die mit zwei unterschiedlichen

Metallzentren an genau festgelegten Positionen mit einer exakt festgelegten Sequenz metalliert wurden. Dies ist eine Folge der häufig angewendeten „Post-Synthese“-Strategie, bei der die Metallzentren im Anschluss an die Bildung des Polymers eingebaut werden.

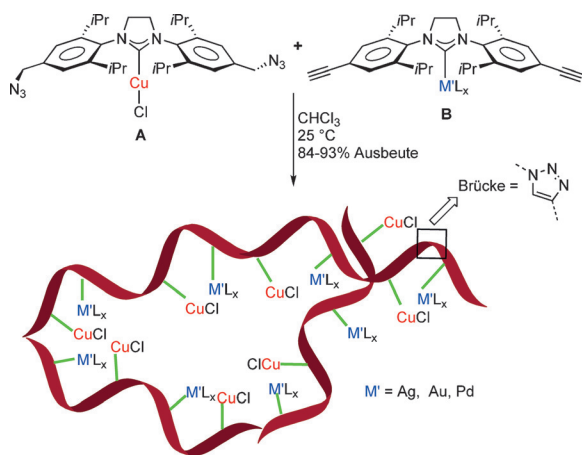
Komplexe N-heterocyclischer Carbene (NHCs) haben während der letzten beiden Dekaden beachtliche Aufmerksamkeit erregt, da sie meist stabil sind und zahlreiche Anwendungen in der homogenen Katalyse gefunden haben.^[7] Wir interessieren uns für die Immobilisierung von NHC-Metall-Komplexen, um so zu neuen Reaktionszentren für katalytische Umwandlungen zu gelangen und zugleich die Rückgewinnung des Katalysators zu erleichtern.^[8]

Als Weiterentwicklung dieser Chemie planten wir die Herstellung von Polymeren, die NHC-M- und NHC-M'-Einheiten in alternierender Sequenz und mit konstantem Abstand zueinander am Polymergerüst enthalten. Derartige Verbindungen können sehr nützlich sein, da sie als bifunktionale Heterodimetallkatalysatoren fungieren und problemlos aus der Reaktionsmischung isoliert werden können. Die strikt alternierende Metallierung von Polymeren mit zwei unterschiedlichen Metallen wurde bisher noch nicht beschrieben. Für die Synthese derartiger Polymere haben wir eine neue Synthesemethode auf Grundlage der Bottom-up-Strategie^[9] entwickelt. Diese umfasst die Synthese von Azido- und Ethinyl-funktionalisierten NHC-Metall-Komplexen **A** und **B** als sekundäre Baueinheiten (SBUs), die nachfolgend durch eine Klick-Reaktion zum Polymer umgesetzt werden.^[10] Diese Strategie garantiert die gewünschte alternierende Metallierung des Polymers mit einem konstantem Abstand zwischen den Metallzentren (Schema 1). Während die Klick-Polymerisation verschiedener organischer Alkine und Azide gut etabliert ist,^[10] wurde diese Reaktion bisher noch nicht für die Synthese von Metallkomplex-funktionalisierten Polymeren eingesetzt.

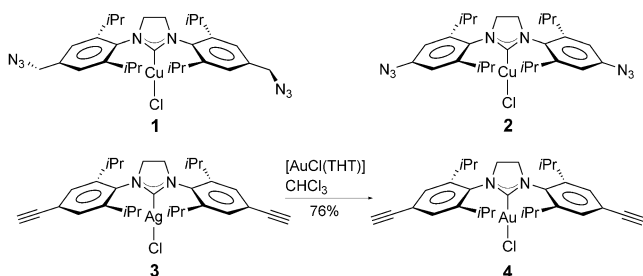
Vier einkernige NHC-Metall-Bausteine **1–4** (SBUs; Schema 2) wurden für die Synthese der polymeren Katalysatoren eingesetzt. Dazu gehören NHC-Kupfer(I)-Komplexe mit *p*-Azidophenyl-Substituenten (**1** und **2**) sowie ein NHC-Silber(I)- (**3**) und ein NHC-Gold(I)-Komplex (**4**) mit *p*-Ethinylphenyl-Substituenten. Die Komplexe **1** und **2** wurden durch Reaktion von CuCl mit den geeigneten Imidazoliumsalzen in Gegenwart von einem Äquivalent NaOCH₃ in Methanol erhalten (siehe die Hintergrundinformationen, Schema S1).^[11a,d,e] In diesen Komplexen sind die Azidogruppen entweder direkt (**2**) oder über eine Methylenbrücke (**1**) am aromatischen Ring fixiert. Der NHC-Gold(I)-Komplex **4** wurde durch Transmetallierung des NHC-Liganden vom Komplex **3**^[11b] auf [AuCl(THT)] erhalten (THT = Tetrahy-

[*] Dr. W. Wang, L. Zhao, H. Lv, G. Zhang, Prof. C. Xia, Prof. F. Li
State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation,
Chinese Academy of Sciences
Lanzhou 730000 (P.R. China)
E-Mail: fuweili@licp.cas.cn
Prof. F. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600999> zu finden.



Scheme 1. Klick-Reaktion zur Synthese von polymeren Katalysatoren mit alternierend angeordneten NHC-Metall-Komplexen.



Scheme 2. Komplexe **1** und **2** mit Azidophenyl-Substituenten und NHC-Silber(I)- (**3**) und NHC-Gold(I)-Komplexe (**4**) mit Ethinylphenyl-Substituenten.

drothiophen; siehe die Hintergrundinformationen, Schema S2).^[11c] Man beachte, dass NHC-Pd^{II}-Komplexe nicht durch Transmetallierung des NHC-Liganden von **3** auf Allylpalladium(II)-chlorid erhalten werden können, da bei dieser Reaktion Pd^{II} durch die terminalen Ethinylgruppen reduziert wird.

Die Bildung der Komplexe **1–4** wurde durch NMR-Spektroskopie mit Signalen für die C_{NHC}-Kohlenstoffatome im erwarteten Bereich von $\delta = 203.5$ ppm (Cu-C_{NHC} für **2**),^[11a] $\delta = 206.7$ ppm (Ag-C_{NHC})^[11b] und $\delta = 196.3$ ppm (Au-C_{NHC})^[11c] sowie durch Einkristall-Röntgenbeugung mit Kristallen von **1** und **2** (Abbildung 1; siehe die Hintergrundinformationen) bestätigt.^[12] Vergleichbare metrische Parameter für **1** und **2** fallen in den Bereich, der bereits früher für ähnliche NHC-Kupfer(I)-Komplexe beschrieben wurde.^[11a]

Mit den *p*-Azidophenyl-substituierten NHC-Cu^I-SBUs (**1** und **2**) sowie den *p*-Ethinylphenyl-substituierten NHC-Ag^I (**3**) und NHC-Au^I-SBUs (**4**) wurde die Synthese von

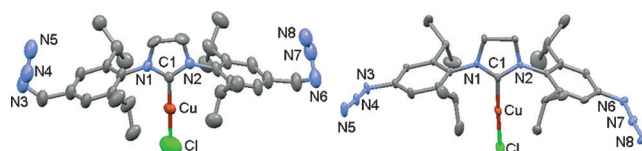
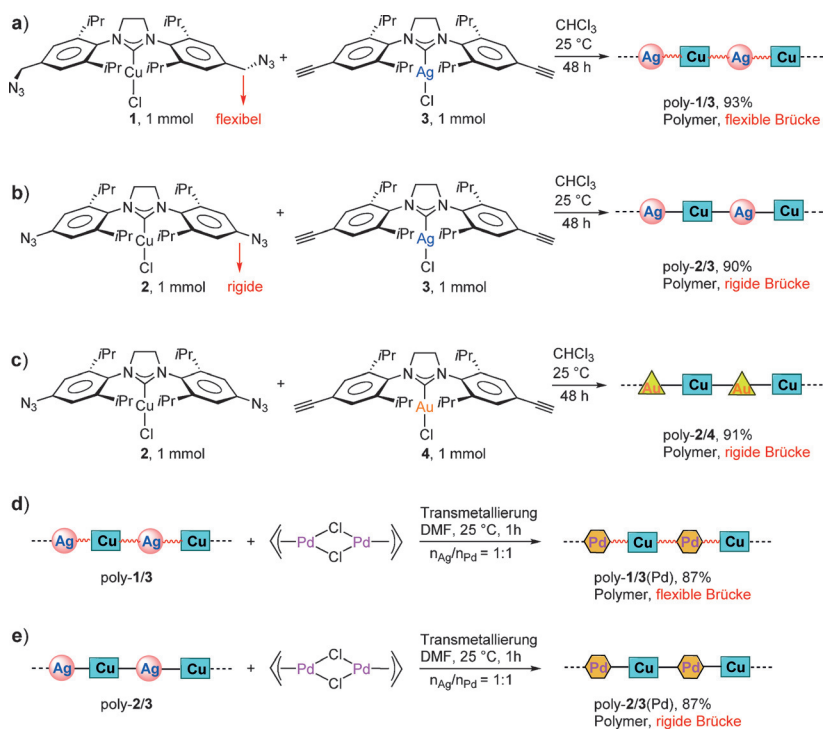


Abbildung 1. Molekülstrukturen der Komplexe **1** (links) und **2** (rechts), Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet).

Polymere mit alternierenden Metallzentren am Rückgrat untersucht. Die Reaktion äquimolarer Mengen von **1** mit **3**, **2** mit **3** oder **2** mit **4** ergab die Polymere poly-**1/3**, poly-**2/3** und poly-**2/4** in einer Klick-Reaktion in Ausbeuten von 90–93 % (Schema 3). Die Polymerisation verläuft bei Raumtemperatur ohne weiteren Katalysatorzusatz aufgrund der katalytischen Aktivität der Kupfer(I)-haltigen SBUs **1** und **2**.^[10] Eine Pd^{II}-haltige SBU ähnlich zu **3** konnte nicht durch Transmetallierung präpariert werden, da hierbei Pd^{II} durch die terminalen Ethinylgruppen reduziert wurde. Nach dem Einbau von **3** in die Polymere poly-**1/3** oder poly-**2/3** war Transmetallierung mit Allylpalladium(II)-chlorid^[13] dagegen problemlos möglich und führte zu den Polymeren poly-**1/3**(Pd) und poly-**2/3**(Pd) in guter Ausbeute von 87 % (Schema 3, siehe die Hintergrundinformationen).

Wegen ihrer linearen Strukturen sind die Heterodimetallpolymere gut löslich in DMF. Ihre Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie zeigte die typischen Signale für das Polymer-Rückgrat ($\delta \approx 9.1$ – 9.7 ppm, C-H Triazol) und, in ausgewählten Fällen, die C_{NHC}-Signale (δ (C_{NHC}) = 201.8 ppm für poly-**1/3**, nur ein Signal wurde detektiert; δ (C_{NHC}) = 197.9



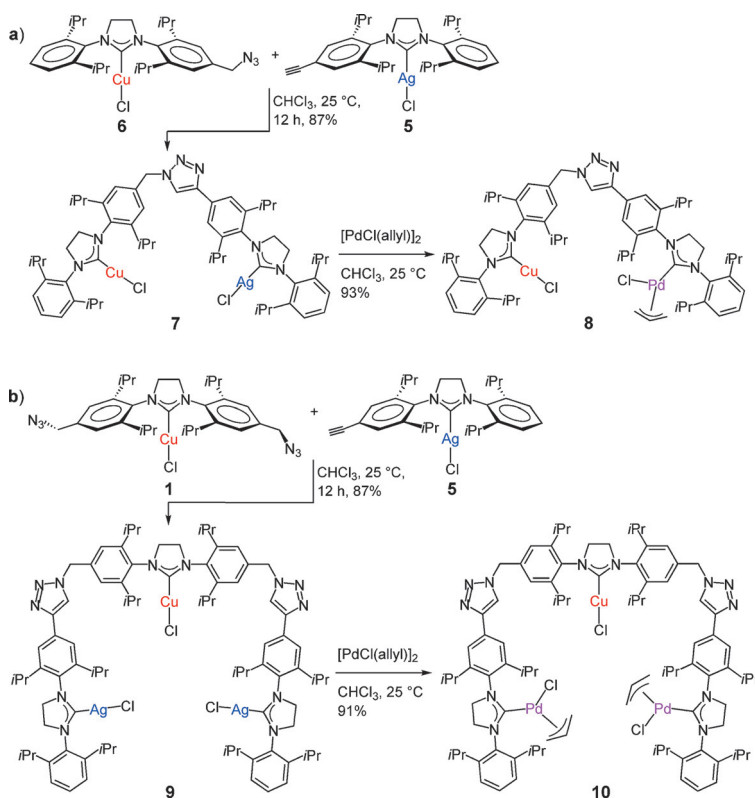
Scheme 3. Synthese metallierter Polymere mit alternierenden Metallzentren durch a–c) Klick-Polymerisation von SBUs und d, e) Transmetallierung.

und 194.7 ppm für poly-2/4). Die Probleme beim Auffinden der C_{NHC} -Signale sind wahrscheinlich auf die polymere Natur der Verbindungen zurückzuführen; ähnliche Probleme wurden bereits für weitere NHC-Komplexe der Münzmetalle beschrieben.^[11] Weiterhin bestätigten Elementaranalysen und die AAS-Spektrometrie (Bestimmung des Metallgehaltes) die Bildung der Polymere. Gelpermeations-Chromatographie (GPC) ermöglichte die Bestimmung der Molekulargewichte der Polymere (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S1 und Tabelle S1). Die Klick-Polymerisation ergab Heterodimetallpolymere mit hohen Molekulargewichten (MWs) im Bereich von 20 bis 30 kDa und einer recht engen MW-Verteilung. Die hohen MWs und niedrigen Polydispersitätsindizes sind interessant, da die Polymere wahrscheinlich in einem schrittweisen Polymerisationsprozess gebildet werden. Man beachte, dass die Polymere poly-1/3 und poly-1/3(Pd) eine flexible Methylen-Triazol-Brücke zwischen den NHC-Metall-Bausteinen aufweisen, während die anderen Polymere eine rigide Brücke enthalten.

Bekannte NHC-Metall-haltige Polymere wurden durch Koordination rigider Benzobiscarbene an ausgewählte Metalle oder durch Metallierung polymerer Polyazoliums Salze erhalten.^[14] Da diese Methoden keine Kontrolle über den Typ oder die Position des Metalls im Polymer ermöglichen, sind sie der hier beschriebenen Klick-Polymerisation von SBUs unterlegen.

Um die generelle Anwendbarkeit der Klick-Kupplung von SBUs zu illustrieren, haben wir die NHC-Komplexe 5 und 6, die jeweils nur einen reaktiven N-Substituenten (Azid oder Ethinyl) am NHC tragen, ausgehend von den einfach funktionalisierten Imidazoliumsalzen hergestellt (Schema 4). Sie wurden vollständig durch NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung charakterisiert (Abbildung 2; siehe die Hintergrundinformationen).^[12] Die Bausteine 5 und 6 wurden für die Synthese des zweikernigen Heterodimetallkomplexes 7 durch eine Klick-Reaktion eingesetzt (Schema 4a). Die nachfolgende Transmetallierung von 7 mit $[PdCl(allyl)]_2$ führte zum Cu/Pd-Heterodimetallkomplex 8.

Die Reaktion des zweifach *p*-Azidophenyl-funktionalisierten Kupferkomplexes 1 mit dem einfach *p*-Ethinylphenyl-funktionalisierten Komplex 5 ergab den dreikernigen Ag/Cu/Ag-Komplex 9, der mit $[PdCl(allyl)]_2$ in einer Transmetallierung zum dreikernigen Pd/Cu/Pd-Komplex 10 reagiert



Schema 4. Synthesen heterozweikerniger und -dreikerniger Komplexe.

(Schema 4b). Die Heterodimetallkomplexe 7–10 wurden durch NMR-Spektroskopie und ESI-HR-MS charakterisiert (siehe die Hintergrundinformationen). Die Heterodimetallkomplexe sind Fragmente der Polymere poly-1/3 und poly-1/3(Pd) mit flexiblen Brückengruppen (Schema 3). Ihre Synthese demonstriert die generelle Anwendbarkeit der SBU/Klick-Reaktion, und darüber hinaus stellen sie weitere Heterodimetallkatalysatoren für nachfolgende Untersuchungen dar.

Die katalytische Alkinylierung von Trifluormethylketonen zu fluorierten Propargylalkoholen ist eine wichtige Reaktion in der organischen Synthese, der Pharmazie und der Organofluorchemie.^[15] Kupferkomplexe katalysieren diese Reaktion durch die Bildung von Cu-Alkin-Intermediaten.^[15a,16] Wir nahmen an, dass Lewis-Säuren wie NHC-Silber(I)-Komplexe die katalytische Alkinylierung durch Aktivierung der Carbonylgruppe des Trifluormethylketons unterstützen. Für eine kooperative Cu/Ag-Katalyse müssen sich die Kupfer- und Silberzentren in räumlicher Nähe befinden, um die gleichzeitige Aktivierung von Alkin und Trifluormethylketon zu ermöglichen. Diese Situation findet sich im flexibel verbrückten Komplex 7 und den Polymeren poly-1/3 und poly-2/3. Wir haben die Aktivität dieser Verbindungen in der katalytischen Alkinylierung von 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanon mit Phenylacetylen untersucht.

Komplex 7 ist ein Fragment von poly-1/3 (Schema 3) mit flexibler Methylen-Triazol-Brücke. Er ist gut löslich in THF und DMF und wurde daher zuerst als Katalysator für die homogene katalytische Alkinylierung von 2,2,2-Trifluor-1-

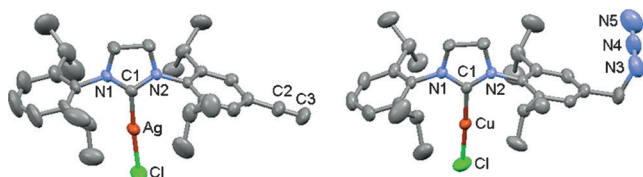
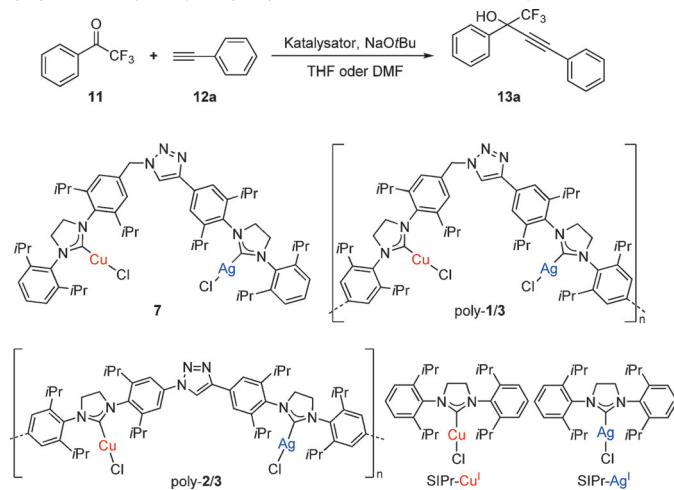


Abbildung 2. Molekülstrukturen der Komplexe 5 (links) und 6 (rechts, Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet).

Tabelle 1: Katalytische Alkinylierung von 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanon (**11**) mit Phenylacetylen (**12a**) mit unterschiedlichen Katalysatoren.^[a]

Nr.	Kat.	Beladung [Mol-%]	Ausb. [%] ^[c]	TON
1	7	1.0	97	97
2	7	0.5	96	192
3	7	0.3	62	207
4	7 ^[b]	0.3	55	183
5	poly- 1/3 ^[b]	0.5	95	190
6	poly- 1/3 ^[b]	0.3	61	203
7	poly- 2/3 ^[b]	0.5	67	134
8	SIPr-Cu ^I	0.5	18	36
9	SIPr-Cu ^I ^[b]	0.5	10	20
10	SIPr-Ag ^I	0.5	21	42
11	SIPr-Ag ^I ^[b]	0.5	17	34
12	SIPr-Cu ^I + SIPr-Ag ^I	0.5 + 0.5	65	65
13	SIPr-Cu ^I + SIPr-Ag ^I ^[b]	0.5 + 0.5	39	39

[a] Reaktionsbedingungen: Phenylacetylen (2.0 mmol), 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanon (1.0 mmol), NaOtBu (2 Mol-%), 1 mL THF, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 16$ h. [b] 1 mL DMF anstelle von 1 mL THF. [c] Bestimmt durch GC-Analyse mit Tridecan als internem Standard.

phenylethanon (**11**) mit Phenylacetylen (**12a**) eingesetzt. Wie Tabelle 1 zeigt, führt der Einsatz von 1.0 Mol-% oder 0.5 Mol-% **7** in THF innerhalb von 16 h in fast quantitativer Ausbeute zum fluorierten Propargylalkohol **13a** (Wechselzahlen (TONs) von 97 bzw. 192). Herabsetzen der Katalysatormenge auf 0.3 Mol-% verringert die Ausbeute auf 62% in THF, und ein noch niedrigere Ausbeute wird in DMF beobachtet (Tabelle 1, Nr. 1–4).

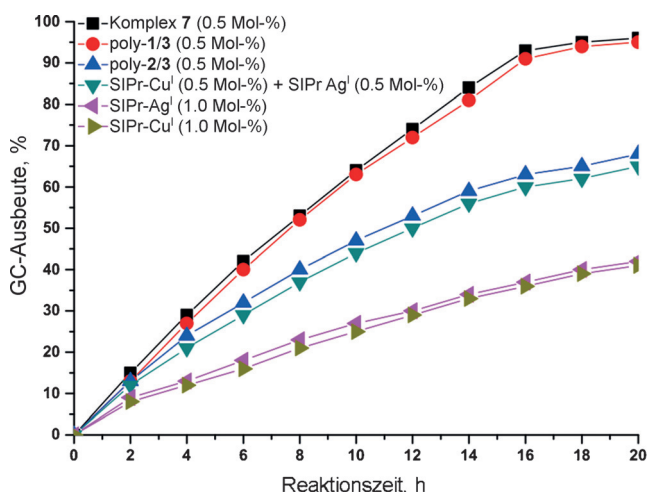
Die Polymere poly-**1/3** und poly-**2/3** sind gut löslich in DMF und wurden daher in diesem Lösungsmittel als Katalysatoren für die Alkinylierung von 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanon eingesetzt. Das Polymer poly-**1/3** ist ein aktiver Katalysator. Beim Einsatz von 0.5 Mol-% (bestimmt durch Berechnung der Gewichtsprozentwerte von Kupfer im Polymer, hier 5.41 %) wurde **13a** in 95% Ausbeute erhalten (TON = 190). Verringerung der Katalysatormenge auf 0.3 Mol-% ergab **13a** in 61% Ausbeute (TON = 203; Tabelle 1, Nr. 5 und 6). In THF entstehen nur Spuren von **13a** wegen der schlechten Löslichkeit von poly-**1/3** in diesem Lösungsmittel,

was die homogene Natur der katalytischen Reaktion bestätigt.

Die beiden aktivsten Katalysatoren, **7** und poly-**1/3**, enthalten eine flexible Brücke zwischen den NHC-Metall-Einheiten, was die räumliche Annäherung zweier benachbarter Kupfer- und Silberzentren und damit kooperative Wechselwirkungen ermöglicht. Im Unterschied dazu enthält poly-**2/3** eine rigide Triazolbrücke. Die katalytische Aktivität dieses Polymers in der Testreaktion war geringer als die von poly-**1/3** unter sonst identischen Bedingungen (Tabelle 1, Nr. 7). Offensichtlich bewirkt die flexible Methylen-Triazol-Brücke optimale katalytische Eigenschaften. Dies lässt auf eine Synergie zwischen den Metallzentren in poly-**1/3** schließen, die in poly-**2/3** wegen dessen geometrischer Situation fehlt.

Weiterhin haben wir die katalytische Aktivität der einkernigen Komplexe SIPr-Cu^I, SIPr-Ag^I sowie von 1:1-Mischungen dieser Komplexe untersucht (Tabelle 1, Nr. 8–13). In allen Fällen wurde in THF oder DMF eine niedrigere katalytische Aktivität gefunden als für **7** oder poly-**1/3**.

Abbildung 3 zeigt die zeitabhängigen GC-Ausbeuten für die sechs getesteten Katalysatoren. Man erkennt signifikante

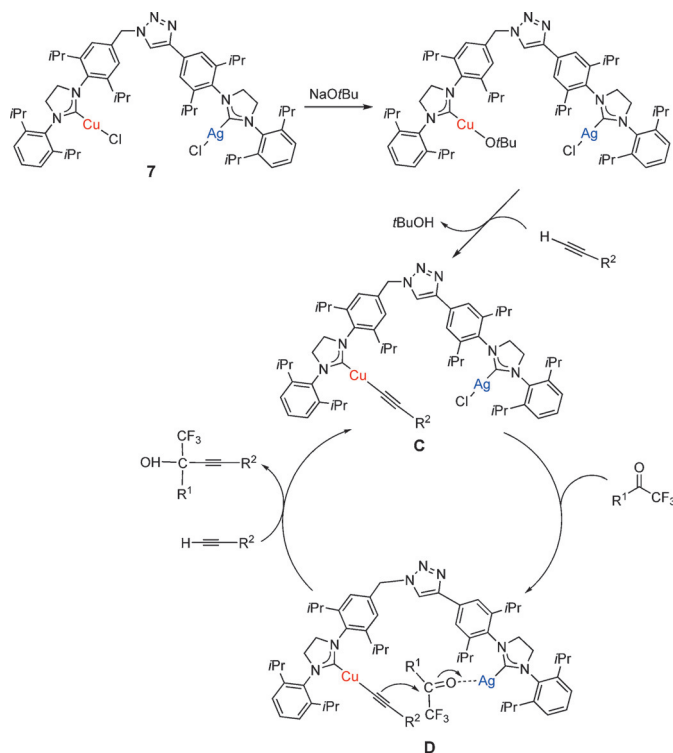
**Abbildung 3.** Reaktionsprofile für die Alkinylierung von 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanon mit Phenylacetylen mit verschiedenen Katalysatoren.

Differenzen in der katalytischen Aktivität. Die niedrigsten Ausbeuten wurden für die einkernigen Katalysatoren SIPr-Cu^I und SIPr-Ag^I beobachtet. Mischungen (1:1) von SIPr-Cu^I und SIPr-Ag^I zeigen eine katalytische Aktivität, die der des rigide verbrückten Polymers poly-**2/3** entspricht. Die höchste katalytische Aktivität wurde für Komplex **7** und Metallpolymer poly-**1/3** mit flexibler Brückengruppe gefunden. Diese Beobachtung lässt erneut auf kooperative Effekte in den flexibel verbrückten Katalysatoren schließen, in denen sich die NHC-Cu- und NHC-Ag-Zentren annähern können. Nach unserem Wissen sind **7** und poly-**1/3** die aktivsten bisher beschriebenen Katalysatoren für die Alkinylierung von Trifluormethylketonen.

Außer der obigen Modellreaktion haben wir auch Reaktionen mit weiteren Substraten untersucht. Terminale Alkine mit elektronenreichen oder -armen Substituenten wie auch

Alkylalkine reagieren in der Gegenwart von **7** oder poly-**1/3** in guten Ausbeuten zu den fluorierten Propargylalkoholen. Für alle Substrate wurde ebenfalls eine Mischung von SiPr-Cu^I und SiPr-Ag^I untersucht. Dabei waren die Ausbeuten allerdings signifikant niedriger als für die Heterodimetallkatalysatoren **7** oder poly-**1/3**. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung S3 der Hintergrundinformationen zusammengefasst. Diese Ergebnisse deuten ebenfalls auf eine katalytische Kooperativität zwischen den NHC-Cu- und NHC-Ag-Einheiten in **7** und poly-**1/3** hin.

Basierend aus unseren Beobachtungen und in Übereinstimmung mit Literaturberichten^[15,16] schlagen wir den Reaktionsmechanismus in Schema 5 für die kooperative katalytische Alkinylierung von Trifluormethylketonen mit dem Dimetallkomplex **7**.



Schema 5. Vorschlag für den Mechanismus der kooperativen katalytischen Alkinylierung von Trifluormethylketonen mit dem Dimetallkomplex **7**.

lytische Alkinylierung von Trifluormethylketonen vor. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass NHC-Cu^I-Zentren in der Gegenwart einer Base terminale Alkine unter Bildung des Kupfer-Acetylid-Intermediates **C** aktivieren. Das benachbarte NHC-Ag^I-Zentrum kann als Lewis-Säure fungieren und mit der Carbonylgruppe des Trifluormethylketons unter Bildung von **D** in Wechselwirkung treten. Die doppelte Aktivierung von zwei Substratmolekülen in räumlicher Nähe zueinander erleichtert nachfolgend die nukleophile Addition des Acetylids an die Carbonylgruppe. Nach der Bildung der neuen C-C-Bindung wird der Katalysator durch eine Metathesereaktion mit Acetylen zurückgebildet.

Mit dem Einsatz der Klick-Chemie haben wir eine neue, effiziente Route für die Synthese molekularer Heterodimetallkomplexe **7–10** oder sequenziell metallierter Heterodi-

metallpolymere poly-**1/3**–poly-**2/3**(Pd) entwickelt. Die neuen Verbindungen wurden durch die Reaktion Aufgaben-spezifischer einkerniger Metallkomplexe (sekundäre Baueinheiten, SBUs) erhalten, die NHCs mit *p*-Azidophenyl- oder *p*-Ethinylphenyl-Substituenten tragen. Ist eine der SBUs ein Kupferkomplex, erfordert die Synthese der molekularen oder polymeren Verbindungen keine weiteren Zusätze, da der NHC-Kupfer-Komplex die Klick-Reaktion katalysiert. Wasserfreies Arbeiten sowie eine Inertgasatmosphäre sind ebenfalls nicht nötig, und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist problemlos. Die molekularen und polymeren Heterodimetallverbindungen wurden bezüglich ihrer katalytischen Aktivität in der Alkinylierung von Trifluormethylketonen zu fluorierten Propargylalkoholen untersucht. Dabei zeigte das Polymer poly-**1/3** mit alternierenden NHC-Kupfer- und NHC-Silber-Bausteinen und einer flexiblen Methylen-Triazol-Brücke die höchste katalytische Aktivität. Kontrollexperimente mit einem sehr ähnlichen Polymer, das aber eine rigide Brücke zwischen den NHC-Kupfer- und NHC-Silber-Bausteinen aufweist (poly-**2/3**), oder mit 1:1-Mischungen einkerniger NHC-Cu^I- und NHC-Ag^I-Komplexe führten zu niedrigeren Ausbeuten an Propargylalkoholen. Die Verknüpfung von zwei NHC-Metall-Komplexfragmenten mit einer flexiblen Brücke in der Art, dass die Metallzentren sich annähern können, scheint vorteilhaft für die katalytische Reaktion zu sein. Ähnliche Beobachtungen wurden mit dem flexibel Methylen-Triazol-verbrückten NHC-Cu^I/NHC-Ag^I-Komplex **7** und Mischungen einkerniger NHC-Cu^I- und NHC-Ag^I-Komplexe gemacht. Erneut erwies sich die flexible Brücke zwischen den beiden NHC-Metall-Zentren als vorteilhaft für die katalytische Aktivität. Ausgehend von diesen Beobachtungen schlagen wir einen Reaktionsmechanismus auf der Basis einer kooperativen Aktivierung für die Alkinylierung von Trifluormethylketonen vor. Gegenwärtig untersuchen wir die Synthese weiterer molekularer und polymerer Heterodimetallverbindungen durch Klick-Reaktion mit geeigneten SBUs.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Chinese Academy of Sciences und der National Natural Science Foundation of China (Projekte 21373246, 21403258 und 21522309) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858 und IRTG 2027) gefördert.

Stichwörter: Bifunktionale Katalysatoren · Klick-Chemie · Katalysatordesign · Kooperative Katalyse · N-heterocyclische Carbene

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7665–7670
Angew. Chem. **2016**, 128, 7795–7800

- [1] N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2024–2055; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2158–2191.
- [2] a) A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 633–658; b) J. M. Lee, Y. Na, H. Han, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 302–312; c) J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**,

- 5, 1723–1732; d) P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28–126.
- [3] a) M. M. Ahire, S. B. Mhaske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7038–7042; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7158–7162; b) Y. Gu, X. Leng, Q. Shen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5405; c) K. Semba, Y. Nakao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7567–7570; d) Y. Senda, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4060–4064; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4132–4136; e) J. Xu, X. Chen, M. Wang, P. Zheng, B.-A. Song, Y. R. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5161–5165; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5250–5254; f) A. Zanardi, R. Corberán, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 3570–3576; g) A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13109–13115; h) S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 3553.
- [4] a) C. Maeda, T. Taniguchi, K. Ogawa, T. Ema, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 134–138; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 136–140; b) J. Erb, D. H. Paull, T. Dudding, L. Belding, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7536–7546; c) L. Xu, C.-g. Li, K. Zhang, P. Wu, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2959–2968; d) S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367–14369; e) Z. Zhang, Z. Wang, R. Zhang, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6746–6750; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6898–6902; f) A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14531–14537; g) Y.-Q. Fang, P. M. Tadross, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17966–17968; h) S. Liu, A. Motta, A. R. Mouat, M. Delferro, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10460–10469.
- [5] a) J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931–6943; b) Z. Wang, G. Chen, K. Ding, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 322–359; c) I. Bratko, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10664–10681; d) W.-J. Yoo, H. Miyamura, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3095–3103.
- [6] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1749–1754.
- [7] a) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 226–237; b) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; c) S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8747–8774; d) S. J. Hock, L.-A. Schaper, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5073–5089; e) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870; f) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; g) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [8] a) W. Wang, A. Zheng, P. Zhao, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 321–327; b) W. Wang, J. Wu, C. Xia, F. Li, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3440–3445; c) W. Wang, G. Zhang, R. Lang, C. Xia, F. Li, *Green Chem.* **2013**, *15*, 635–640; d) G. Zhang, R. Lang, W. Wang, H. Lv, L. Zhao, C. Xia, F. Li, *Adv. Synth. Catal. Adv. Syn. Catal.* **2015**, *357*, 917–922.
- [9] a) R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763–774; b) P. Kaur, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 819–835.
- [10] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; b) R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nyström, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620–5686; c) A. Qin, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2522–2544.
- [11] a) S. Díez-González, E. D. Stevens, N. M. Scott, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158–168; b) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301–6309; c) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411–2418; d) ein Aufsatz über Münzmetall-NHC-Komplexe: J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, M. Bhattacharyya, W. S. Wang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598; e) C. Gibard, D. Avignant, F. Cisnetti, A. Gautier, *Organometallics* **2012**, *31*, 7902–7908.
- [12] CCDC 1043650 (**1**), 1043651 (**2**-CH₂Cl₂), 1043653 (**5**) und 1043652 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [13] D. Krishnan, M. Wu, M. Chiang, Y. Li, P.-H. Leung, S. A. Pul-larkat, *Organometallics* **2013**, *32*, 2389–2397.
- [14] a) A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.* **2006**, 4073–4077; b) A. B. Powell, C. W. Bielawski, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18232–18233; c) A. B. Powell, Y. Suzuki, M. Ueda, C. W. Bielawski, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5218–5220.
- [15] a) R. Motoki, M. Kanai, M. Shibasaki, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2997–3000; b) G.-J. Deng, C.-J. Li, *Synlett* **2008**, 1571–1573; c) G.-W. Zhang, W. Meng, H. Ma, J. Nie, W.-Q. Zhang, J.-A. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3538–3542; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3600–3604; d) C. A. Correia, D. T. McQuade, P. H. Seeberger, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3517–3521.
- [16] D. Yu, Y. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20184–20189.

Eingegangen am 28. Januar 2016

Online veröffentlicht am 11. März 2016