

1. Einleitung

1.1. Redox-aktive Liganden

1.1.1. Redox-aktive Liganden in der Natur

In der Natur sind Enzyme als Biokatalysatoren dafür verantwortlich, chemische Reaktionen durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie zu beschleunigen und dadurch erst möglich zu machen.^[1] Anspruchsvolle katalytische Transformationen werden auf diese Weise in einzelne Elementarschritte unterteilt, die jeweils nahe am thermodynamischen Potential dieser Reaktionen ablaufen. Durch die gezielte Aktivierung enzymatisch aktiver Zentren kontrolliert die Natur so durch kooperative Effekte eine Vielzahl lebensnotwendiger Reaktionen. Externe Stimuli oder Rückkopplungseffekte koordinieren diese Abläufe. Beispielsweise nutzt die Natur redox-aktive Einheiten, die entweder als Ligand gebunden oder sich in der zweiten Koordinationssphäre eines katalytisch aktiven Zentrums befinden, für Mehrelektronentransformationen.^[2,3] So ermöglicht der Ligand Tyrosin in dem in Abbildung 1.1 dargestellten Kupferkomplex **A1** der Galactoseoxidase die Zweielektronenoxidation von Alkoholen zu Aldehyden, obwohl am Metallzentrum nur ein Einelektronenprozess abläuft.^[4] Ein weiteres Beispiel bilden Cytochrom P450 Enzyme (**A2**), die deaktivierte C–H-Bindungen zu oxidieren vermögen. Hier wird das aktive Zentrum unter anderem über den redox-aktiven Porphyrinliganden gesteuert, der ein Oxidationsäquivalent aufnehmen kann.^[5]

Im Gegensatz zu diesen flexiblen Enzymen der Natur bilden Katalysatoren aus der Chemie meist „starre“ Systeme, d.h. sie zeigen nur die anfangs gewählten Eigenschaften. Um auf spezielle Anforderungen in den Katalysen zu reagieren, muss das Katalysatorsystem also neu aufgebaut werden, was einen großen synthetischen Aufwand bedeutet. Inspiriert von der Natur hat die Organometallchemie daher ihr

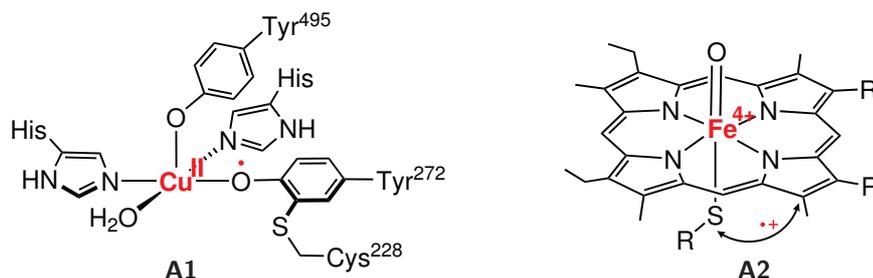


Abbildung 1.1. Ausgewählte katalytisch aktive Gruppen der Enzyme Galactoseoxidase **A1**^[4] und Cytochrom P450^[5] **A2**.

Interesse in den letzten Jahren auf „intelligente“ Katalysatoren gelegt, deren Aktivität je nach Anforderung der Prozesse durch externe Stimuli angepasst werden kann.^[3,4,6,7]

Dabei unterscheidet man zwischen einer Vielzahl solcher Auslöser wie Licht, pH-Wert-Änderung, Koordinationsprozesse, mechanische Kräfte, Änderung der Reaktionsbedingungen und Redox-Prozesse. Bisher sind schon einige Fortschritte im Hinblick auf Stimuli-kontrollierbare Reaktionsraten, Stereochemie und Chemo-selektivitäten verzeichnet worden. Dennoch befindet sich dieses Forschungsgebiet noch immer in den Anfängen und es besteht großes Interesse an der Entwicklung neuer schaltbarer Katalysatoren, wie beispielsweise solcher mit redox-aktiven Liganden.^[8,9]

1.1.2. Redox-aktive Liganden in der (chemischen) Katalyse

Redox-aktive Katalysatoren können auf unterschiedliche Weisen die Aktivitäten und Selektivitäten von katalytischen Transformationen beeinflussen. So fungieren sie in vielen Katalysen der 3d-Übergangsmetalle als Elektronenreservoirs,^[3] während sie in anderen Systemen zur Kontrolle über Löslichkeitseigenschaften des Katalysators^[10] sowie zur Steuerung der Lewis-Azidität der jeweils katalytisch aktiven Zentren herangezogen werden. Dabei laufen die Redoxprozesse entweder direkt am katalytisch beteiligten Metall^[11–13] ab oder werden von einem redox-aktiven organischen^[14] oder metallorganischen Ligandenrückgrat aus gesteuert. Dass auf diese ligandenzentrierten Redoxprozesse tatsächlich eine Änderung der elektronischen Struktur des Katalysezentrums folgt, ohne dabei die Geometrie desselben zu

verändern, wurde schon vielfach anhand von Messungen der Donoreigenschaften redox-aktiver Liganden vor und nach Oxidationsprozessen mit Hilfe des *Tolman Electronic Parameters* (TEP) gezeigt.^[15,16] Mitunter sind Änderungen des TEPs von bis zu 10 cm^{-1} verzeichnet worden.^[17]

Metalloliganden wie ferrocen- oder cobaltocenhaltige Liganden, die reversible Redoxprozesse eingehen können, sind für einen Einsatz in der redox-aktiven Homogenkatalyse besonders geeignet.^[4] In einer Pionierarbeit berichten Wrighton *et al.* über den in Abbildung 1.2 dargestellten Rhodiumkatalysator **B1** mit einer Cobaltoceneinheit im Ligandenrückgrat, der je nach Oxidationszustand des Kobaltatoms unterschiedliche katalytische Eigenschaften am Rhodiumatom aufweist.^[18] So beschleunigt **B1** im reduzierten Zustand Hydrierungen während in der oxidierten Form Hydrosilylierungsreaktionen erfolgreich katalysiert werden.

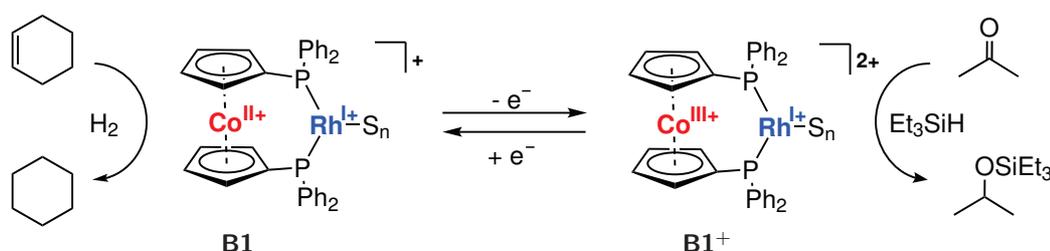


Abbildung 1.2. Wrightons Rh(I)-Katalysator **B1/B1⁺**, dessen katalytische Eigenschaften durch Oxidation des Cobaltocens gesteuert werden können.^[18]

Erste Fortschritte in redox-kontrollierten Ringöffnungspolymerisationen (ROP) erzielten einerseits Gibson und Long^[19] *et al.* sowie andererseits Diaconescu^[20,21] *et al.* mit den in Abbildung 1.3 dargestellten Katalysatoren **B2** und **B3**. Beide verfügen über eine redox-aktive Ferroceneinheit im Ligandenrückgrat, deren Oxidationszustand die katalytischen Eigenschaften der jeweiligen katalytisch aktiven Zentren beeinflusst. Für ein auf **B3** basierendes Katalysatorsystem mit leicht derivatisiertem Ligandenrückgrat und Titan als katalytisch aktivem Zentrum konnte sogar orthogonale Aktivität des Katalysators in der Polymerisation von L-Lactid oder ϵ -Caprolactam nachgewiesen werden. Optimierte orthogonale Eigenschaften beobachtete Diaconescu schließlich für den Zirkoniumkomplex **B4** in der ROP von L-Lactid und Cyclohexen. Dieses Konzept, das auch Byers *et al.* durch direkte Oxidation bzw. Reduktion des katalytisch aktiven Eisenzentrums in **B5** auf die

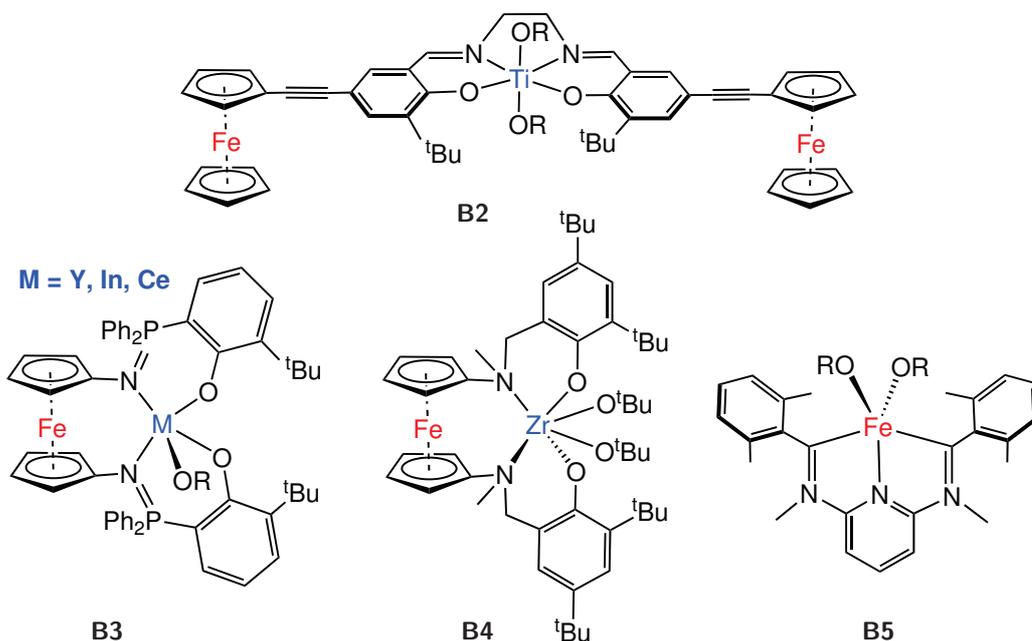


Abbildung 1.3. Redox-aktive Katalysatoren **B2** und **B3** in der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden, **B4** und **B5** zur Synthese von Zweiblock- bzw. Dreiblockcopolymeren.^[19–21]

redox-schaltbare Polymerisation anwenden konnte,^[13] macht die redox-schaltbare Katalyse zu einem unentbehrlichen Werkzeug für Blockcopolymerisationen. Bisher wurden neben der erfolgreichen Copolymerisationen von Zweiblockcopolymeren sogar schon solche von Dreiblockcopolymeren in Eintopfreaktionen mit Hilfe von redox-kontrollierten Katalysatoren erzielt.^[6,13]

Bielawski *et al.* erweiterten den Bereich der redox-schaltbaren Katalyse mit dem in Abbildung 1.4 dargestellten Rutheniumkatalysator^[22] **B6** eines monodentaten Ferrocenyl-NHC-Liganden (NHC = *N*-Heterocyclisches Carben). Die Vernetzung einer redox-schaltbaren Ferroceneinheit mit der in der Katalyse begehrten Verbindungsklasse der NHCs,^[24,25] ermöglicht Zugang zu einem breiten Spektrum an katalytischen Transformationen.^[24] Beispielsweise wurden durch Oxidation oder Reduktion der Ferrocenylgruppe in **B6** Ringschlussmetathesen erfolgreich kontrolliert.^[22]

Da die Änderung des Oxidationszustands der redox-aktiven Liganden meist eine Veränderung der Lewis-Azidität des katalytisch aktiven Zentrums induziert und die katalytische Effizienz von Goldkomplexen in vielen Anwendungen direkt von der Lewis-Azidität des Goldzentrums abhängt,^[15] sind Goldkatalysatoren redox-aktiver Metalloliganden prädestiniert für den Einsatz in der redox-schaltbaren Katalyse. Sarkar *et al.* beobachteten erst kürzlich herausragende katalytische Eigenschaften für den Goldkomplex **B8** eines ferrocenhaltigen mesoionischen Carbens in der Synthese von Furanen und Oxazolinen (Abbildung 1.4).^[15,23] Beachtlicherweise konnten sie erstmals eine „an/aus“-Aktivität in Folge des externen Redox-Auslösers für die homogene Goldkatalyse nachweisen. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Katalysatoren ist, dass lediglich die Oxidation als externer Stimulus ausreicht, um die Katalyse zu starten und ein Zusatz der ansonsten notwendigen Silber- oder Kupfersalz-Additive dafür nicht mehr notwendig ist.

Ein ähnliches Prinzip verfolgen auch Peris *et al.* mit dem Goldkomplex **B7** eines redox-aktiven Ferrocenyl-NHCs. Für **B7** konnten gesteigerte katalytische Aktivitäten bei der Aktivierung von Alkinen einerseits in Hydroaminierungen und andererseits in Cyclisierungen von Furanen in Folge der Oxidation gezeigt werden.^[16] Für letzteres erhielt Peris sogar eine redox-schaltbare „an/aus“-Kontrolle über die Reaktion.

Berichte über die Anwendungen von [n]Ferrocenophanliganden in der redox-schaltbaren Katalyse sind bisher rar, obwohl Bielawski *et al.* den in Abbildung 1.5 dargestellten Rutheniumkomplex **B10** eines redox-aktiven Diamino[3]ferrocenophans schon 2013 in der Olefinmetathesepolymerisation einsetzten.^[17] Erst kürzlich zeigten jedoch Breher *et al.*, dass das Konzept der [n]Ferrocenophane als redox-schaltbares Ligandengerüst für die redox-induzierte Katalyse geeignet ist.^[26,27] So

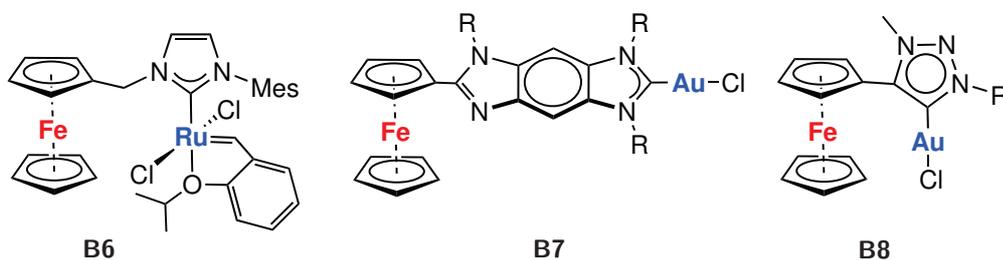


Abbildung 1.4. Redox-aktive Katalysatoren **B6**,^[22] **B7**^[16] und **B8**^[15,23] monodentater Carbenliganden.

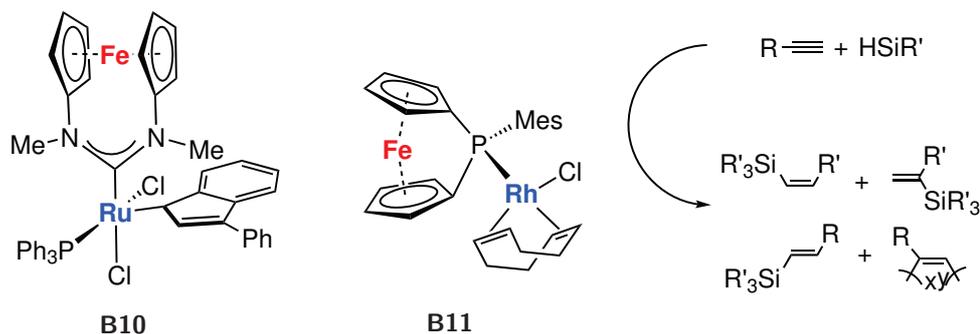


Abbildung 1.5. Redox-aktive Katalysatorkomplexe **B10**^[17] und **B11**^[26] von [n]Ferrocenophanen, sowie die Anwendung von **B11** in der Hydrosilylierung.

reagiert beispielsweise der Rhodiumkomplex **B11** des Phospha[1]ferrocenophans in der Hydrosilylierung von Alkinen und Silanen mit unterschiedlichen Aktivitäten sowie Selektivitäten auf Änderungen des Oxidationszustands des Eisenzentrums (Abbildung 1.5). In **B11** agiert das Phosphoratom als gewöhnlicher Phosphor-donorligand, dessen Donorstärke über die Ferrocenyleinheit durch Oxidation und Reduktion *in situ* gesteuert werden kann.

1.2. P-Donorliganden in der Katalyse

1.2.1. Phosphane

Phosphane gehören zu den meist untersuchten Liganden in der Koordinationschemie. Sie zeichnen sich als gute σ -Donoren aus, deren elektronische und sterische Eigenschaften flexibel einstellbar sind, was diese Ligandenklasse besonders interessant für den Einsatz in der Homogenkatalyse macht.^[28] Einen Meilenstein in diesem Bereich stellen zweifelsfrei die Arbeiten von Tolman *et al.* über die systematische Erfassung und Abschätzung der elektronischen und sterischen Effekte tertiärer Phosphane auf Übergangsmetallfragmente dar.^[29,30] Die A_1 -symmetrische Streckschwingung der Carbonylgruppe in $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Komplexen dient dabei als Sonde für die σ -Donor-/ π -Akzeptorstärke tertiärer Phosphane, die durch den *Tolman Electronic Parameter* ν (TEP) beschrieben werden. Einen Auftrieb in der Entwicklung neuer Ligandensysteme für die Katalyse wurde außerdem durch Gleichung 1.1

$$\text{für } \text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3 : \quad \nu = 2056,1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i \quad (1.1)$$

erhalten, mit der der TEP für noch unbekannte Phosphane abgeschätzt werden kann. Dabei sind die Summanden χ_i für eine Reihe an Substituenten X_i der Literatur zu entnehmen.^[29] Da die σ -Donor-/ π -Akzeptorstärke von Phosphanen oder NHCs ebenso mit den CO-Streckschwingungen anderer Übergangsmetallcarbonylkomplexe wie Chloroiridium- oder Chlororhodiumdicarbonylkomplexen korrelieren, ist es heutzutage üblich anstelle des TEPs die CO-Streckschwingungen dieser Komplexe zum Vergleich der Donoreigenschaften der jeweiligen Liganden heranzuziehen (*vide infra* Abschnitt 4.1).^[31–37]

Eine Einordnung der sterischen Effekte von tertiären Phosphanen auf Übergangsmetallfragmente erfolgt nach Chadwick A. Tolman über den Kegelwinkel Θ (Abbildung 1.6).^[30] Dieser wird als Öffnungswinkel des zylindrischen Kegels defi-

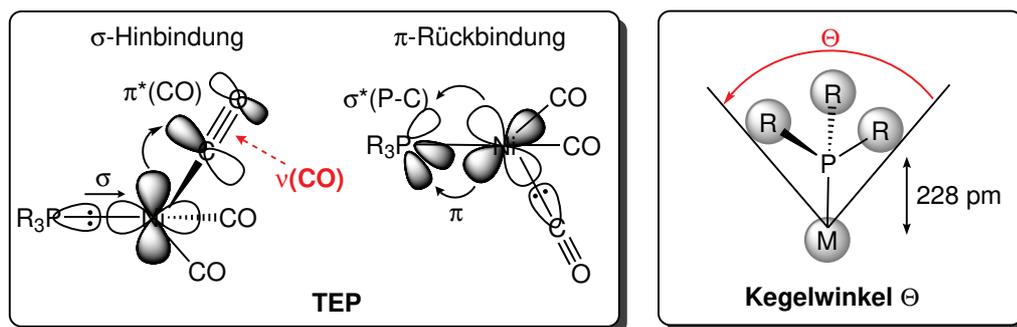


Abbildung 1.6. Links: Darstellung der Wechselwirkung zwischen Phosphanliganden und der $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Einheit, die eine Rolle bei der Bestimmung des TEPs spielt. Rechts: Darstellung des Kegelwinkels tertiärer Phosphane nach Tolman *et al.*^[30]

niert, der sich an die Van-der-Waals-Radien der P -gebundenen Reste anschmiegt und dessen Ursprung in einem Abstand von 228 pm zum Phosphoratom liegt. Das Konzept des Kegelwinkels wurde zur Beschreibung der Sterik von Phosphanen mit drei identischen Substituenten entwickelt und ist daher nur bedingt auf komplexere Ligandensysteme wie bidentate Phosphane, Biaryldialkylphosphane oder NHCs anzuwenden. Deshalb wurde für letztere das Konzept des prozentualen verdeckten Volumens ($\%V_{\text{bur}}$) entwickelt (*vide infra* Abschnitt 6.1).^[38–41] das die sterischen Eigenschaften dieser Liganden mit dem Volumen einer Kugel um das Zentralme-

tall korreliert, das von der Van-der-Waals-Wolke des jeweiligen Liganden verdeckt wird. Die Möglichkeit, die elektronischen und sterischen Einflüsse von Phosphanen mit dem TEP und Θ und damit die Wirksamkeit unterschiedlicher Katalysatoren in der Homogenkatalyse abzuschätzen, ebnete den Weg neue, effektive Katalysatoren zu entwickeln und hat dieses Forschungsgebiet enorm vorangetrieben.^[42]

Einer der bekanntesten Katalysatorkomplexe mit Phosphanligand stellt sicherlich der Wilkinson Katalysator $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ dar,^[43,44] welcher in der homogenen Hydrierung eingesetzt wird. Seine Entdeckung war wegweisend für die Entwicklungen der Homogenkatalyse, da dieser erstmals vergleichbare Reaktionsraten wie beispielsweise das heterogene Raney Nickel in Hydrierungen zeigt.^[43,45] Aufgrund seiner Achiralität wirkt der Wilkinson Katalysator allerdings nicht enantioselektiv, was das Interesse der chemischen Forschung auf die Entwicklung neuer chiraler Katalysatoren lenkte. Durch Einführen von chiralen Substituenten anstelle der achiralen Triphenylphosphanreste wurden rasch Fortschritte in der asymmetrischen Hydrierung verzeichnet. Entscheidend für die Entwicklung dieses Forschungsgebiets war die Entdeckung chiraler zweizähliger Diphosphanliganden wie DIOP von Kagan^[46] *et al.* und DIPAMP von Knowles^[47,48] *et al.* (Abbildung 1.7). Letz-

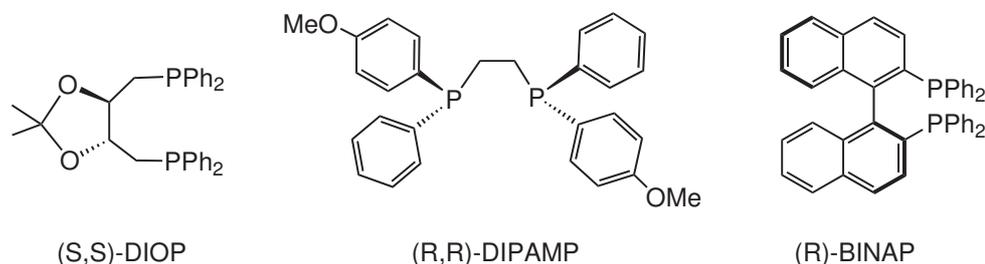


Abbildung 1.7. Ausgewählte Bisphosphanliganden, die in der rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung eingesetzt werden.^[46–48]

terer wurde besonders aufgrund der Anwendung in der industriellen Synthese von L-DOPA, einem Medikament gegen Parkinson, berühmt.^[49] Einen weiteren Meilenstein in der asymmetrischen Hydrierung stellt der von Ryoji Noyori und Hidemasa Takaya entwickelte BINAP-Ligand dar.^[50,51] Die immense Bedeutung dieser Entwicklungen wurde 2001 mit der Vergabe des Nobelpreises in Chemie an William S. Knowles, Ryoji Noyori und K. Barry Sharpless gewürdigt.^[52]

Ein weiterer Nobelpreis wurde 2010 an die Chemiker Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki für ihre Forschung an palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen verliehen, welche die Darstellung komplexer organischer Moleküle revolutionierte.^[45] Kreuzkupplungen ermöglichen unter Verwendung katalytischer Mengen an Übergangsmetallkomplexen, C–C-Bindungen zu knüpfen, was eine der meist benötigten chemischen Reaktionen darstellt. Inspiriert von dieser Entdeckung wurden weitere Kreuzkupplungen wie C–Heteroatom-Kupplungen, α -Arylierungen, C–H-Aktivierungen oder decarboxylierende Kreuzkupplungen erforscht.^[45] Anfangs fand meist Triphenylphosphan als Ligand in solchen Katalysen Verwendung, jedoch wurde schon bald deutlich, dass die Wahl des Liganden einen enormen Einfluss auf Reaktionsraten oder Bandbreite der Anwendung von Substraten hat. Bisher wurde eine Vielzahl monodentater und bidentater Liganden in Kreuzkupplungen erfolgreich eingesetzt.^[53] Darunter sind beispielsweise das in Abbildung 1.8 dargestellte Dialkylbiarylphosphan SPhos,^[54,55] der hemilabile P,N-Donor DavePhos^[56] aus der Gruppe von Stephen L. Buchwald oder John F. Hartwigs einzähniges Dialkylferrocenylphosphan QPhos^[57] sowie das zweizählige Diphosphan JosiPHOS.^[58]

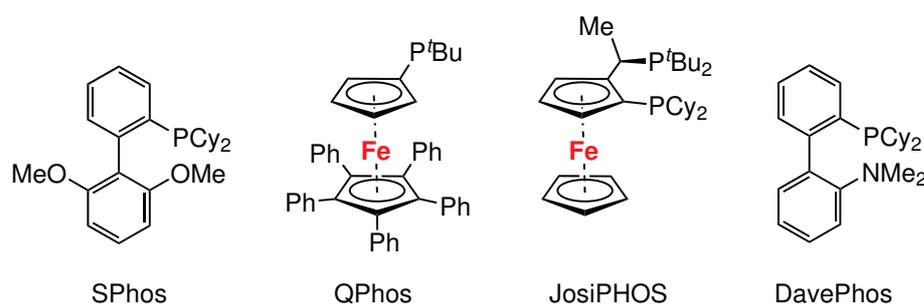


Abbildung 1.8. Ausgewählte Liganden für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen.^[54–57]

1.2.2. Phosphonite

Neben Phosphanliganden finden auch Phosphite $P(OR)_3$ breite Anwendung in der Homogenkatalyse. Die Ligandenklasse der Phosphonite $PR(OR)_2$ oder Phosphinite PR_2OR sind allerdings unter den *P*-Donoren bisher weitaus weniger untersucht worden.^[59] Phosphonite besitzen schwache σ -Donor- sowie starke π -Akzeptoreigen-

schaften, da die elektronegativen *O*-Substituenten einerseits Elektronendichte vom Phosphoratom abziehen und andererseits die Energie der σ^* -Molekülorbitale der P–R-Bindung absenken, welche so stärker an einer π -Wechselwirkung mit dem koordinierten Metall teilnehmen können.^[60] Daher neigen Phosphonite dazu, Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen generell besser zu stabilisieren als Phosphane. Diese Eigenschaften erweisen sich für viele katalytische Transformationen als nützlich, weshalb für Phosphonite generell verbesserte katalytische Eigenschaften erwartet werden als für die analogen Phosphane.

Erstmals berichteten Reetz *et al.* 1998 über den Einsatz des in Abbildung 1.9 dargestellten zweizähnigen Diphosphonits **C3** in der asymmetrischen Hydrogenierung.^[61] In den folgenden Jahren wurden weitere chelatisierende Diphosphonite in der Ho-

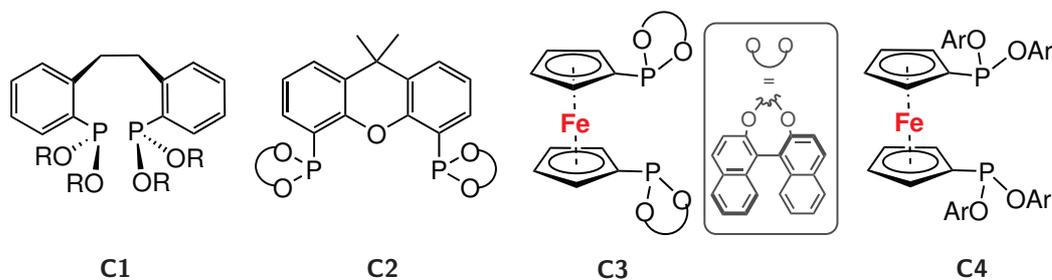


Abbildung 1.9. Ausgewählte bidentate Phosphonitliganden, die in Homogenkatalysen eingesetzt wurden.^[61–65]

mogenkatalyse getestet,^[66] wie beispielsweise **C1** in der achiralen nickelkatalysierten Hydrocyanierung,^[62] **C4** in der palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung^[63] sowie **C2** in rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydroformylierungen^[64] und Hydrierungen.^[64,65]

Da in vielen katalytischen Transformationen das Metall nur eine freie Koordinationsstelle zur Verfügung stellt, an die der *P*-Ligand koordinieren kann, ist es von großem Interesse, monodentate Phosphonite für die Homogenkatalyse zu entwickeln. Bisher wurden schon einige Kupfer-, Ruthenium, Rhodium- und Palladiumkomplexe einzähniger Phosphonite in der Homogenkatalyse eingesetzt und ausgezeichnete katalytische Eigenschaften beobachtet, die häufig sogar diejenigen bekannter Phosphane in den jeweiligen Umsetzungen übertreffen.^[60,67–70] Diez-