

# 1 Einleitung

## 1.1 Salzeffekte in chemischen Reaktionen

Salzeffekte haben auch außerhalb der anorganischen Chemie eine große Bedeutung, da die weitaus meisten organischen und metallorganischen Transformationen unter der Beteiligung ionischer Verbindungen als Reagenzien oder Intermediate verlaufen. Obwohl hierbei in den eigentlichen Reaktionsmechanismus zumeist lediglich eine Hälfte des Ionenpaares, also entweder das Kation oder das Anion, involviert ist, kann dennoch häufig ein beachtlicher Einfluss des auf den ersten Blick inerten, anderen Ions beobachtet werden. Dieser kommt in einer Änderung der Geschwindigkeit oder auch der Selektivität der betrachteten Umsetzung zum Ausdruck und wird durch die spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Gegenions innerhalb des Gesamtgeschehens hervorgerufen.<sup>[1]</sup>

Im Rahmen der durch Metallkationen katalysierten Transformationen, die hinsichtlich der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen von besonderem Interesse sind, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl entsprechender Anioneneffekte festgestellt.<sup>[2]</sup> Häufig konnten deren exakte Ursachen nicht zufriedenstellend aufgeklärt werden. In manchen Fällen war es jedoch möglich, diese auf molekularer Ebene zu verstehen.<sup>[3]</sup>

So nimmt die Effizienz diverser positiv geladener Komplexe in der enantioselektiven Diels-Alder-Reaktion mit abnehmender Koordinationsfähigkeit des Gegenions zu. Dies ist auf eine Steigerung der Lewis-Acidität des jeweiligen Metallzentrums und einen damit einhergehenden Reaktivitätsgewinn zurückzuführen.<sup>[4]</sup>

In ähnlicher Weise können die Eigenschaften einer Vielzahl von Katalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation erklärt werden. Aufgrund der ökonomischen Bedeutung dieses Prozesses sind die mit diesen Verbindungen zusammenhängende Bildung von Ionenpaaren und deren spezifische Charakteristika wohl am eingehendsten untersucht worden.<sup>[5]</sup> Die dabei gewonnenen Erkenntnisse führten dann zu der Entwicklung einer Vielzahl neuer, nur noch sehr schwach Lewis-basischer bzw. koordinierender Anionen<sup>[6]</sup> sowie der Anwendung zwitterionischer Metallocenkatalysatoren (Kapitel 1.2).

Die Integration des Anions in das Ligandengerüst, um somit die positive Ladung des koordinierten Metallzentrums zu kompensieren, stellt generell eine elegante Möglichkeit dar, Wechselwirkungen zwischen den gegensätzlichen Ladungen zu minimieren oder sogar ganz zu

unterbinden.<sup>1</sup> Die hieraus resultierenden Betaine sind nach außen hin formal ungeladen und unterscheiden sich teilweise deutlich von den entsprechenden kationischen Komplexen. Diese Klasse an Koordinationsverbindungen erfuhr deshalb in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse und wird im Folgenden kurz dargestellt. Dabei werden diejenigen Derivate besonders hervorgehoben, die in metallkatalysierten Umsetzungen erfolgreich eingesetzt wurden.

## 1.2 Anionische Liganden und ihre zwitterionischen Metallkomplexe

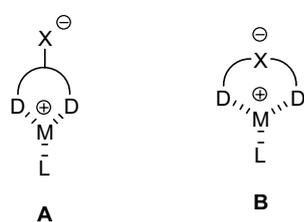


Abbildung 1

Die derzeit bekannten anionischen Liganden, und damit auch deren zugehörige Metallkomplexe, lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen (Abbildung 1). Einerseits können sie formal durch die Einführung einer negativ geladenen funktionellen Gruppe in der Peripherie einer ehemals neutralen Verbindung erhalten werden (**A**). Andererseits kann die anionische Einheit jedoch auch innerhalb des Ligandengerüsts lokalisiert sein (**B**).

Durch Sulfonylierung bekannter Diphospane wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl mehrfach anionischer Derivate erhalten und mit großem Erfolg für metallorganische Reaktionen in wässrigen Medien verwendet. Seltener wurden hierbei auch carboxylat- oder phosphatbasierte Systeme untersucht.<sup>[7]</sup> Die dabei resultierenden Koordinationsverbindungen sind im strengeren Sinne jedoch nicht zwitterionisch und damit insgesamt ungeladen, da die Liganden mehrere negative Ladungen tragen. Dadurch sind die entsprechenden Katalysatoren insgesamt anionischer Natur.<sup>[8]</sup>

Darüber hinaus sind jedoch auch einige wohldefinierte, monosulfonylierte Spezies und deren jeweilige Metallkomplexe als typische Vertreter der Kategorie **A** bekannt (Abbildung 2).

<sup>1</sup> Obwohl beispielsweise Alkoxide, Amide und auch Halogenide selbstverständlich ebenfalls anionische Liganden repräsentieren, wird diese Bezeichnung im weiteren Verlauf der Arbeit lediglich für Derivate verwendet, bei denen die negative Ladung nicht an einem der Donoratome lokalisiert ist. Damit ist in den resultierenden zwitterionischen Komplexen tatsächlich eine räumliche Trennung der Ladungen zu verzeichnen.

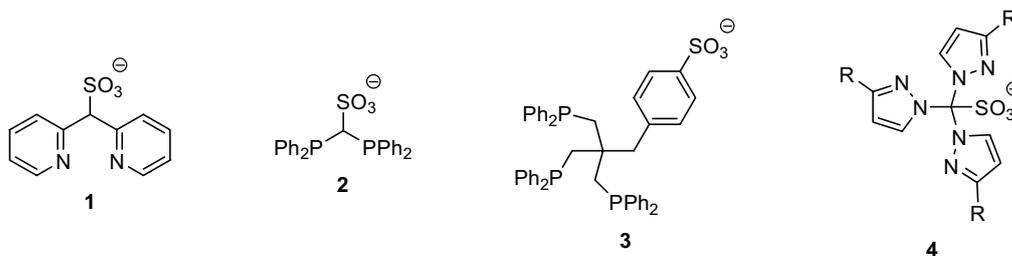


Abbildung 2

Das quadratisch-planare Platin(II)derivat (1)Pt(Me)(H<sub>2</sub>O) von Vedernikovs N,N-Ligand **1**<sup>[9]</sup> ist in der Lage, unter aeroben Bedingungen die koordinierte Methylgruppe stöchiometrisch zu Methanol zu oxidieren.<sup>[10]</sup> Die Sulfonatgruppe stabilisiert hierbei als hemilabiler Donor diverse oktaedrische Platin(IV)intermediate und ermöglicht somit erst die genannte Umsetzung. Von Ruiz anionischem Analogon **2** des neutralen Bis(diphenylphosphanyl)methans (DPPM) wurde lediglich ein Mangan(I)betain charakterisiert.<sup>[11]</sup> Im Gegensatz dazu wurde das Rhodium(I)zwitterion von Bianchinis Triphosphan **3** (Sulphos) in mehreren katalytischen Transformationen eingesetzt, wie etwa der Isomerisierung von Allylalkoholen sowie der Hydroformylierung und Hydrierung von Alkenen.<sup>[12]</sup> Die genannten Reaktionen wurden in verschiedenen Zweiphasensystemen, wie etwa Wasser/ *n*-Octan, durchgeführt, was eine problemlose Abtrennung des hydrophilen Katalysators nach Beendigung der Umsetzung ermöglichte. Kläuis Tris(pyrazolyl)methansulfonate **4**,<sup>[13]</sup> die strukturell mit den unten diskutierten Tris(pyrazolyl)boraten verwandt sind, binden häufig als klassische anionische N,N,O-Liganden mittels der Sulfonatgruppe an diverse Metallzentren.<sup>[14]</sup> Sie dienen für Rhodium(I)<sup>[15]</sup> und Nickel (II)<sup>[14b]</sup> aber auch als zwei- oder dreizählige reine Stickstoffdonoren. Bisweilen wurden auch Derivate mit Boraten oder Aluminaten als negativ geladenen funktionellen Gruppen entwickelt (Abbildung 3).<sup>[16]</sup>

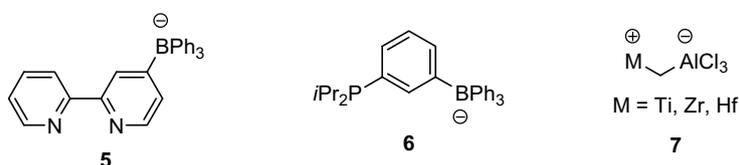


Abbildung 3

Von Peters 2,2'-Bipyridin **5** wurden nur einige Platin(II)spezies strukturell untersucht,<sup>[17]</sup> wohingegen das Phosphan **6** in der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung von Arylchloriden verwendet wurde (Kapitel 1.3).<sup>[18]</sup> Die wohl einfachsten bisher beschriebenen, aluminat-

basierten Zwitterionen **7** von Eisch stellen effiziente Katalysatoren für die Alkintrimerisierung und die Olefinpolymerisation dar.<sup>[19]</sup>

Zusätzlich zu den von **5** und **6** abgeleiteten Metallkomplexen sind noch eine Reihe weiterer boratbasierter Zwitterionen mit in der Ligandenperipherie lokalisiertem Anion bekannt (Abbildung 4).

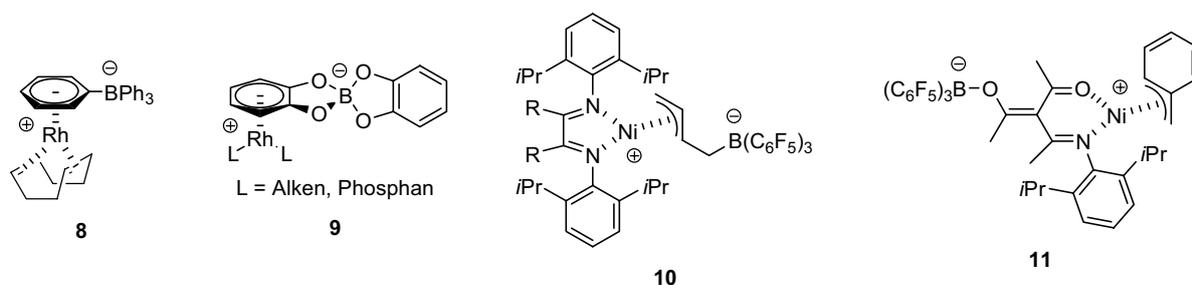


Abbildung 4

Das Rhodium(I)betain **8** kann formal als Koordinationsverbindung zwischen einem Metallfragment und dem zugehörigen Tetraphenylboratgegenion angesehen werden.<sup>[20]</sup> Bereits 1970 von Schrock erstmals synthetisiert,<sup>[21]</sup> wurde **8** erst in den 90iger Jahren von Alper in zahlreichen Transformationen eingesetzt, darunter auch Hydroformylierungen und Hydrierungen.<sup>[22]</sup> Die von Marder und Baker entwickelten, strukturell ähnlichen Derivate **9** stellen effiziente Katalysatoren für die Hydro- und Diborierung von Alkenen dar.<sup>[23]</sup> Erkers Bisiminderivate **10**<sup>[24]</sup> sowie Bazans Nickelkomplex **11**<sup>[25]</sup> repräsentieren insgesamt neutrale Analoga der inzwischen etablierten, auf späten Übergangsmetallen basierenden Polymerisationskatalysatoren.<sup>[26]</sup> Wegen der verringerten Wechselwirkung zwischen den gegensätzlichen Ladungen und der damit einhergehenden höheren Elektrophilie ihrer Nickelzentren zeigen sie deutlich höhere Reaktivitäten als analoge kationische Modellsysteme mit freien Anionen.

Auch auf dem Gebiet der für die Ziegler-Natta-Polymerisation besonders bedeutenden Metallocene und Halbsandwichverbindungen mit frühen Übergangsmetallen aus zumeist der 4. Gruppe des Periodensystems (Titan, Zirconium und Hafnium)<sup>[27]</sup> wurden verschiedene zwitterionische Systeme entwickelt.<sup>[28]</sup> Diese werden in zwei Klassen unterteilt, die „*girdle-type*“ und die „*ring-type*“ Betaine. Abbildung 5 stellt repräsentative Beispiele aus der erstgenannten Gruppe vor.<sup>[29]</sup>

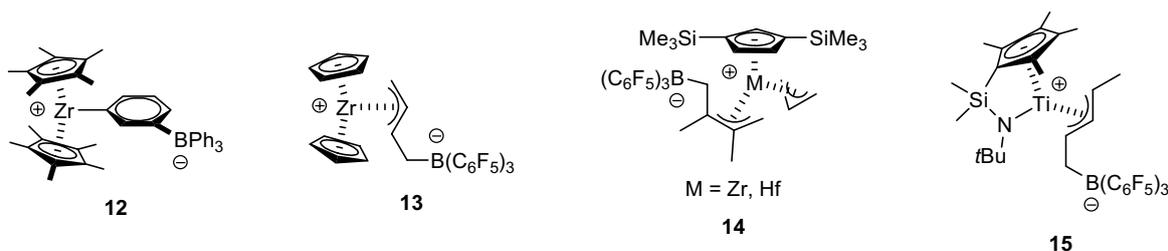


Abbildung 5

Der älteste Repräsentant dieser Kategorie **12** wurde 1989 von Hlatky und Turner publiziert.<sup>[30]</sup> In den darauf folgenden Jahren wurden zahlreiche weitere Zwitterionen untersucht, die alle durch elektrophile Addition von Tris(pentafluorphenyl)boran  $B(C_6F_5)_3$  an ein das Metallzentrum koordinierendes Dienfragment synthetisiert wurden. Derart konnten Erkers Zirconocen **13**,<sup>[31]</sup> Bochmanns Halbsandwichverbindungen **14**<sup>[32]</sup> sowie der „constrained geometry“ Komplex **15** von Cowley und Jones<sup>[33]</sup> erhalten werden. Insbesondere Erker entwickelte auf diesem Prinzip aufbauend eine Vielzahl weiterer Betaine, die wie auch alle in Abbildung 5 gezeigten Derivate hohe Aktivität als Polymerisationskatalysatoren aufweisen.<sup>[34]</sup>

In Abbildung 6 sind nachfolgend einige „ring-type“ Metallocenzwitterionen dargestellt, in denen das Borat mit einer der Cyclopentadienideinheiten verknüpft ist.<sup>[35]</sup>

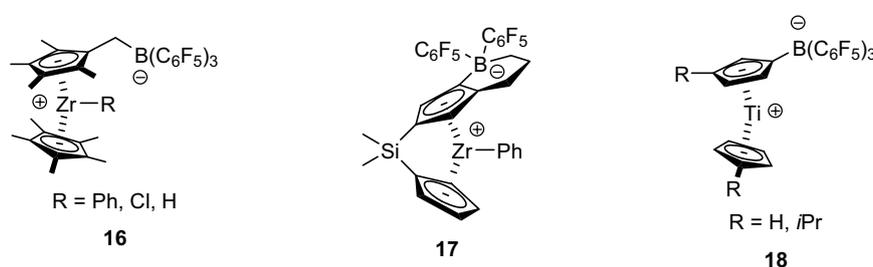


Abbildung 6

Die von „tucked-in“-Zirconocenen abgeleiteten Spezies **16** wurden von Piers erfolgreich in der Erzeugung von Polyethylen eingesetzt.<sup>[36]</sup> Im Gegensatz dazu wurden Erkers *ansa*-Metallocen **17**<sup>[37]</sup> und die von Shur und Rosenthal entwickelten Titan(III)verbindungen **18**<sup>[38]</sup> lediglich röntgenkristallographisch charakterisiert.

In allen oben beschriebenen Derivaten **12** bis **18** werden die kationischen, hochelektrophilen Metallzentren entweder durch Koordination von *ortho*-Fluoratomen der Pentafluorphenylsubstituenten der Borateinheit oder durch agostische Wechselwirkungen mit diversen C-H-Bindungen stabilisiert. Diese gewissermaßen intramolekulare Ionenpaarbildung, die durch die räumliche Nähe der beiden entgegengesetzten Ladungen innerhalb aller Betaine **12** bis **18**

begünstigt wird, hat zur Folge, dass diese sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften häufig nicht allzu sehr von den klassischen geladenen Katalysatoren unterscheiden.

Die meisten anionischen Liganden mit direkt in das Rückgrat eingebetteter Ladung leiten sich formal von Trofimenkos Bis- oder Tris(pyrazolyl)boraten **19** bzw. **20** ab, die häufig auch als Skorpionate bezeichnet werden (Abbildung 7).<sup>[39]</sup> Diese erfuhren in den vergangenen vierzig Jahren seit ihrer erstmaligen Synthese eine breitgefächerte Anwendung, die hier nicht näher behandelt wird.<sup>[40]</sup>

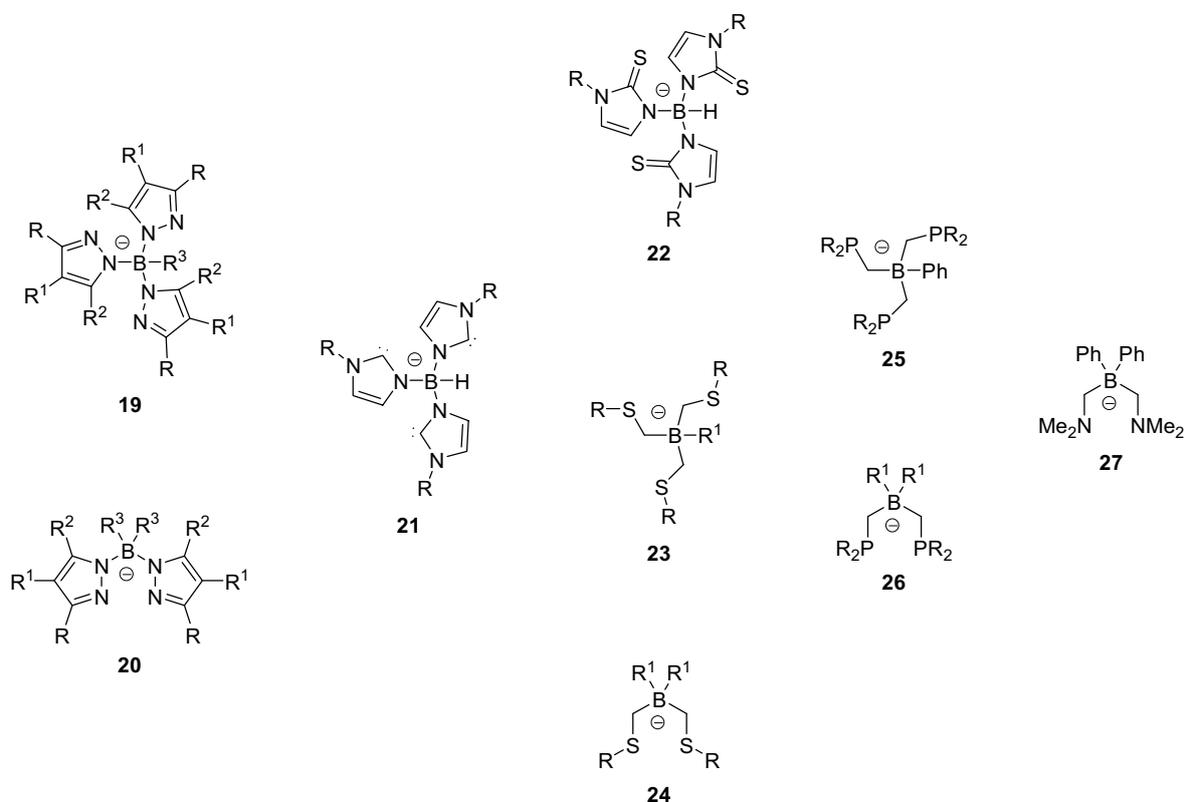


Abbildung 7

Werden die Stickstoffdonoren von **19** durch drei Carbeneinheiten ersetzt, so resultieren Fehlhammers und Smiths C,C,C-Spezies **21**, von denen lediglich einige Metallkomplexe strukturell charakterisiert wurden.<sup>[41]</sup> Mittels Substitution der Pyrazolyleinheiten in **19** oder **20** durch Thioimidazole oder Thioether werden die S,S,S-Liganden **22** von Reglinski und Vahrenkamp<sup>[42]</sup> sowie **23** von Riordan<sup>[43]</sup> bzw. die ebenfalls von Riordan erstmalig beschriebenen S,S-Derivate **24**<sup>[43a,44]</sup> erhalten. Diese wurden vor allem in Form der jeweiligen Zink(II)-<sup>[42]</sup> und Nickel(II)komplexe<sup>[43b,c,e,44,45]</sup> studiert, die als Modellsysteme für verschiedene Enzyme

dienen, wie etwa Alkoholdehydrogenasen (ADH), Acetyl-CoA-Synthasen (ACS) oder Kohlenmonoxiddehydrogenasen (CODH).

Am besten untersucht wurden die von Peters und Nocera entwickelten Phosphoranaloga **25**<sup>[46]</sup> und **26**<sup>[47]</sup> der Pyrazolylborate, deren Platin(II)betain (**26**)Pt(Me)(THF) mit  $R = R^1 = \text{Ph}$  in der Lage ist, aromatische C-H-Bindungen zu aktivieren.<sup>[48]</sup> Weiterhin wurde die Reaktivität der entsprechenden Iridium(I)- und auch Rhodium(I)zwitterionen gegenüber Silanen eingehend analysiert, wobei mitunter Silylenkomplexe erhalten werden konnten.<sup>[49]</sup> Das Palladium(II)derivat von **26** mit  $R = R^1 = \text{Ph}$  repräsentiert einen Katalysator für die Kopolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen.<sup>[50]</sup> Es bewirkt darüber hinaus mittels der Aktivierung einer  $\alpha$ -C-H-Bindung die stöchiometrische Oxidation tertiärer Amine zu metallgebundenen Iminiumionen.<sup>[51]</sup> Abschließend wurden mehrere Eisen-<sup>[52]</sup> und Kobaltkomplexe<sup>[52d,53]</sup> der P,P,P-Liganden **25** beschrieben, die Modellsysteme für verschiedene Intermediate einer etwaigen Distickstoffaktivierung darstellen.<sup>[54]</sup> Das Rhodium(I)betain der N,N-Spezies **27**<sup>[55]</sup> wie auch das entsprechende von **26** mit  $R = R^1 = \text{Ph}$  abgeleitete System katalysieren die Hydrierung, Hydroacylierung, Hydroborierung und Hydrosilylierung von Alkenen (Kapitel 1.3).<sup>[56]</sup>

Basierend sowohl auf den Schwefeldonoren **22**, **23** und **24** als auch den Triphosphanen **25** wurden gemischte S,S,N-,<sup>[57,58]</sup> S,N,N-,<sup>[59]</sup> S,N-<sup>[58b]</sup> sowie P,P,N-Derivate<sup>[60]</sup> hergestellt. Diese nehmen gewissermaßen eine Mittelstellung zwischen **22** bis **25** und den jeweiligen Pyrazolylboraten **19** und **20** ein.

Zusätzlich zu den in Abbildung 7 dargestellten Verbindungen wurden noch wenige weitere Beispiele beschrieben, bei denen die negative Ladung ebenfalls im Ligandengerüst lokalisiert ist (Abbildung 8).

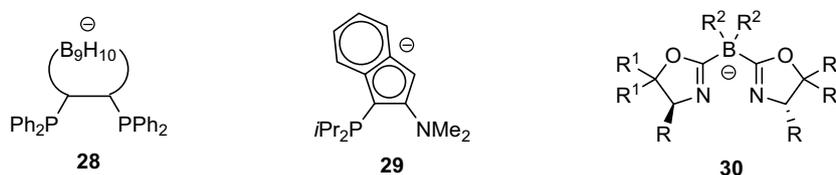


Abbildung 8

Von Teixidors Diphosphan **28** mit einer anionischen 7,8-Dicarba-*nido*-undekaborateinheit wurden nur dessen Rhodium(I)- und Kupfer(I)zwitterionen röntgenographisch charakterisiert.<sup>[61]</sup> Die Rhodium(I)-, Iridium(I)- und Gold(III)komplexe von Stradiottos indenidbasiertem P,N-Liganden **29** wurden in der Hydrierung wie auch Hydrosilylierung von Olefinen untersucht (Kapitel 1.3).<sup>[62]</sup>

Die kürzlich von Pfaltz und Mitarbeitern entwickelten chiralen Borate **30**<sup>[63]</sup> stellen die einzigen Derivate dar, die erfolgreich in enantioselektiven kupferkatalysierten Reaktionen eingesetzt wurden. Hierzu gehören etwa die Cyclopropanierung und allylische Oxidation von Alkenen sowie die kinetische Racematspaltung von Alkoholen.<sup>[63,64]</sup>

### 1.3 Eigenschaften zwitterionischer Metallkomplexe

Insbesondere die Boratspezies **5**, **25**, **26** und **27** wurden in der Vergangenheit von Peters hinsichtlich ihrer Donoreigenschaften im direkten Vergleich mit neutralen strukturellen Analoga studiert. Die jeweiligen Ligandenstärken wurden mittels der Lage der Infrarotbanden in den entsprechenden Carbonylkomplexen bestimmt. Einige hierbei gewonnene Daten sind nachfolgend in Tabelle 1 exemplarisch zusammengefasst.

Tabelle 1

Komplex	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	Referenz
( <b>5</b> )Pt(Me)(CO)	2098	17
[(Bpy)Pt(Me)(CO)]BPh <sub>4</sub>	2107	17
[PhB(CH <sub>2</sub> PiPr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Co(CO) <sub>2</sub>	1990, 1904	46a
[PhB(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Co(CO) <sub>2</sub>	2008, 1932	53
{[MeC(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Co(CO) <sub>2</sub> }BPh <sub>4</sub>	2030, 1972	65
[Ph <sub>2</sub> B(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Pt(Me)(CO)	2094	48a
{[Ph <sub>2</sub> Si(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Pt(Me)(CO)}B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	2118	48a
[Ph <sub>2</sub> B(CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Rh(CO) <sub>2</sub>	2070, 1992	55
{[Ph <sub>2</sub> Si(CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Rh(CO) <sub>2</sub> }PF <sub>6</sub>	2097, 2030	55

Bpy steht für „2,2'-Bipyridin“.

Die obigen Werte verdeutlichen, dass alle Betaine ein deutlich elektronenreicheres Metallzentrum besitzen als ihre kationischen Referenzsysteme. Die größere Donorstärke der entsprechenden anionischen Liganden lässt sich vor allem für die von den Pyrazolylboraten abgeleiteten Vertreter **25** bis **27** nicht einfach erklären. Hier sollte der Einfluss der negativen Ladung auf die jeweiligen Donoratome durch den gewissermaßen isolierenden sp<sup>3</sup>-hybridisierten Methylenspacer weitestgehend unterdrückt werden. Offenbar wird ein Teil der Elektronendichte durch Hyperkonjugation vom anionischen Zentrum auf das jeweilige Metallatom über-

tragen. Im Falle des Bipyridins **5** kann der größere Elektronenreichtum des Platinzentrums auf den +I-Effekt der Borateinheit zurückgeführt werden.

Die Effizienz der in Kapitel 1.2 beschriebenen Zwitterionen in metallkatalysierten Reaktionen relativ zu ihren geladenen Analoga wurde ebenfalls mehrfach studiert. In der eingehend untersuchten Alkenpolymerisation zeigen die Betaine vergleichbare,<sup>[35d,36]</sup> oder auch deutlich höhere Aktivitäten<sup>[24a,25b,32b]</sup> als die jeweiligen kationischen Komplexe. Dieser Sachverhalt liegt darin begründet, dass die Elektrophilie Letzterer durch deren Interaktion mit dem Anion herabgesetzt wird, auch wenn dieses nur schwach koordinierend ist. Das Palladium(II)derivat (**26**)Pd(Me)(THF) von Peters Diphosphan **26** mit  $R = R^1 = Ph$  ist bezüglich der Kopolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen hingegen etwas weniger leistungsfähig als dessen kationischer Verwandter.<sup>[50]</sup>

Lösungsmittelabhängig effizienter als das geladene Analogon ist das von selbigem Ligand abgeleitete Rhodium(I)zwitterion in der Hydrierung, Hydroacylierung, Hydroborierung und Hydrosilylierung von Olefinen. Ähnliches gilt für das Diamin **27**.<sup>[56]</sup> Besonders in koordinierenden Reaktionsmedien liefern die Betaine mit ihren elektronenreicheren und damit weniger Lewis-sauren Metallzentren signifikant höhere Umsätze. Dies kann durch eine schwächere Blockierung der freien Koordinationsstellen in den katalytisch aktiven Intermediaten durch Solvensmoleküle erklärt werden.

Das Borat **6** ist als Ligand für die Suzuki-Kupplung von Arylchloriden etwas leistungsfähiger als strukturell ähnliche neutrale Phosphane.<sup>[18]</sup> Die Autoren führen dies auf eine beschleunigte oxidative Addition des Substrates an den zwitterionischen Palladiumkatalysator zurück, der eine höhere Elektronendichte am Metallatom aufweist. Dieser Schritt gilt als geschwindigkeitsbestimmend für derartige Umsetzungen.

Obwohl das von dem Indenid **29** abgeleitete Iridium(I)betain hinsichtlich der Hydrierung von Alkenen in Dichlormethan weniger effizient ist als die entsprechenden Kationen, weist es selbst in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln im Gegensatz zu Letzteren eine moderate Restaktivität auf.<sup>[62b]</sup> Dieser Sachverhalt kann durch die bessere Löslichkeit des insgesamt ungeladenen Zwitteriones in Solventien mit geringer Dielektrizitätskonstante erklärt werden.

Schließlich liefern die von Pfaltz entwickelten boratbasierten Bisoxazoline **30** in zahlreichen kupferkatalysierten asymmetrischen Transformationen vergleichbare oder deutlich bessere Enantiomerenüberschüsse als die jeweiligen etablierten neutralen Derivate.<sup>[63,64]</sup>