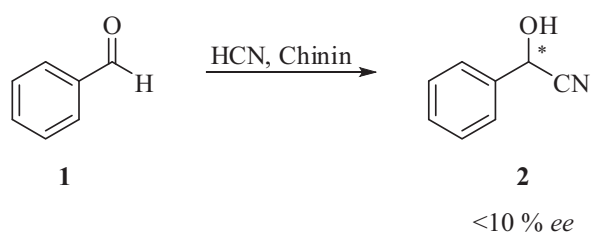


# 1 Einleitung

## 1.1 Enantioselektive Katalyse<sup>[1]</sup>

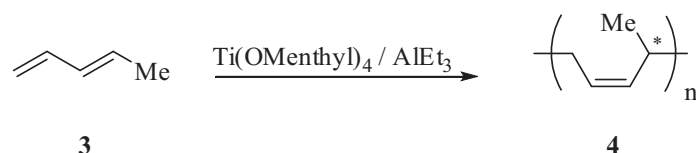
Erste Beispiele in der enantioselektiven Katalyse ohne die Verwendung von Enzymen wurden 1908 beschrieben. Bredig gelang es, aus Benzaldehyd (**1**) und HCN Mandelnitril (**2**) unter Verwendung des Organokatalysators Chinin in geringen Enantiomerenüberschüssen darzustellen (Schema 1).<sup>[2]</sup>



**Schema 1:** Chinin-katalysierte Addition von HCN an Aldehyd **1**.

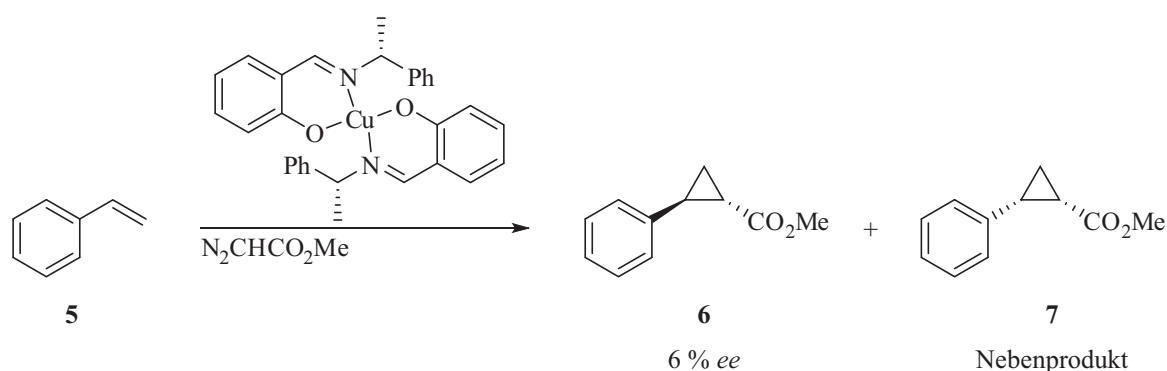
Shibata *et al.* untersuchten 1931 Metall-katalysierte asymmetrische Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff und chiralen Cobalt-Komplexen für die kinetische Auftrennung racemischer Mischungen.<sup>[3]</sup> Ende der 50er-Jahre studierten Akabori und Izumi *et al.* einen anderen Ansatz zur asymmetrischen Katalyse, basierend auf heterogener Hydrierung. Sie imprägnierten PdCl<sub>2</sub> auf Seide. Durch Reduktion mit H<sub>2</sub> formten sich auf der Oberfläche Palladium-Kolloide, welche in der heterogenen Hydrierung von Dehydroaminosäuren untersucht wurden. Dabei konnte beispielsweise für Phenylalanin 25 % ee erhalten werden. Jedoch waren diese Experimente nicht reproduzierbar.<sup>[4]</sup> Izumi *et al.* entwickelten daraufhin einen durch Weinsäure modifizierten auf Raney-Nickel basierenden Katalysator. Hiermit konnten bis zu 80 % ee in der Reduktion von Methylacetoacetat erzielt werden. Der Nachteil hierbei war, dass nur bei wenigen Substraten gute Selektivität beobachtet wurde.<sup>[5]</sup>

Als erstes Beispiel der homogenen asymmetrischen Metallkatalyse lässt sich die enantioselektive Polymerisation von Alkenen durch Natta (1961) anführen. Optisch aktive Polymere konnten so in der Polymerisation von 1,3-Pentadien (**3**) durch eine Kombination von Titan-tetra-*n*-butylmethoxyd und AlEt<sub>3</sub> dargestellt werden (Schema 2).<sup>[6]</sup>



**Schema 2:** Asymmetrische Polymerisation des Diens **3** durch Natta.

In einem ersten Beispiel asymmetrischer organometallischer Katalyse außerhalb des Gebietes der Polymerisation verwendeten 1966 Nozaki *et al.* Kupfer-Salen-Komplexe für die asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol (**5**). Auch hier konnten bereits geringe Enantiomerenüberschüsse beobachtet werden (Schema 3).<sup>[7]</sup>



**Schema 3:** Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol (**5**).

Im selben Jahr beschrieben Coffey<sup>[8]</sup> und Wilkinson<sup>[9]</sup> unabhängig voneinander, dass Olefine unter milden Bedingungen durch Einsatz des Präkatalysators  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  homogen hydriert werden können. Somit war die als dogmatisch aufgefasste Annahme widerlegt, dass  $\text{H}_2$  nur durch elementares Metall aktiviert und auf Alkene transferiert werden könne.

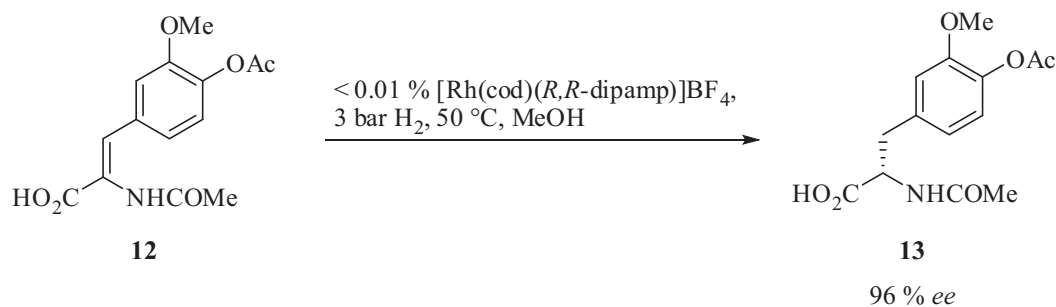
## 1.2 Katalytische Hydrierung<sup>[10, 11]</sup>

Die ersten Erfolge in der asymmetrischen katalytischen Hydrierung sind eng mit dem Namen Wilkinson und dem nach ihm benannten Komplex  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  verknüpft, welcher eine kontrollierte Reduktion von Alkenen ermöglicht. Im Jahr 1968 führte Horner die katalytische Hydrierung von  $\alpha$ -Methoxystyrol unter Verwendung chiraler Monophosphate durch (6 % ee).<sup>[12]</sup> Nahezu zeitgleich verwendeten Knowles und Sabacky P-chirale monodentate Phosphate. Sie hydrierten Atropinsäure mit CAMP (**8**, *ortho*-Anisyl-cyclohexyl-methylphosphan) und PAMP (**9**, *ortho*-Anisyl-methyl-phenyl-phosphan) jeweils mit 15 % ee.<sup>[13]</sup> Aufgrund der geringen Enantioselectivität sowie der komplizierten Synthese und leichten

Racemisierung der Liganden, stockte die Entwicklung der enantioselektiven Hydrierung für kurze Zeit.

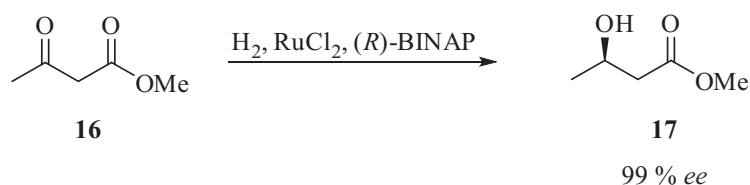
Erst durch zwei weitere wichtige Durchbrüche gewann dieses Gebiet wieder steigendes Interesse. Dabei wurden  $C_2$ -symmetrischen Liganden mit zwei identischen Phosphineinheiten entwickelt. Diese konnten aufgrund ihrer Symmetrie weniger mögliche isomere Metall-Komplexe und Intermediate bilden und führten zu verbesserten Ergebnissen. 1971 zeigten Dang und Kagan, dass die Hydrierung von (*Z*)-*N*-Acetylamido-zimtsäure mit (*R,R*)-DIOP (**10**), einem bidentaten Phosphorliganden mit der Chiralität im Ligandenrückgrat, 72 % *ee* ergab.<sup>[14, 15]</sup> Obwohl 1972 Knowles mit dem monodentaten Liganden CAMP in der Rhodium-katalysierten Hydrierung des ungesättigten *N*-Acetyl-phenylalanin-Vorläufers 90 % *ee* erreichte,<sup>[16]</sup> spielte die katalytische Hydrierung unter Verwendung chiraler monodentater Phosphorliganden in den nächsten drei Jahrzehnten nur noch eine untergeordnete Rolle.

Stattdessen wurden zahlreiche  $C_2$ -symmetrische chelatisierende Liganden synthetisiert und erfolgreich in der asymmetrischen Hydrierung eingesetzt. Einige dieser Liganden trugen das stereogene Zentrum auf dem Phosphoratom, wie zum Beispiel der von Monsanto entwickelte Ligand DIPAMP (**11**). Mit diesem Liganden wurde die industrielle Herstellung von *L*-DOPA (*L*-3,4-Dihydroxyphenylalanin), einem Medikament zur Behandlung der Parkinsonkrankheit, möglich (Schema 4).<sup>[17]</sup> Dies war die erste industriell durchgeführte asymmetrische Synthese.



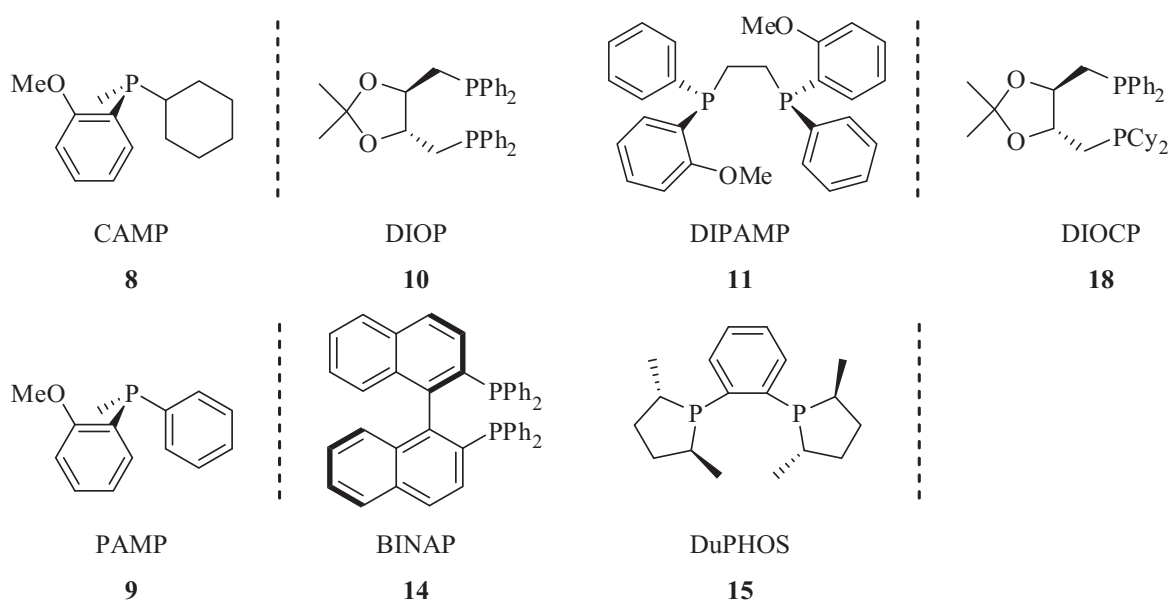
**Schema 4:** Enantioselektive Hydrierung zu einem *L*-DOPA-Vorläufer **13**.

Eingeleitet durch Ikariya und Noyori zu Beginn der 80er-Jahre verschob sich die Aufmerksamkeit zunehmend in Richtung Ruthenium. Zwei der bekanntesten Liganden aus dieser Zeit sind BINAP (**14**) von Takaya und Noyori und DuPHOS (**15**) von Burk.<sup>[18, 19]</sup> So konnte Noyori durch Ruthenium-BINAP-Komplexe hervorragende Ergebnisse auch in der Hydrierung von Ketonen erzielen. Der  $\beta$ -Ketoester **16** wurde mit 99 % *ee* zum entsprechenden Hydroxyester **17** reduziert (Schema 5).<sup>[20]</sup>



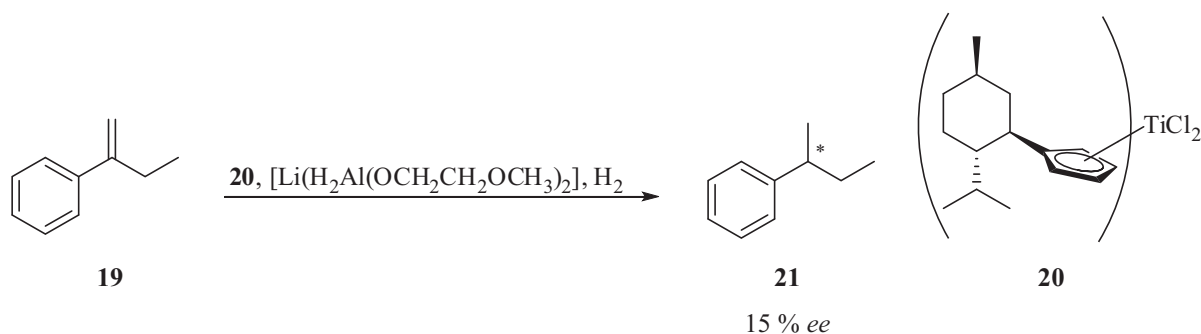
**Schema 5:** Enantioselective Hydrierung des Ketoesters **16**.

Eine asymmetrische Modifikation des Liganden DIOP durch Achiwa *et al.* führte zum  $C_1$ -symmetrischen Liganden DIOCP (**18**). Dadurch waren gleichzeitig elektronisch und sterisch unterschiedliche Phosphingruppen in einer Ligandklasse vereint, indem eine der Diphenylphosphineinheiten in DIOP durch Dicyclohexylphosphin ersetzt wurde (Abbildung 1).<sup>[21]</sup>



**Abbildung 1:** Monodentate P-chirale P-Liganden (links), bidentate  $C_2$ -symmetrische P,P-Liganden (Mitte) und  $C_1$ -symmetrischer P,P-Ligand (rechts).

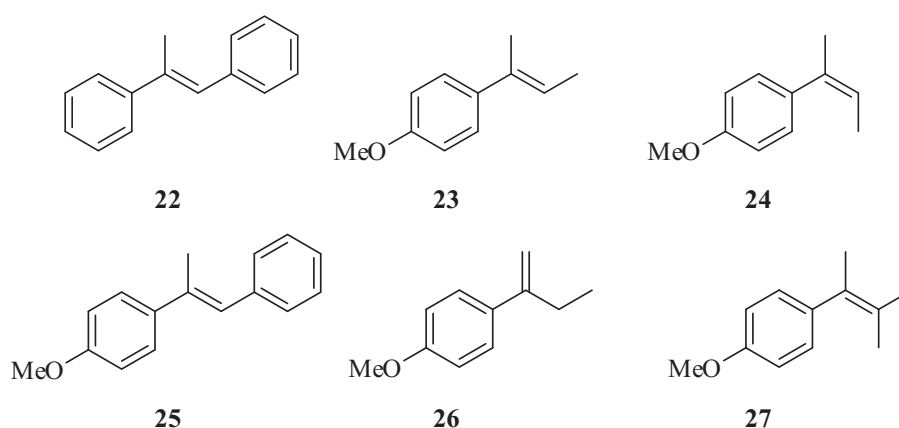
Somit waren Rhodium- und Ruthenium-basierte leistungsfähige Katalysatorsysteme für die enantioselective Hydrierung von funktionalisierten Olefinen und Ketonen entwickelt worden. Alkene ohne funktionelle Gruppe in Nachbarschaft der Doppelbindung konnten durch Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren nur mit begrenztem Erfolg hydriert werden. Kagan machte erste Entwicklungen auf diesem Gebiet, indem er reduzierte chirale Titanocen-Komplexe in der Reduktion von 2-Phenyl-1-buten **19** einsetzte (Schema 6).<sup>[22]</sup> Aber auch chirale kationische Zirkonocen-Komplexe und chirale Cyclopentadienyllanthanid-Komplexe fanden für die enantioselective Hydrierung des Alkens **19** Verwendung.<sup>[23, 24]</sup>



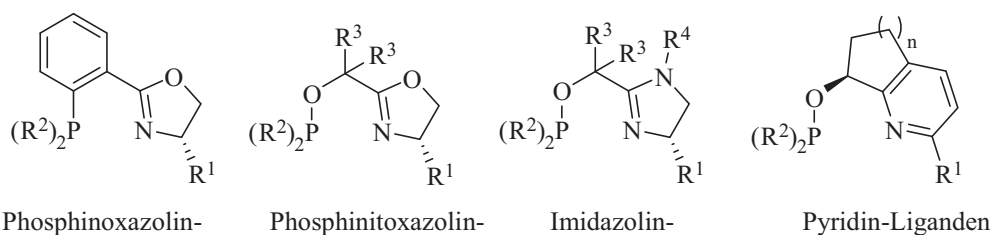
**Schema 6:** Erste enantioselective Hydrierung unfunktionalisierter Olefine durch Titanocen-Komplexe.

Der von Felkin und Morris mitentwickelte Iridium(I)-P,N-Komplex  $[(\text{C}_y_3\text{P})(\text{py})\text{Ir}(\text{cod})]\text{PF}_6$ , bekannt unter dem Namen Crabtree's-Katalysator, zeigte ungewöhnlich hohe Reaktivität gegenüber tri- und tetrasubstituierten Olefinen.<sup>[25]</sup>

Schließlich modifizierten Pfaltz *et al.* diesen Iridium-Komplex und verwendeten anstelle von achiralen monodentaten P- und N-Liganden durch chirale bidentate  $C_1$ -symmetrische Phosphinoxazolinliganden. Dadurch konnten unfunktionalisierte Alkene mit hervorragenden Ergebnissen unter milden Bedingungen hydriert werden (Abbildung 2).<sup>[26]</sup> Diese P,N-Liganden waren unabhängig von den Gruppen Pfaltz, Helmchen und Williams entwickelt worden.<sup>[27]</sup> Mit der Darstellung weiterer P,N-Liganden, basierend auf Oxazolin-, Imidazolin- oder Pyridinringen, konnte das Spektrum der Iridium-katalysierten Hydrierung erweitert werden (Abbildung 3).<sup>[28]</sup> Somit war ein zu Rhodium und Ruthenium komplementäres Anwendungsgebiet zugänglich.



**Abbildung 2:** Tri- und tetrasubstituierte unfunktionalisierte Olefine als Modellsubstrate für die asymmetrische Hydrierung.



**Abbildung 3:** Beispiele von P,N-Liganden.

Interessanterweise kam Kagan in seinem Rückblick über monodentate Phosphorliganden auf dem Gebiet der enantioselektiven Hydrierung zu folgender Schlussfolgerung: „We can expect that they [monophosphanes] will play a role of increasing importance in many aspects of organometallic catalysis. We hope that this review will encourage practitioners of asymmetric catalysis to consider the potential of chiral monodentate phosphines and to investigate this area which has been quite neglected till now“.<sup>[29]</sup> Diese Aussage fand hohe Beachtung. In den letzten Jahren wurde der enantioselektiven Hydrierung unter Verwendung monodentater Liganden großes Interesse geschenkt. 1999 reduzierten Guillen und Fiaud mit 1,2,5-Triphenylphospholan (**28**) *N*-Acyl-zimtsäuremethylester mit 82 % *ee*.<sup>[30]</sup> Ein Jahr später erzielten Orpen und Pringle mit einem BINOL-Phosphonit für 2-Acetylamin-acrylsäuremethylester 92 % *ee*, ein besseres Resultat als für vergleichbare Diphosphonitliganden beobachtet wurde.<sup>[31]</sup> Reetz und Sell erhielten ebenfalls mit einem BINOL-Phosphonit **29** respektable 90 % *ee* für Dimethylitaconat.<sup>[32]</sup> Jedoch gefährdeten diese Ergebnisse die Überlegenheit der Chelatliganden noch nicht. Der endgültige Durchbruch monodentater Phosphorliganden gelang erst mit chiralen BINOL-Phosphiten und Phosphoramiditen: Reetz erzielte hierbei für die Reduktion von Dimethylitaconat mit einem BINOL-Phosphit **30** ein Enantiomerenüberschuss von >99 % und Feringa mit BINOL-Phosphoramiditen **31** für verschiedene Modellsubstrate >96 % *ee* (Abbildung 4).<sup>[33, 34]</sup> Spätestens jetzt war das Interesse an der enantioselektiven katalytischen Hydrierung unter Verwendung von monodentaten Phosphorliganden geweckt. Gleichzeitig widerlegten diese Resultate das bestehende Dogma, dass auf Grund des Chelateffekts und der damit verbundenen reduzierten Flexibilität des Katalysatorsystems bidentate Liganden erforderlich wären, um hohe Enantiomerenüberschüsse zu erzielen.

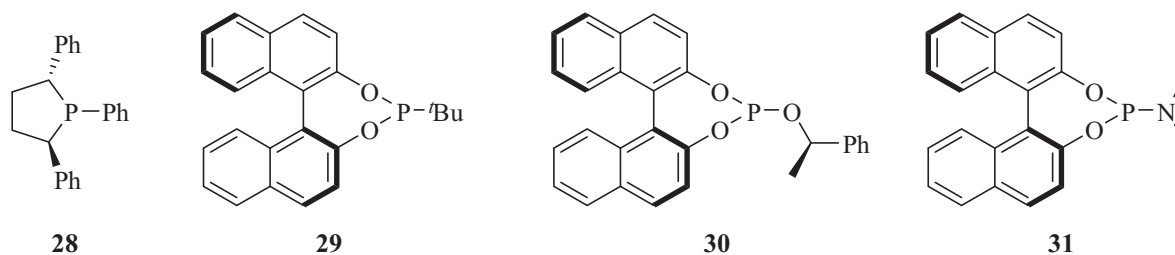


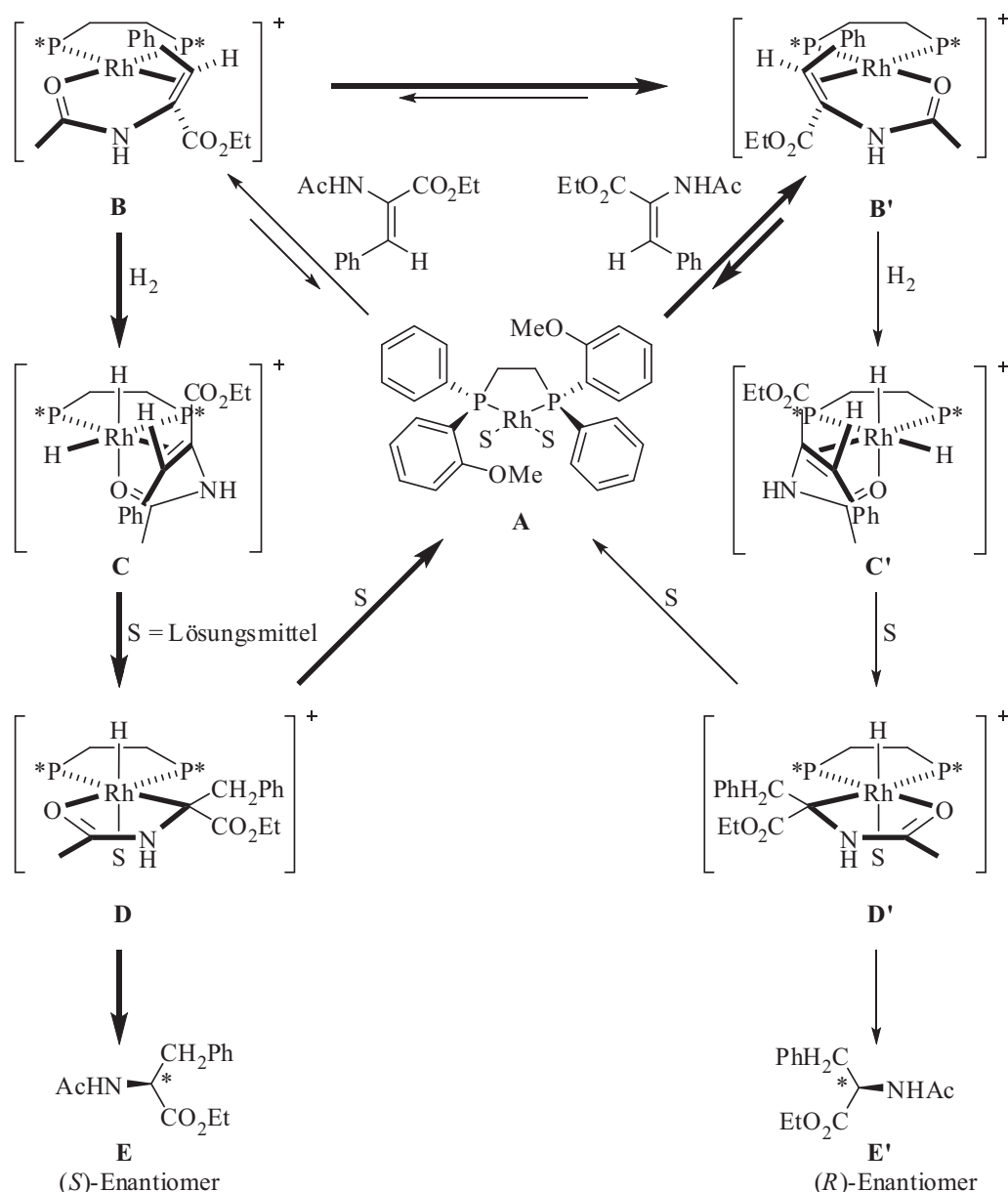
Abbildung 4: Beispiele von monodentaten Liganden.

### 1.3 Mechanismus

Es wurden große Anstrengungen vollbracht, den Katalysezyklus der Rhodium-katalysierten Hydrierung durch monodentate Liganden aufzuklären. Für die enantioselektive Hydrierung mittels Rhodium-Diphosphankatalysatoren ist der genaue Ablauf der einzelnen Schritte mittlerweile bekannt (Schema 7).<sup>[10, 35]</sup>

$C_2$ -symmetrische Liganden haben den Vorteil gegenüber unsymmetrischen Chelaten, dass sie die Anzahl möglicher isomerer Metallkomplexe und verschiedener Substrat-Katalysator-Anordnungen reduzieren. Speziell in mechanistischen Untersuchungen erleichtert sich dadurch die Analyse der für die Enantioselektivität verantwortlichen Ligand-Substrat-Wechselwirkungen.

Zunächst lagert sich das Alken an das Metallzentrum an. Dabei bildet sich ein vorgelagertes Gleichgewicht der beiden Diastereomeren **B** und **B'**. Diastereomer **B'** ist wegen geringerer sterischer Wechselwirkung mit dem Katalysator begünstigt. Anschließend erfolgt die oxidative Addition des Wasserstoffs. Dieser Schritt ist irreversibel und geschwindigkeitsbestimmend. Er ist für die Selektivität verantwortlich, mit der die beiden möglichen Enantiomere des Produkts gebildet werden. Die oxidative Addition an den instabileren Komplex **B** erfolgt wesentlich schneller als an dessen stabileres Diastereomer **B'**. Somit wird das Isomer **C**, welches aus dem instabileren Metallkomplex resultiert, im Überschuss gebildet. Die Lage des schnellen vorgelagerten Gleichgewichtes ist also für das Verhältnis der Enantiomere irrelevant (Prinzip von Curtin und Hammett).



**Schema 7:** Katalysezyklus der enantioselektiven Rhodium-katalysierten Hydrierung eines Dehydroamino-säureesters mit DIPAMP als bidentatem Ligand.

Neuere Untersuchungen an elektronenreicheren Diphosphanliganden ergaben, dass der Katalysezyklus mit solchen Liganden einem leicht veränderten Ablauf folgt. Es bildet sich zunächst der Katalysator-Solvat-Dihydrid-Komplex. Dieses Dihydrid reagiert mit dem Substrat und ergibt **D** bzw. **D'**. Die Enantioselektivität wird durch die migratorische Insertion des Alkens in die Metallhydridbindung bestimmt. Dabei führt das stabilere Komplexdiastereomer zum Produkt.<sup>[36]</sup>

Im Gegensatz zum Mechanismus von Katalysatoren mit symmetrischen bidentaten Phosphinliganden ist dieser für entsprechende Komplexe mit monodentaten Phosphorliganden noch nicht aufgeklärt. Es wird vermutet, dass sich Katalysatoren mit zwei monodentaten Liganden



relativ ähnlich verhalten wie entsprechende Chelatkomplexe, also dass zwei Liganden im Übergangszustand der Reaktion ans Rhodium binden. Die Anlagerung des Substrates erfolgt als erster Schritt und die Aktivierung des Wasserstoffs wird ebenfalls als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen.<sup>[37]</sup> Jedoch unterscheidet sich der Mechanismus darin, dass das Hauptkomplexdiastereomer auch zum experimentell beobachteten Produktenantiomer führt.<sup>[38]</sup> Allerdings scheint dies nicht für alle bisher untersuchten Ligandensysteme zu gelten.<sup>[37, 38]</sup>

## 1.4 Monodentate Phosphorliganden<sup>[39]</sup>

Wie Reetz<sup>[34]</sup> und Feringa<sup>[35]</sup> zeigen konnten, sind chirale monodentate BINOL-basierte Phosphorliganden in der Lage, funktionalisierte Olefine mit hohen Enantiomerenüberschüssen von bis zu >99 % zu hydrieren. Dabei sind die erzielten Enantiomerenüberschüsse ähnlich hoch wie bei der Verwendung von Chelatliganden. Nicht nur aus diesem Grund, sondern auch wegen weiterer Vorteile der monodentaten Liganden, sind diese von erheblichem chemischen Interesse: So ist BINOL eines der kostengünstigsten chiralen Moleküle für die Synthese von Liganden. Dabei sind beide Enantiomere erhältlich. Zusätzlich lassen sich die monodentaten Liganden oftmals einfacher und schneller als bidentate Liganden herstellen, was für deren industrielle Anwendbarkeit von großem Vorteil ist und die problemlose Synthese ganzer Ligandenbibliotheken ermöglicht. Dadurch, dass dieses Forschungsgebiet über 30 Jahre hinweg stark vernachlässigt wurde, steckt viel Potential in der enantioselektiven katalytischen Hydrierung unter Verwendung monodentater Liganden.

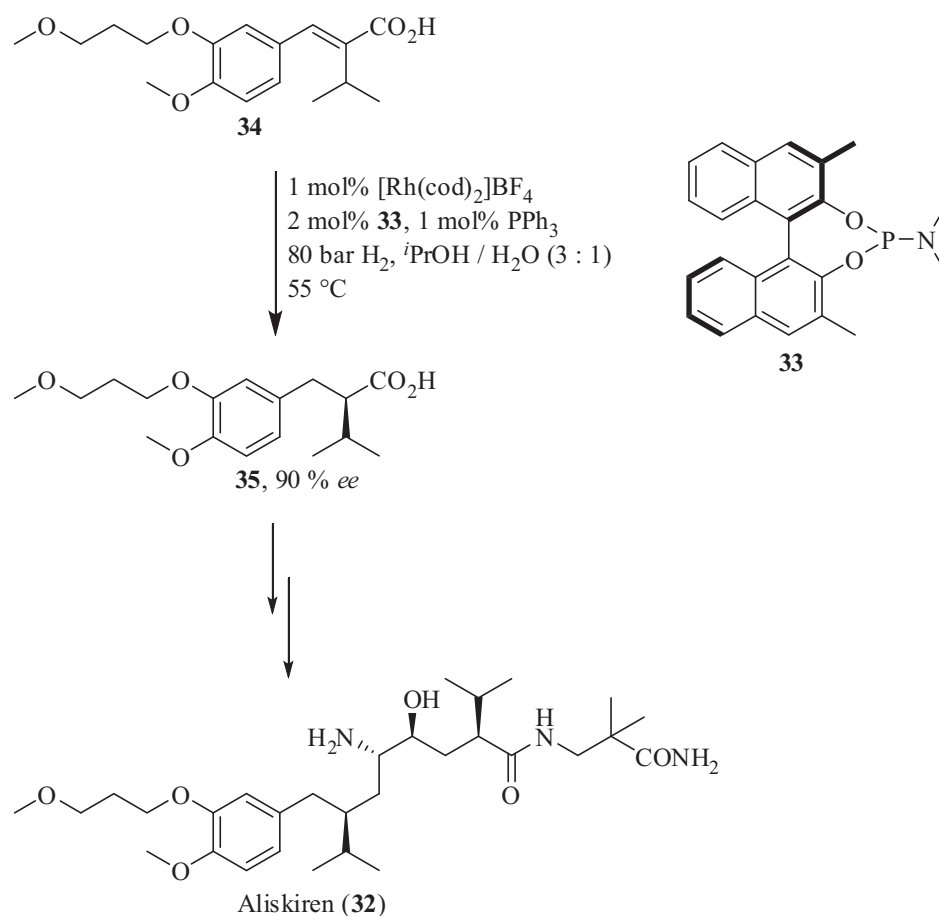
Es besteht die Möglichkeit, dass auch Mischungen zweier monodentater Phosphorliganden in der Reaktion eingesetzt werden. Dieser kombinatorische Ansatz wurde durch die Gruppen von Reetz<sup>[40]</sup> und Feringa<sup>[41]</sup> unabhängig voneinander entwickelt. Dabei wurden zunächst Mischungen bestehend aus zwei chiralen BINOL-Liganden verwendet.

Werden zwei Liganden ( $L^a$  und  $L^b$ ) in Gegenwart von Rhodium miteinander gemischt, so können drei mögliche Verbindungen gebildet werden. Die beiden Homokombinationen  $RhL^aL^a$  und  $RhL^bL^b$  und die Heterokombination  $RhL^aL^b$ . Wenn nun im Übergangszustand mindestens zwei Liganden ans Metall koordiniert sind, ist diese Methodik relevant. Dabei kommt es in den Fällen zu höherer Selektivität, in denen die Heterokombination  $RhL^aL^b$  reaktiver und vor allem selektiver als die beiden Homokombinationen  $RhL^aL^a$  und  $RhL^bL^b$  ist. Idealerweise liegt das Gleichgewicht vollständig auf Seiten des Heterokomplexes, womit die

unerwünschte weniger selektive Hintergrundreaktion der jeweiligen Homokomplexe vermieden wird. Dieses gilt speziell, wenn Ligandenmischungen aus chiralen und achiralen Liganden verwendet werden, wie es Reetz als Erster untersuchte.<sup>[42]</sup> Als Beispiel lässt sich hier die von DSM im Multitonnenmaßstab durchgeführte Produktion einer Zwischenstufe des Renininhibitors Aliskiren (**32**) anführen in der eine Mischung des monodentaten BINOL-Phosphoramids **33** und PPh<sub>3</sub> zum Einsatz kommt (Schema 8).<sup>[43]</sup>

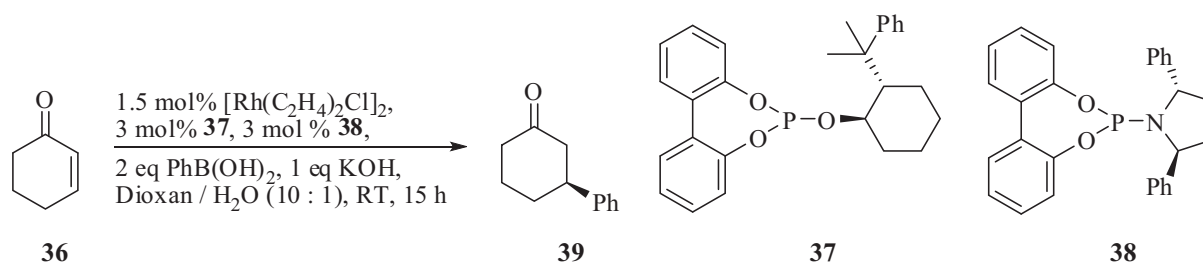
Durch Mischungen lässt sich neben der erhöhten Enantioselektivität auch die Diastereoselektivität beeinflussen. Reetz *et al.* konnten 2005 zeigen, dass die Verwendung von Mischungen aus monodentaten Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Allylalkoholen mit zwei prochiralen Zentren die Diastereoselektivität von 5 : 1 auf bis zu 27 : 1 erhöht.<sup>[44]</sup>

In der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Methacrylat ließ sich durch Mischungen achiraler P-Liganden die Regioselektivität steuern. So wurde durch geeignete Kombination zweier achiraler Phosphine das verzweigte Produkt bevorzugt in einem Verhältnis von 20 : 1 gebildet.<sup>[45]</sup>



**Schema 8:** Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung unter Verwendung von Ligandenmischungen aus chiralen und achiralen Liganden.

Somit finden monodentate Phosphorliganden neben der Hydrierung auch Anwendung in anderen Reaktionen. Auch hier ist der Einsatz der Ligandenkombinatorik zur Selektivitätssteigerung denkbar. Ein Beispiel für eine weitere Rhodium-katalysierte Reaktion ist die stereoselektive Addition einer Aryl- oder Vinylgruppe in  $\beta$ -Position elektronenarmer Olefine (Schema 9).<sup>[46]</sup> Weitere Verwendungsmöglichkeiten stellen die Kupfer-katalysierte 1,4-Addition von  $\text{Et}_2\text{Zn}$  an Enone und andere  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Systeme,<sup>[47]</sup> die Kupfer-katalysierte allylische Alkylierung,<sup>[48]</sup> die Palladium-katalysierte intramolekulare Heckreaktion<sup>[49]</sup> und Hydrosilylierung,<sup>[50]</sup> die Nickel-katalysierte Hydrovinylierung<sup>[51]</sup> sowie die Iridium-katalysierte allylische Substitution dar.<sup>[52]</sup> Kürzlich zeigten Feringa und de Vries für die Iridium-katalysierte Hydrierung von *N*-Aryliminen hohe Enantioselektivitäten mit BINOL-Phosphoramiditliganden.<sup>[53]</sup> Auch für die Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Ketonen sind mittlerweile Beispiele mit monodentate Liganden bekannt. Jedoch wird hierbei zusätzlich noch ein chirales Diamin benötigt.<sup>[54]</sup>



**Schema 9:** Rhodium-katalysierte konjugierte Addition von Phenylboronsäure an ein cyclisches Enon **36** mit 95 % *ee* (*R*).

Betrachtet man nur die paarweise Mischung eines chiralen und eines achiralen Liganden, so lassen sich bei jeweils zehn Liganden bereits 100 neue Katalysatoren generieren, ohne dabei neue Liganden synthetisiert zu haben. Bei größeren Ligandenbibliotheken ergibt sich somit schnell eine riesige Anzahl neuer Katalysatoren.

Um in Ligandenmischungen einen möglichst hohen Anteil der gewünschten Heterokombination zu erzielen, sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Zum einen, wie im Beispiel des Aliskirens (**32**), lässt sich die unerwünschte achirale Homokombination durch einen erhöhten Anteil (2 eq) des chiralen Liganden **33** (teilweise) unterdrücken. Alternativ zeigte Gennari 2005, dass durch Verwendung von nichtäquivalenten Anteilen zweier Liganden in Ligandenmischungen bei gleichbleibendem Ligand-zu-Metall-Verhältnis sich weitere Verbesserungen der Enantioselektivität einstellen.<sup>[55]</sup>

Ein weiterer Ansatz basiert auf nichtkovalenten Wechselwirkungen von monodentaten Liganden untereinander, um so den Anteil der Heterokombination zu beeinflussen. Dabei



treten zusätzlich zu den primären Metall-Ligand-Bindung noch sekundäre intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den monodentaten Liganden auf. Breit und Seiche beschrieben erstmals, basierend auf dem Prinzip der bekannten Dimerisierungseigenschaften der Tautomeren 2-Pyridon / 2-Hydroxypyridin durch Wasserstoffbrücken, dieses Konzept von Selbstanlagerung („*self-assembly*“) in der regioselektiven Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen.<sup>[56]</sup> Weitere Inspiration durch die DNA-Basenpaarung führte ausschließlich zur Bildung von Heterodimeren **40**, welche auch in der enantioselektiven Hydrierung funktionalisierter Olefine untersucht wurden (Abbildung 5, A).<sup>[57]</sup>

Weitere kombinatorische Ansätze durch Verwendung von Metall-Ligand-Bindungen zeigten unter anderem die Gruppen von Takacs, Reek und van Leeuwen. Bei Takacs basieren die Katalysatoren dabei auf zwei Metallzentren, einem Strukturelement (Zn) und dem aktiven Katalysezentrum (Pd) der katalytischen allylischen Aminierung. Aus sterischen Gründen wird dabei ausschließlich das Heterodimer **41** gebildet (Abbildung 5, B).<sup>[58]</sup>

Reek und van Leeuwen entwickelten ein Zink-Porphyrin-Pyridylsystem, in dem ein monodentater Ligand im Porphyringrundgerüst intergriert ist. Ein zweiter monodentater Ligand bindet über einen zusätzliche Pyridinrest ans Zinkzentrum. Mit Rhodium bildet sich daraus ein aktiver Katalysator **42** für die enantioselektive Hydrierung von Enamiden.<sup>[59]</sup> Weitere Zink-Porphyrinsysteme konnten erfolgreich in der katalytischen Hydroformylierung oder allylische Alkylierung eingesetzt werden (Abbildung 5, C).<sup>[60, 61]</sup>

Braunstein *et al.* zeigten die Darstellung von Heterometallkomplexen **43** durch P,N-Liganden. Diese Komplexe katalysieren die Oligomerisierung von Ethylen zu linearen  $\alpha$ -Olefinen (Abbildung 5, D).<sup>[62]</sup>

Gennari nutzt in einem anderen Modell die Wechselwirkung von Säure- und Basengruppen in der Ligandenstruktur **44** und **45** aus, welche durch gegenseitige intermolekulare Interaktion vermehrt zur Bildung des Heterokomplexes führen sollte. Dies fand Anwendung in der Rhodium-katalysierten enantioselektiven Hydrierung (Abbildung 5, E).<sup>[63]</sup>

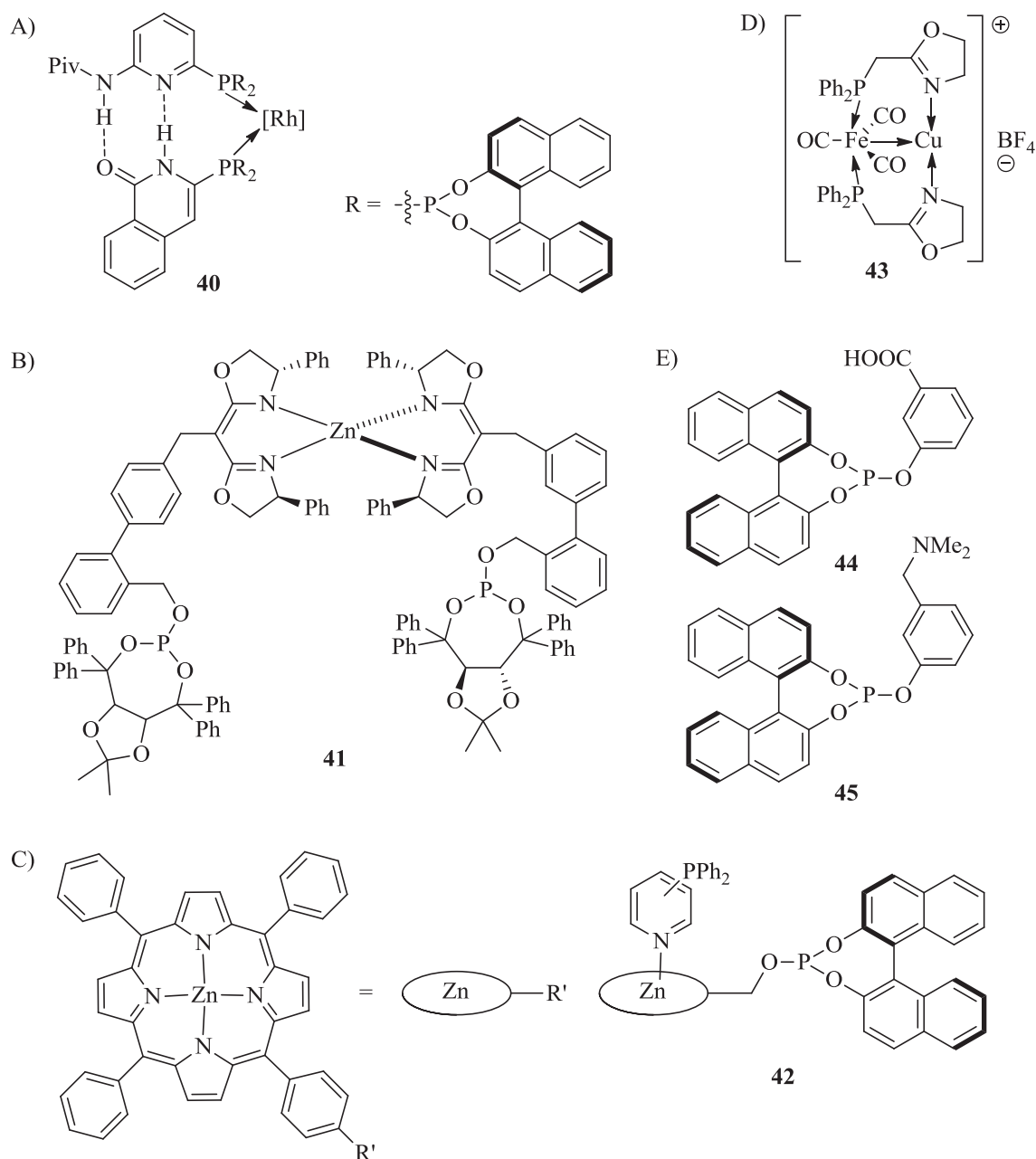


Abbildung 5: Beispiele von „self-assembly“-Liganden

## 1.5 Sekundäre Phosphinoxide<sup>[64]</sup>

Sekundäre Phosphinoxide (SPO) werden seit 2001 vermehrt in homogener Katalyse angewendet. Es handelt sich dabei um Liganden, welche relativ oxidationsstabil und inert gegenüber Wasser sind. In Lösung liegt das pentavalente „Oxo“-Tautomer **46** im chemischen Gleichgewicht mit der trivalenten Hydroxyspezies **47** vor. Dieses Gleichgewicht, welches bei Raumtemperatur von der tetrakoordinierten Form dominiert wird, kann entweder durch