Charakterisierung von Intermediaten in Cobalt-vermittelten Reaktionen

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Friedrich Kreyenschmidt

aus Friesoythe

Göttingen, 2019

Betreuungsausschuss:

Prof. Dr. Konrad Koszinowski, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Prof. Dr. Lutz Ackermann, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission:

Referent: Prof. Dr. Konrad Koszinowski, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Korreferent: Prof. Dr. Lutz Ackermann, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Manuel Alcarazo, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Dr. Max M. Hansmann, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Dr. Franziska Thomas, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Dr. Christian Sindlinger, Institut für Anorganische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 2019

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Friedrich Kreyenschmidt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit

„Charakterisierung von Intermediaten in Cobalt-vermittelten Reaktionen“

am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen im Zeitraum vom 01. Oktober 2014 bis zum 29. November 2018 unter der Anleitung von Prof. Dr. Konrad Koszinowski selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel eingesetzt habe.

Göttingen, _____

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski für die Vergabe des Themas, die fachliche Unterstützung und die engagierte wissenschaftliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Lutz Ackermann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Für seine Unterstützung bei der Durchführung von MALDI-massenspektrometrischen Untersuchungen danke ich Herrn Dr. Holm Frauendorf.

Anne-Kathrin Kreyenschmidt danke ich für ihre fachliche Beratung in Fragen der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie.

Ich danke den Mitgliedern des Arbeitskreises Thomas Auth, Andreas Kohl, Marlene Kolter, Finn Kraft, Friederike Lissy, Stefan Lülß, Tobias Parchomyk, René Rahrt und Sebastian Weske für die stete Hilfsbereitschaft und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Mein Dank gilt Kassem Fakih, Valentin Hevelke und Selim Enes Meurer, die ich während ihrer Bachelor-Abschlussarbeiten betreuen durfte.

Marlene Kolter und Tobias Parchomyk danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung.

Teile der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

- [1] *Low-Valent Ate Complexes Formed in Cobalt-Catalyzed Cross-Coupling Reactions with 1,3-Dienes as Additives*
F. Kreyenschmidt, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 1168-1177.

- [2] *Alkene Metalates as Hydrogenation Catalysts*
P. Büschelberger, D. Gärtner, E. Reyes-Rodriguez, F. Kreyenschmidt, K. Koszinowski, A. Jacobi von Wangelin, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 3139-3151.

Inhaltsverzeichnis

1. Cobalt-Katalysatoren in der homogenen Katalyse	1
1.1. Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen	1
1.1.1. Einführung	1
1.1.2. Synthetisches Potential	3
1.1.3. Mechanismen	7
1.2. Cobalt-katalysierte Polymerisationsreaktionen	12
1.2.1 Einführung	12
1.2.2. Koordinative Dien-Polymerisation mit Cobalt-Katalysatoren	14
1.3. Cobalt-katalysierte Hydrierungsreaktionen	17
1.3.1. Einführung	17
1.3.2. Synthetisches Potential	18
1.3.3. Mechanismus	20
1.4. Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen	21
1.4.1. Einführung	21
1.4.2. Synthetisches Potential	22
1.4.3. Mechanismen	24
1.5. Analytische Methoden zur Aufklärung Cobalt-organischer Zwischenstufen	27
2. ESI-Massenspektrometrie	31
2.1. Apparativer Aufbau	31
2.2. ESI-Prozess	32
2.3. Quadrupol-Ionenfallen-Massenanalysatoren	37
2.4. Flugzeit-Massenanalysatoren	40
2.5. Stärken und Limitierungen der ESI-Massenspektrometrie	42
3. Zielsetzung	43
4. Ergebnisse und Diskussion	44
4.1. Charakterisierung der experimentellen Bedingungen	44
4.2. Kreuzkupplungsreaktionen	52
4.2.1. Kreuzkupplungsreaktionen ohne Ligand	52
4.2.1.1. Transmetallierung	52
4.2.1.1.1. CoCl_2 als Präkatalysator	53
4.2.1.1.2. Weitere Cobalt-Präkatalysatoren	64
4.2.1.1.3. Gasphasenreaktivität	66
4.2.1.2. Umsetzung Cobalt-organischer Zwischenstufen mit $\text{R}'\text{X}$	73
4.2.1.2.1. CoCl_2 als Präkatalysator	73

4.2.1.2.2. Weitere Cobalt-Präkatalysatoren	76
4.2.1.2.3. Gasphasenreaktivität	77
4.2.1.3. Mechanistische Erkenntnisse	80
4.2.2. Kreuzkupplungsreaktionen mit Phosphan-Liganden	83
4.2.2.1. Präkatalysatoren vor der Transmetallierung	83
4.2.2.2. Transmetallierung	84
4.2.2.3. Umsetzung Cobalt-organischer Zwischenstufen mit R'X	98
4.2.2.4. Heck-artige Reaktionen.....	103
4.2.3. Kreuzkupplungsreaktionen mit <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Liganden	108
4.2.3.1. Transmetallierung	108
4.2.3.2. Umsetzung Cobalt-organischer Zwischenstufen mit R'X	114
4.2.3.3. Katalysezyklus	116
4.2.4. Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden.....	121
4.2.4.1. Transmetallierung	121
4.2.4.2. Umsetzung Cobalt-organischer Zwischenstufen mit R'X	135
4.2.4.3. Katalysezyklus	142
4.2.5. Vergleich des Einflusses der unterschiedlichen Liganden.....	144
4.3. Polymerisationsreaktionen.....	150
4.3.1. Dien-Polymerisationen mit CoCl ₂ /RLi (R = Alkyl).....	150
4.3.2. Dien-Polymerisationen mit CoCl ₂ /RLi (R = Aryl)	153
4.3.3. Gasphasenreaktivität	154
4.3.4. Mechanismus	155
4.3.5. Quantitative Auswertung	157
4.4. Hydrierungsreaktionen.....	160
4.4.1. ESI-Massenspektrometrische Untersuchungen.....	160
4.4.2. Gasphasenreaktivität	164
4.4.3. Mechanismus	165
4.5. C-H-Aktivierungsreaktionen.....	167
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	174
6. Experimenteller Teil	180
6.1. Materialien und Methoden.....	180
6.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken.....	180
6.1.2. Chemikalien	180
6.1.3. Konzentrationsbestimmung metallorganischer Reagenzien	181
6.2. Synthesen	181
6.2.1. Synthese metallorganischer Reagenzien.....	181
6.2.2. Synthese von Polyisopren	182

6.2.3. Weitere Synthesen	182
6.3. Probenvorbereitung.....	188
6.3.1. Thermometerionen.....	188
6.3.2. Kreuzkupplungsreaktionen und C-H-Aktivierungsreaktionen	188
6.3.3. Polymerisationsreaktionen.....	188
6.3.4. Hydrierungsreaktionen.....	189
6.4. Analytische Methoden	189
6.4.1. ESI-Massenspektrometrie	189
6.4.2. MALDI-Massenspektrometrie	192
6.4.3. NMR-Spektroskopie	192
7. Literatur	193

1. Cobalt-Katalysatoren in der homogenen Katalyse

Homogen katalysierte Prozesse ermöglichen die Durchführung vielfältiger synthetisch relevanter Reaktionen und sind aus der modernen organischen Synthese nicht mehr wegzudenken. Dabei erweisen sich Cobalt-basierte Katalysatorsysteme als vielseitig einsetzbar. Besondere Prominenz hat die Cobalt-Katalyse auf dem Feld der von ROELEN vorgestellten Hydroformylierung von Alkenen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erlangt.^[1] Seit langem etabliert ist der Einsatz von Cobalt auf dem Gebiet der Cycloadditionsreaktionen, so z. B. bei [2+2+2]-Cyclotrimerisierungen von Alkinen oder in der Pauson-Khand-Reaktion, die eine [2+2+1]-Cycloaddition von Alkenen, Alkinen und Kohlenstoffmonoxid zu Cyclopentenon-Strukturen darstellt.^[2] Darüber hinaus erstreckt sich das synthetische Potential von Cobalt-Katalysatoren heute auf Anwendungen in verschiedensten Reaktionsklassen wie z. B. Kreuzkupplungsreaktionen^[3], Heck-artigen Reaktionen^[4], C-H-Aktivierungen^[5], Hydrierungsreaktionen^[6], reduktiven Additionen wie Hydrovinylierungsreaktionen und Hydroacylierungsreaktionen^[7] oder Polymerisationsreaktionen.^[8] Die katalytische Aktivität von Cobalt wird nicht nur in der synthetischen Chemie ausgenutzt, sondern kommt auch in natürlichen biochemischen Prozessen zum Einsatz. So besitzt beispielsweise das Vitamin B₁₂, das in physiologischen Abläufen als Coenzym eine wichtige Rolle spielt, ein Cobalt-Zentrum.^[9] Die hohe Reaktivität von Cobalt-Katalysatoren kann mit dem verhältnismäßig weiten Spektrum an Oxidationsstufen in Verbindung gebracht werden, die die Cobalt-Zentren in Komplexsystemen einnehmen können. So sind Cobalt-Komplexe mit Oxidationsstufen von -I bis hin zu +IV bekannt.^[3,6a,10,11] In Ausnahmefällen existieren auch Komplexe mit Co(+V)-Zentren.^[12] Diese Bandbreite an möglichen Oxidationsstufen ermöglicht in Katalysereaktionen den effizienten Ablauf von Ein-Elektronen- und Zwei-Elektronen-Prozessen im Rahmen von Elementarschritten. Dabei zeigen Cobalt-Katalysatoren in den mechanistischen Abläufen verschiedener Katalyseprozesse eine besondere Neigung zu Ein-Elektronen-Transfer-Prozessen (SET = *single electron transfer*).^[3,4,5,13]

1.1. Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

1.1.1. Einführung

Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen stellen ein unentbehrliches Werkzeug der modernen präparativen Chemie zur zielgerichteten C-C-Bindungsknüpfung

dar.^[14] Sie erlauben den effizienten Aufbau komplexer organischer Strukturen. Das Prinzip der Kreuzkupplungsreaktion besteht in der Umsetzung eines metallorganischen Nukleophils RM ($\text{M} = \text{Li}, \text{BR}'_2, \text{MgCl}, \text{Cu}, \text{ZnCl}, \text{SnR}'_3 \dots$) mit einer organischen Einheit mit aktiviertem C-Atom $\text{R}'\text{X}$ ($\text{X} = \text{Abgangsgruppe}, \text{z. B. Cl, Br, F}_3\text{CSO}_3$) in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung (Schema 1).^[14]

Schema 1: Schematische Darstellung einer Kreuzkupplungsreaktion; M = Metallkomponente; X = Abgangsgruppe.

Der mechanistische Ablauf der Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen besteht nach einer potentiellen Aktivierung des Präkatalysators meist aus einer Abfolge der folgenden Elementarschritte: Oxidative Addition des elektrophilen Substrates, Transmetallierung durch ein metallorganisches Reagenz und reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes (Schema 2). Die genauen mechanistischen Details der Reaktionen können je nach eingesetztem Substrat und Katalysatorsystem erheblich voneinander abweichen. So kann beispielsweise die Transmetallierung in bestimmten Fällen auch vor der oxidativen Addition erfolgen.^[15] Für viele Kreuzkupplungsreaktionen sind die exakten katalytischen Abläufe noch unbekannt.

Schema 2: Allgemeiner Katalysezyklus für eine Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion; L = Ligand; Kat = Übergangsmetall-Zentrum; M = Metallkomponente; R, R' = organischer Rest; X = Abgangsgruppe.

Neben den klassischen Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Elektrophilen und metallorganischen Reagenzien erlaubt die nach ihrem Entdecker benannte Heck-Reaktion den Palladium-katalysierten Austausch eines olefinischen H-Atoms gegen eine Organylgruppe R' ($\text{R}' = \text{Aryl, Vinyl, Allyl, Benzyl}$) (Schema 3).^[16]

Schema 3: Schematische Darstellung der Heck-Reaktion; R = elektronenziehende Gruppe (Ph, COOR'',...); R' = Aryl, Vinyl, Allyl, Benzyl; R'' = organischer Rest; X = Cl, Br, F₃CSO₃; B = Base.

Die weiteste Verbreitung in der Katalyse von Kreuzkupplungsreaktionen besitzen Katalysatoren auf der Basis von Palladium und Nickel.^[17] Die Entwicklung von Prozessen, die die Substitution des teuren Übergangsmetalls Palladium durch kostengünstigere Alternativen erlauben, ist aus ökonomischen Gründen ein wichtiges Forschungsgebiet.^[18] Gleichzeitig existieren Einschränkungen bezüglich des Anwendungsfeldes vieler gängiger Übergangsmetall-Katalysatoren. So sind beispielsweise Palladium-basierte Systeme meist auf Substrate beschränkt, die kein β-H-Atom besitzen, sodass die Kupplung von sp³-Elektrophilen in Kreuzkupplungsreaktionen mit solchen Katalysatoren in vielen Fällen nicht möglich ist.^[19] Bei der Suche nach alternativen Katalysatorsystemen ist in den letzten Jahren Cobalt als eine vielversprechende Alternative immer stärker in den Fokus der Forschung gerückt, wobei zum einen der relativ günstige Rohstoffpreis (Tabelle 1) und zum anderen seine besondere Reaktivität und Selektivität in bestimmten Kreuzkupplungsreaktionen überzeugen.^[20]

Tabelle 1: Weltmarktpreise von Cobalt und Palladium in USD/kg am Handelstag 27.08.2018.^[21]

Metall	Cobalt	Palladium
Weltmarktpreis [USD/kg]	64.50	30503.02

1.1.2. Synthetisches Potential

Die Pionierarbeiten auf dem Feld der Cobalt-katalysierten Kupplungsreaktionen gehen auf KHARASCH und FUCHS zurück. Im Jahre 1941 veröffentlichten sie eine Homokupplungsreaktion diverser aromatischer Grignardreagenzien in Gegenwart von PhBr und katalytischen Mengen CoCl₂.^[22] Als eine der ersten Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen folgte 1943 ebenfalls durch KHARASCH und FUCHS die Umsetzung von PhMgBr mit Vinylchlorid in Gegenwart von CoCl₂ (Schema 4).^[23]

Schema 4: Kreuzkupplung von PhMgBr mit Vinylchlorid zu Styrol in Gegenwart von CoCl₂.

Seit den ursprünglichen Arbeiten wurde das präparative Anwendungsgebiet von Cobalt-basierten Katalysatoren durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und Einsatz von Liganden und anderen Additiven erheblich erweitert, sodass heute zahlreiche Cobalt-Katalysatoren zur Verfügung stehen, die in Kreuzkupplungsreaktionen C-C-Bindungsknüpfungen mit diversen Kombinationen von unterschiedlich hybridisierten C-Atomen ermöglichen (Tabelle 2).^[3] Besonders herausragend ist dabei das Potential bestimmter Cobalt-Komplexe zur Katalyse von Kreuzkupplungsreaktionen mit sp^3 -Substraten. Ein wichtiger Durchbruch in der Bindungsbildung zwischen zwei sp^3 -Zentren gelang dabei OSHIMA und Mitarbeitern im Jahre 2002 mit der Cobalt-katalysierten Umsetzung von Allylmagnesiumchlorid mit verschiedenen Alkylhalogeniden durch den Einsatz des bidentaten Phosphan-Liganden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) (Schema 5).^[20a]

Schema 5: Kreuzkupplung zwischen Allylmagnesiumchlorid und Alkylhalogeniden RX; X = Cl, Br, I.

Tabelle 2: Wichtige Beispiele für Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zur Erzeugung von C-C-Bindungen mit verschiedenen Kombinationen unterschiedlich hybridisierter C-Atome mit den entsprechenden Präkatalysatoren, Liganden und Additiven.

Hybridisierung	R - R'	Präkatalysator	Ligand	Additiv
$sp^3 - sp^3$	Allyl - Alkyl ^[20a]	CoCl ₂	dppp	–
	Alkyl - Alkyl ^[20b]	CoCl ₂	Butadien/Isopren	LiI
$sp^2 - sp^3$	Vinyl - Alkyl ^[24]	Co(acac) ₂	–	NMP ^[a]
	Aryl - Alkyl ^[25]	CoCl ₂	dppe ^[b] /dppp	–
		CoCl ₂	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin	–
		CoCl ₂	dpph	Me ₃ SiCH ₂ MgCl
$sp^2 - sp^2$	Vinyl - Aryl ^[24,26]	Co(acac) ₂	–	NMP
		Co(acac) ₃	PPh ₃	–
	Aryl - Aryl ^[27,28]	CoCl ₂	–	–
		CoF ₂ · 4 H ₂ O	IPr ^[c]	–
		CoCl ₂ · 6 H ₂ O	IPr	–
$sp - sp^2$	Alkynyl - Vinyl ^[29]	Co(acac) ₃	–	–

[a] NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidon; [b] dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; [c] IPr = 1,3-Bis(1,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (*N*-heterocyclischer Carben-Ligand, NHC)

KAMBE und Mitarbeitern gelang 2013 die Kupplung von Alkylhalogeniden mit aliphatischen Grignardreagenzien in Gegenwart von CoCl₂, LiI und stöchiometrischen Mengen der Dien-

Liganden Buta-1,3-dien bzw. Isopren (Schema 6). Durch den Einsatz von tertiären aliphatischen Grignardreagenzien waren dabei auch Produkte mit sterisch anspruchsvollen quartären C-Atomen in hohen Ausbeuten zugänglich.^[20b]

Schema 6: Kreuzkupplung zwischen aliphatischen Grignardreagenzien RMgX und Alkylhalogeniden R'X in Gegenwart von CoCl₂ und Dien-Liganden (Buta-1,3-dien, Isopren). Durch LiI als Additiv kann die Ausbeute der Reaktion erhöht werden.^[20b]

CAHIEZ und AVEDISSIAN erreichten die Bildung von sp²-sp³-Bindungen durch Umsetzung von Vinylhalogeniden mit aliphatischen Grignardreagenzien in Gegenwart von Co(acac)₂ und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) (Schema 7a).^[24] Die Verwendung des bidentaten Phosphan-Liganden dppp und von Diamin-Liganden (z. B. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin) ermöglichte entsprechende sp²-sp³-Bindungsbildungen durch Kreuzkupplung von Alkylhalogeniden mit aromatischen Grignardreagenzien, die vor allem durch OSHIMA und Mitarbeiter publiziert wurden (Schema 7b).^[25]

Schema 7: (a) Kreuzkupplung von aliphatischen Grignardreagenzien mit Vinylhalogeniden in Gegenwart von Co(acac)₂ und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP); (b) Kreuzkupplung von aromatischen Grignardreagenzien mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von CoCl₂ und bidentaten Phosphan- bzw. Amin-Liganden; R = aliphatische organische Reste; R', R'', R''' = organische Reste; X = Cl, Br, I; Ligand = dppp, *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin etc.^[24,25]

Einen wichtigen Beitrag zur Optimierung der Synthesemethoden zur Generierung von sp²-sp³-Bindungen leisteten OSHIMA und Mitarbeiter 2002 durch die Entwicklung einer Cobalt-katalysierten Heck-artigen Reaktion, die die Kreuzkupplung zwischen Styrolderivaten und Alkylhalogeniden erlaubte. Dabei war neben CoCl₂ und dem bidentaten Diphosphan-Liganden 1,6-Bis(diphenylphosphino)hexan (dpph) die Zugabe stöchiometrischer Mengen des Grignardreagenzes Me₃SiCH₂MgCl erforderlich (Schema 8).^[4]

Schema 8: Heck-artige Kreuzkupplungsreaktion zwischen Styrol und Alkylhalogeniden RX in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ und $(\text{dppe})\text{CoCl}_2$.^[4]

Der Aufbau von $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Bindungen in hohen Ausbeuten gelang sowohl CAHIEZ und AVEDISSIAN durch Vinyl-Aryl-Kupplungen zwischen Vinylhalogeniden und aromatischen Grignardreagenzien mit $\text{Co}(\text{acac})_2$ und NMP als auch HAYASHI und Mitarbeitern durch die Kupplung von Vinyltriflaten mit aromatischen Grignardreagenzien unter dem katalytischen Einsatz von $\text{Co}(\text{acac})_3$ und PPh_3 (Schema 9).^[24,26]

Schema 9: Kreuzkupplung von aromatischen Grignardreagenzien mit Vinyltriflaten in Gegenwart von $\text{Co}(\text{acac})_3$ und PPh_3 ; R, R' = organische Reste.^[26]

Als Aryl-Aryl-Kupplungen konnten entsprechende Reaktionen vor allem durch KNOCHEL, CAHIEZ und KORN in die synthetische Praxis eingeführt werden. Dabei wurden Heteroarylhalogenide mit aromatischen und heteroaromatischen Grignardverbindungen in Gegenwart von CoCl_2 in Diethylether zur Reaktion gebracht.^[27]

Vergleichbare Aryl-Aryl-Kupplungen in sehr hohen Ausbeuten erreichten NAKAMURA und Mitarbeiter durch Verwendung von $\text{CoF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sowie des NHC-Liganden IPr bei der Umsetzung von Arylhalogeniden mit aromatischen Grignardreagenzien (Schema 10).^[28]

Schema 10: Kreuzkupplung zwischen aromatischen Grignardreagenzien ArMgX und Arylhalogeniden Ar'X in Gegenwart von Co(II) -Salzen und des *N*-heterocyclischen Carbens IPr; X = Halogen.^[28]

Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungen unter Einbeziehung von sp -hybridisierten Kohlenstoffzentren gelangen vor allem HAYASHI und Mitarbeitern, die 2007 die Umsetzung

von alkynylischen Grignardreagenzien mit Vinyltriflaten in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Co}(\text{acac})_3$ ohne Einsatz von Liganden beschrieben (Schema 11).^[29]

Schema 11: Kreuzkupplung zwischen alkynylischen Grignardreagenzien und Vinyltriflaten in Gegenwart von $\text{Co}(\text{acac})_3$; R, R', R'' = organische Reste.^[29]

1.1.3. Mechanismen

Die genaue Kenntnis der mechanistischen Abläufe in Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ist nicht nur für die metallorganische Grundlagenforschung von Interesse, sondern ist auch die Voraussetzung für eine gezielte Prozessoptimierung durch Weiterentwicklung der Katalysatorsysteme. In der Literatur sind diverse Postulate für Katalysezyklen wichtiger Kreuzkupplungsreaktionen mit Cobalt-basierten Katalysatoren bekannt, die auf der Grundlage von mechanistischen Untersuchungen aufgestellt wurden. Im Folgenden sollen die in der Literatur postulierten Mechanismen von synthetisch besonders interessanten Cobalt-vermittelten Kreuzkupplungen im Detail diskutiert werden. Als Beispiele werden jeweils eine Heck-artige sp^2 - sp^3 -Kupplung, eine sp^2 - sp^2 -Kupplung sowie eine sp^3 - sp^3 -Kreuzkupplung vorgestellt.

Für die von ihnen entwickelte Heck-artige Kupplung zwischen sp^3 -Elektrophilen und Styrolderivaten in Gegenwart von $\text{CoCl}_2/\text{dppe}$ und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ haben OSHIMA und Mitarbeiter zunächst eine Aktivierung des Präkatalysators durch Reduktion zu einer $\text{Co}(0)$ -Neutralspezies postuliert (Schema 12). Die Autoren lassen offen, ob die Aktivierung und der Katalysezyklus über ein- oder zweikernige Intermediate ablaufen. Im Folgenden sind die Abläufe unter der Annahme von einkernigen Zwischenstufen dargestellt. Für den ersten Schritt der Katalysatoraktivierung gingen OSHIMA und Mitarbeiter von einer doppelten Transmetallierung des Präkatalysators ($\text{dppe})\text{CoCl}_2$ durch $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ zum $\text{Co}(+II)$ -Komplex $(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ aus. Durch Ein-Elektronen-Übertragung (SET) vom Cobalt-Zentrum auf das Alkylhalogenid bilden sich die entsprechende kationische $\text{Co}(+III)$ -Spezies und das Radikalanion des Elektrophils. Die $\text{Co}(+III)$ -Spezies geht durch reduktive Eliminierung mit Homokupplung der organischen Reste in die kationische $\text{Co}(+I)$ -Spezies $(\text{dppe})\text{Co}^+$ über, aus der durch erneute Transmetallierung der neutrale $\text{Co}(+I)$ -Komplex $(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ gebildet wird. Laut OSHIMA und Mitarbeitern zerfällt gleichzeitig das

zuvor generierte Radikalanion des Elektrophils in das Organylradikal und das Halogenidion. Das Organylradikal greift die Doppelbindung des Styrolsubstrates unter Erzeugung eines Sekundärradikals an, das an das Cobalt-Zentrum der Spezies $(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ koordiniert. β -Hydrideliminierung führt zur Freisetzung des Produktes und zur Entstehung der Hydridspezies $(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{H}$, aus der durch reduktive Eliminierung von SiMe_4 der aktivierte $\text{Co}(0)$ -Katalysator $(\text{dppe})\text{Co}$ hervorgeht.

Schema 12: Von OSHIMA und Mitarbeitern postulierter Mechanismus der Aktivierung des Präkatalysators für die Heck-artige Kreuzkupplung zwischen Styrolderivaten und Alkylhalogeniden RX in Gegenwart von $\text{CoCl}_2/\text{dppe}$ und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ unter der Annahme einkerniger Intermediate.^[4]

Für den eigentlichen Katalysezyklus haben OSHIMA und Mitarbeiter ähnliche Schritte wie für die Katalysatoraktivierung vorgeschlagen. Zunächst erfolgt eine Ein-Elektronen-Übertragung von einem $\text{Co}(0)$ -Zentrum auf das Alkylhalogenid unter Bildung der kationischen $\text{Co}(+I)$ -Spezies $(\text{dppe})\text{Co}^+$ und des Radikalanions des Elektrophils. Das Radikalanion zerfällt unter Bildung des Organylradikals, welches an die Doppelbindung des Styrolsubstrates addiert. Das dabei entstehende Sekundärradikal koordiniert an $(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$, das durch

Transmetallierung aus $(\text{dppe})\text{Co}^+$ hervorgeht. Aus der resultierenden $\text{Co}(+\text{II})$ -Verbindung entsteht das Produkt durch β -Hydrideliminierung, wodurch gleichzeitig $(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{H}$ gebildet wird. Durch reduktive Eliminierung von SiMe_4 wird die aktive Katalysatorspezies regeneriert (Schema 13).^[4]

Schema 13: Von OSHIMA und Mitarbeitern postulierter Katalysezyklus für die Heck-artige Kreuzkupplung zwischen Styrolderivaten und Alkylhalogeniden RX in Gegenwart von $\text{CoCl}_2/\text{dppe}$ und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ unter der Annahme einkerniger Intermediate.^[4]

OSHIMA und Mitarbeiter konnten das Auftreten von Ein-Elektronen-Übertragungen und die Erzeugung von Radikalen $\text{R}^\bullet$ durch die beobachtete Cyclisierung bei Verwendung des elektrophilen Substrates 6-Brom-1-hexen bestätigen. Die Existenz der Spezies $[(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_n$ ($n = 1$ oder 2) konnte durch UV-Vis-Spektroskopie direkt nachgewiesen werden. Für die übrigen postulierten Cobalt-Komplexe fehlen jedoch direkte Nachweise. Insbesondere ist unklar, ob in Lösung mononukleare oder dinukleare Spezies vorliegen, wobei OSHIMA und Mitarbeiter durch Röntgenkristallstrukturanalyse für den Präkatalysator eine dimere Struktur $[(\text{dppe})\text{CoCl}_2]_2$ in der festen Phase nachweisen konnten.

NAKAMURA und Mitarbeiter haben für die von ihnen entwickelte Cobalt-katalysierte Biarylsynthese in Gegenwart des *N*-heterocyclischen Carben-Liganden IPr je nach eingesetztem Präkatalysator zwei unterschiedliche Katalysezyklen postuliert (Schema 14). Demnach erfolgt beim Einsatz von $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im ersten Schritt die Übertragung eines aromatischen Restes vom Transmetallierungsreagenz auf das Cobalt-Zentrum unter Ausbildung der Cobaltat-Spezies LCoF_2Ar^- ($\text{L} = \text{IPr}$; $\text{Ar} = \text{Arylrest}$). Oxidative Addition des Elektrophils $\text{Ar}'\text{X}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) führt zu einer $\text{Co}(+\text{IV})$ -Spezies, aus der das Biarylprodukt reaktiv eliminiert wird, wobei die $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies LCoF_2X^- gebildet wird. Durch

Transmetallierung wird aus dieser Spezies der aktive Katalysator LCoF_2Ar^- wiederhergestellt. Für die Verwendung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Präkatalysator haben NAKAMURA und Mitarbeiter zunächst die Aktivierung des Präkatalysators unter Homokupplung des Transmetallierungsreagenzes zur aktiven neutralen Katalysatorspezies $\text{L}_n\text{Co}(0)$ postuliert ($\text{L} = \text{IPr}/\text{Lösungsmittelmolekül}$). Durch oxidative Addition des Arylhalogenids $\text{Ar}'\text{X}$ wird die $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies $\text{L}_n\text{CoAr}'\text{X}$ gebildet. Transmetallierung durch ArMgX führt anschließend zur entsprechenden $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies $\text{L}_n\text{CoArAr}'$, aus der durch reduktive Eliminierung das Produkt unter Regeneration des aktiven Katalysators freigesetzt wird.^[28]

Schema 14: Von NAKAMURA und Mitarbeitern postulierte Katalysezyklen für die Kreuzkupplung zwischen aromatischen Grignardreagenzien ArMgX und Arylhalogeniden $\text{Ar}'\text{X}$ in Gegenwart von $\text{Co}(+\text{II})$ -Salzen und des *N*-heterocyclischen Carben-Liganden IPr; links: Katalysezyklus bei Verwendung des Präkatalysators $\text{CoF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; rechts: Katalysezyklus bei Verwendung des Präkatalysators $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; LM = Lösungsmittelmolekül.^[28]

Die beteiligten Cobalt-Spezies konnten durch NAKAMURA und Mitarbeiter nicht direkt nachgewiesen werden, jedoch konnte für $\text{CoF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Präkatalysator der Katalysezyklus durch theoretische Rechnungen untermauert werden.

Für den Mechanismus der von ihnen publizierten Kreuzkupplungsreaktion^[20b] zwischen aliphatischen Grignardreagenzien und Alkylhalogeniden in Gegenwart von CoCl_2 und Dienen wie Isopren oder Buta-1,3-dien haben KAMBE und Mitarbeiter zunächst die Reduktion des $\text{Co}(+\text{II})$ -Präkatalysators CoCl_2 zum entsprechenden $\text{Co}(+\text{I})$ -Salz CoCl postuliert (Schema 15). Transmetallierung durch das Grignardreagenz und anschließende β -Hydrideliminierung führen zur Hydridspezies CoH . Diese reagiert mit drei Einheiten des Dien-Liganden zu einer $\text{Co}(+\text{I})$ -Neutralspezies **A**, die eine dimerisierte Dieneinheit trägt, welche über eine π - und eine σ -Bindung an das Cobalt-Zentrum koordiniert. Ein zusätzliches Dienmolekül liegt als rein

π -gebundener Ligand vor. Durch Übertragung eines organischen Restes aus dem Grignardreagenz entsteht die entsprechende Cobaltat-Spezies **B**. KAMBE und Mitarbeiter haben postuliert, dass aufgrund der hohen Nukleophilie des anionischen Komplexes **B** eine direkte Produktbildung zwischen dem Cobalt-gebundenen Rest R und dem organischen Rest des Alkylhalogenids R'X möglich ist. Alternativ beschreiben sie einen S_N2 -artigen Angriff des Cobaltat-Zentrums aus Komplex **B** auf das Elektrophil unter Bildung des neutralen Co(+III)-Komplexes **C**, der die organischen Reste des Transmetallierungsreagenzes und des Alkylhalogenids enthält. Aus diesem Komplex **C** wird durch reduktive Eliminierung des Produktes die aktive Katalysatorspezies **A** zurückgebildet.^[20b]

Während KAMBE und Mitarbeiter das dimerisierte Dien durch GC-Analyse (GC = Gaschromatographie) nachweisen konnten, existiert kein direkter Nachweis für das Auftreten der Cobalt-Komplexe **A**, **B** und **C**.

Schema 15: Von KAMBE und Mitarbeitern postulierter Katalysezyklus mit vorheriger Aktivierung des Präkatalysators für die Kreuzkupplung zwischen aliphatischen Grignardreagenzien RMgX und Alkylhalogeniden R'X in Gegenwart von CoCl_2 und Buta-1,3-dien; R, R' = aliphatische Reste; R'' = organischer Rest; X = Halogen.^[20b]

Bei den hier dargestellten Mechanismen für ausgewählte Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen handelt es sich um Postulate, für deren Verifizierung eingehende mechanistische Analysen erforderlich sind.

1.2. Cobalt-katalysierte Polymerisationsreaktionen

1.2.1 Einführung

Polymere Strukturen spielen in der Natur beispielsweise als Polypeptide, Polynukleotide oder in der Chemie der Kohlenhydrate eine herausragende Rolle und stellen die Basis wichtiger Naturstoff-Substanzklassen dar.^[30] Doch auch in der synthetischen Chemie sind Polymere von zentraler Bedeutung für die moderne Materialforschung. Die Optimierung bestehender Kunststoffe und die Entwicklung neuer Werkstoffe mit gezieltem Design der Materialeigenschaften sind dabei bedeutsame Tätigkeitsfelder der akademischen und industriellen Forschung.

Bei der Überführung von Monomereinheiten in makromolekulare Strukturen wird in der synthetischen Chemie grundsätzlich zwischen Stufenwachstumsreaktionen und Kettenwachstumsreaktionen unterschieden (Abbildung 1).^[31]

Abbildung 1: Übersicht über die verschiedenen Polymerisationsarten.^[31]

Bei Stufenwachstumsreaktionen handelt es sich um Polyadditionen oder Polykondensationen. Dabei sind grundsätzlich alle Monomereinheiten in der Lage, unabhängig miteinander zu reagieren, sodass es zur Ausbildung verschiedener oligomerer Strukturen in der Reaktionslösung kommt. Durch die Verknüpfung von Einheiten mit beliebigem Oligomerisierungsgrad entstehen schließlich makromolekulare Strukturen. Im Gegensatz dazu werden als Kettenwachstumsreaktionen solche Polymerisationen bezeichnet, bei denen über ein aktives Kettenende ein sukzessiver Einbau von Monomereinheiten in die wachsende Polymerkette erfolgt. Je nach der Art des aktiven Kettenendes wird dabei zwischen radikalischer, anionischer, kationischer und koordinativer Polymerisation differenziert. Während bei den drei erstgenannten Verfahren ein Organylradikal, ein Carbanion oder ein Carbokation als aktives Zentrum vorliegt, ist bei der koordinativen Polymerisation die wachsende Polymerkette an ein Metallzentrum gebunden. Durch π -Anlagerung einer

Monomereinheit an das Metallzentrum kommt es dabei in der Regel zu einer Aktivierung des Monomers und einer anschließenden Insertion in die Polymerkette.^[31]

Als Monomere kommen in der Kettenpolymerisation Moleküle mit olefinischen Struktureinheiten zum Einsatz. Industriell wichtige Substrate mit monoolefinischem Charakter sind vor allem Ethen, Vinylchlorid, Tetrafluorethen, Methylacrylsäuremethylester und Styrol.^[31] Daneben sind auch diolefinische Substrate mit konjugierten Doppelbindungen wie Buta-1,3-dien und Isopren von herausragender ökonomischer Bedeutung. Polybutadien und Polyisopren finden dabei als Synthetischkautschuk vor allem Anwendung in der Reifenherstellung.^[32]

Die Materialeigenschaften von Makromolekülen hängen nicht nur vom Polymerisationsgrad ab, sondern vor allem auch von der Mikrostruktur der Polymere, die sich aus der Art der Verknüpfung der Monomereinheiten ergibt. So kann beispielsweise die Polymerisation von Isopren unter Beteiligung beider Doppelbindungen ablaufen, wobei die neu gebildete Olefineinheit entweder *cis*- oder *trans*-Orientierung aufweisen kann (*cis*-1,4-Verknüpfung bzw. *trans*-1,4-Verknüpfung). Auf der anderen Seite kann die Polymerisation auch so erfolgen, dass nur eine der beiden ursprünglich vorhandenen Doppelbindungen in den Polymerisationsprozess eingebunden ist. Je nachdem, über welche der Doppelbindungen die Polymerisation abläuft, kann dabei zwischen 1,2- und 3,4-Addition unterschieden werden (Schema 16).^[33]

Schema 16: Verschiedene Verknüpfungsmodi in Polyisopren.^[33]

Für die beiden letzteren Verknüpfungsmodi kann zudem unterschieden werden zwischen einer isotaktischen, syndiotaktischen und einer ataktischen Konfiguration der Seitenketten am Kohlenstoffgerüst der Polymerketten (Abbildung 2).^[34]

Abbildung 2: Strukturausschnitte von 1,2-Polyisopren mit verschiedenen Taktizitäten der Seitenketten.^[34]

Da sich die Länge der einzelnen Polymerketten nach dem Ablauf von Polymerisationsreaktionen deutlich unterscheiden kann und daher die meisten Polymerproben Gemische aus Polymerfraktionen mit unterschiedlich langen Ketten darstellen, werden verschiedene Größen zur statistischen Beschreibung von Polymerproben definiert. Das Zahlenmittel der Molmasse $\bar{M}_n$ ist eine Möglichkeit zur Beschreibung der mittleren Molmasse von Polymeren, bei der die Molmasse jeder Polymerfraktion M_i mit ihrem Zahlenanteil in der Polymerprobe gewichtet wird. Entsprechend wird beim Massenmittel der Molmasse $\bar{M}_w$ die Molmasse jeder Polymerfraktion M_i mit dem Anteil ihrer Masse an der Gesamtmasse der Polymerprobe gewichtet (Gleichung 1).^[31]

Gleichung 1: Gleichungen zur Berechnung des Zahlenmittels der Molmasse $\bar{M}_n$ und des Massenmittels der Molmasse $\bar{M}_w$ einer Polymerprobe; M_i = Molare Masse der Polymere der Fraktion i ; m_i = Gesamtmasse der Polymere der Fraktion i ; N_i = Anzahl der Polymere der Fraktion i ; f = Zahl der Polymerfraktionen.^[31]

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i^f N_i M_i}{\sum_i^f N_i} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_i^f m_i M_i}{\sum_i^f m_i} = \frac{\sum_i^f N_i M_i^2}{\sum_i^f N_i M_i}$$

Der Quotient aus dem Massenmittel der Molmasse $\bar{M}_w$ und dem Zahlenmittel der Molmasse $\bar{M}_n$ wird als Polydispersität $\bar{D}$ bezeichnet und dient als Maß für die Breite der Molmassenverteilung. Bei Homopolymeren kann zudem durch Division des Zahlenmittels der Molmasse $\bar{M}_n$ durch die Monomermasse M_{mono} das Zahlenmittel des mittleren Polymerisationsgrades $\bar{X}_n$ berechnet werden (Gleichung 2).^[31]

Gleichung 2: Gleichungen zur Berechnung der Polydispersität $\bar{D}$ und des Zahlenmittels des mittleren Polymerisationsgrades $\bar{X}_n$; $\bar{M}_n$ = Zahlenmittel der Molmasse; $\bar{M}_w$ = Massenmittel der Molmasse; M_{mono} = Monomermasse.^[31]

$$\bar{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad \bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{mono}}$$

1.2.2. Koordinative Dien-Polymerisation mit Cobalt-Katalysatoren

Für das gezielte Design der Mikrostruktur bei der Polymerisation von 1,3-Dienen ist der Einsatz von Übergangsmetall-Katalysatoren unerlässlich. Dabei weisen Katalysatorsysteme

auf der Basis von Cobalt nicht nur eine besondere Vielfalt bezüglich der Steuerungsmöglichkeiten der Mikrostrukturen auf, sondern sie zeichnen sich meist auch durch hohe Aktivitäten und Stereoselektivitäten aus.^[35]

Die von PORRI und RACANELLI 1970 entwickelte Polymerisation von Buta-1,3-dien durch $\text{Co}(\text{acac})_2$ in Gegenwart von AlEt_2Cl und H_2O findet aufgrund ihrer herausragenden Stereoselektivität bis heute Einsatz in der industriellen Produktion von *cis*-1,4-Polybutadien.^[35,36] Ebenso wird die von UENO und Mitarbeitern 1983 publizierte 1,3-Dien-Polymerisation mit $\text{Co}(\text{acac})_3$, AlEt_3 , H_2O und CS_2 industriell zur Produktion von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien eingesetzt.^[35,37]

Die gezielte Herstellung von *trans*-1,4-Polybutadien gelingt durch den Einsatz von CoCl_2 , AlEt_2Cl und NEt_3 nach HANK und Mitarbeitern.^[38]

In den letzten Jahren wurden von RICCI und Mitarbeitern 1,3-Dienpolymerisationen mit CoCl_2 und MAO (Methylaluminoxan) in Gegenwart von Phosphan-Liganden vorgestellt. Dabei lässt sich das Verhältnis der Anteile von *cis*-1,4- zu 1,2-Verknüpfungen im entstehenden Polydien durch geeignete Wahl der Phosphan-Liganden über einen weiten Bereich steuern. So entsteht bei Verwendung von voluminösen, aliphatischen Phosphanen das *cis*-1,4-Produkt in hoher Selektivität.^[35,39a,b] Im Gegensatz dazu wird durch den Einsatz aromatischer Phosphane (PRPh_2 und PR_2Ph ; R = Alkylrest) hauptsächlich das 1,2-Polydien erhalten.^[35,39b-d] Durch weitere Phosphane können verschiedenste Verhältnisse zwischen den Anteilen von *cis*-1,4- zu 1,2-Verknüpfungen im Produkt erreicht werden.^[35,39a,b]

Weitere wichtige Ligandensysteme sind tridentate Dibenzimidazolyl-Liganden, die von KIM und Mitarbeitern zur selektiven Synthese von *cis*-1,4-Polybutadien eingeführt wurden (Schema 17).^[40]

Schema 17: Polymerisation von Buta-1,3-dien mit CoCl_2 , EASC und Dibenzimidazolyl-Liganden zu *cis*-1,4-Polybutadien (links) und mit CoCl_2 , MAO und 2,6-Bis[1-(iminophenyl)ethyl]pyridin zu *cis*-1,4- bzw. *trans*-1,4-Polybutadien (rechts); R = H, Me, Bn; EASC = Ethylaluminiumsesquichlorid ($\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$); MAO = Methylaluminoxan.^[40,41]

Durch CoCl_2 und MAO in Gegenwart von 2,6-Bis[1-(iminophenyl)ethyl]pyridin gelang ZHANG und Mitarbeitern die Verknüpfung von Dienen zu 1,4-Polydienen, wobei durch die Wahl des Verhältnisses zwischen MAO und CoCl_2 selektiv das *cis*- bzw. das *trans*-Produkt erzeugt werden konnte (Schema 17).^[41]

Während nahezu alle bekannten koordinativen Polymerisationen über kationische oder neutrale Komplexe ablaufen, wurde 2003 durch INOUE, TODAKA und IHARA erstmals eine durch Cobaltate initiierte Polymerisation vorgestellt, bei der Methylacrylsäuremethylester als Monomer eingesetzt wurde. Dabei wurden die Cobaltat-Komplexe durch Umsetzung von CoCl_2 mit Organolithiumverbindungen RLi ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, \text{Ph}$) erzeugt.^[42] In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, inwieweit auch die Polymerisation von Dienen als über Cobaltat-Komplexe vermittelte anionisch-koordinative Polymerisation möglich ist.

1.3. Cobalt-katalysierte Hydrierungsreaktionen

1.3.1. Einführung

Hydrierungsreaktionen, die als Addition von elementarem Wasserstoff an ungesättigte funktionelle Gruppen C=C oder C=X (X = Heteroatom) ablaufen, sind von erheblichem synthetischem Interesse und finden unter anderem in industriellen Prozessen Anwendung (Schema 18).^[43] Bekannt ist beispielsweise die Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren zur Fetthärtung in der Nahrungsmittelindustrie.^[44] Bei solchen Hydrierungsreaktionen kommt es zu einer reduktiven vicinalen Anlagerung von H₂ an die ungesättigte Einheit, wobei in der Regel der Einsatz von Katalysatorsystemen erforderlich ist.

Schema 18: Allgemeine Darstellung der katalytischen Hydrierung eines Olefins durch H₂; R¹⁻⁴ = organische Reste; Kat. = Katalysator.

Pionierarbeiten auf dem Feld der Übergangsmetall-katalysierten Hydrierungsreaktionen ungesättigter organischer Verbindungen gehen auf SABATIER und SENDERENS zurück, wobei zunächst Methoden der heterogenen Katalyse zum Einsatz kamen.^[45] Heterogen katalysierte Prozesse spielen bis heute auch industriell eine wichtige Rolle. Bei den eingesetzten Metallen handelt es sich vor allem um die d¹⁰-Übergangsmetalle Nickel (z. B. Raney-Nickel), Palladium (z. B. Lindlar-Katalysator) und Platin.^[46]

Später wurden zahlreiche Hydrierungsverfahren auf der Basis von homogenen Katalysatoren entwickelt, die sich durch hohe Aktivitäten und Chemoselektivitäten auszeichneten. Durchbrüche in der Forschung gelangen dabei vor allem durch die Arbeiten von WILKINSON, SCHROCK und OSBORN sowie CRABTREE, die Katalysatorsysteme auf der Basis von Rhodium und Iridium entwickelten (Abbildung 3).^[47]

Abbildung 3: Strukturformeln bekannter homogener Hydrierungskatalysatoren.^[47]

Im Gegensatz zu den heterogen katalysierten Prozessen ermöglicht die homogene Katalyse enantioselektive Hydrierungen mit hohen Aktivitäten und Selektivitäten. Dabei können durch den Einsatz chiraler Ligandensysteme prochirale ungesättigte Verbindungen selektiv zu einem Enantiomer hydriert werden. Bahnbrechende Entdeckungen auf diesem Gebiet stammen von KNOWLES durch den Einsatz von Rhodium-Komplexen mit chiralen Phosphan-Liganden, sowie von NOYORI durch die Verwendung von chiralen Ruthenium-BINAP-Katalysatoren (BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl).^[48]

Die Weiterentwicklung der bestehenden Katalysatorsysteme unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten ist ein wichtiges Forschungsfeld, wobei unter anderem an der Substitution der bisher hauptsächlich verwendeten Edelmetalle durch kostengünstigere und ressourcenschonendere Alternativen gearbeitet wird. Außerdem besteht in synthetischer Hinsicht das Ziel der Katalysatoroptimierung in der Entwicklung von Systemen mit erhöhten Aktivitäten und Selektivitäten sowie erweiterten Substratbereichen. In diesem Zusammenhang sind in den letzten Jahren verstärkt Hydrierungskatalysatoren auf der Basis von Cobalt in den Fokus der Forschung gerückt.^[6,49]

1.3.2. Synthetisches Potential

BUDZELAAR und Mitarbeiter beschrieben 2005 eine Cobalt-katalysierte Hydrierungsreaktion von mono- und disubstituierten Olefinen, bei der 2,6-Bis(imino)pyridin-Liganden eingesetzt wurden (Abbildung 4).^[49a]

Abbildung 4: Homogene Cobalt-Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen von ungesättigten Substraten mit H₂.^[49a-i,k]

Durch strukturelle Veränderung des Liganden gelang es CHIRIK und Mitarbeitern 2012, dieses Katalysatorsystem auch zur effizienten Hydrierung von stark substituierten Olefinen nutzbar zu machen.^[49b-c] Dabei wurde selbst die enantioselektive Hydrierung von geminal disubstituierten Olefinen ermöglicht. Von HANSON und Mitarbeitern wurden Cobalt-Komplexe mit PNP-Pinzetten-Liganden vorgestellt, die sich durch ein besonders weites Substratspektrum auszeichneten. So ließen sich neben Alkenen auch Aldehyde, Ketone und Imine auf diese Weise reduzieren.^[49d-f] 2014 erfolgte durch CHIRIK und Mitarbeiter die Entwicklung von Cobalt-Komplexen mit bidentaten Diphosphan-Liganden, die hohe Aktivität in der Hydrierung von geminal und 1,2-disubstituierten Alkenen zeigten.^[49g-i] Durch Einsatz des tridentaten Phosphan-Liganden *Triphos* gelang es ELSEVIER, DE BRUIN und Mitarbeitern, ein System zur Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern zu entwickeln.^[49j] Die selektive Reduktion von polaren Doppelbindungen mit hoher Toleranz gegenüber olefinischen Strukturen gelang KEMPE und Mitarbeitern sowie KIRCHNER und Mitarbeitern ab 2015 mit dem Einsatz von PNP-Pinzetten-Liganden auf der Basis von 1,3,5-Triazin- und Pyridingerüsten.^[49k,l] Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren weitere Katalysatorsysteme mit NNP-, PBP- und CCC-Pinzetten-Liganden entwickelt.^[49m-r]

JACOBI VON WANGELIN, WOLF und Mitarbeiter präsentierten 2014 einen strukturell einfachen und präparativ leicht zugänglichen anionischen Hydrierungskatalysator mit einem Cobalt-Zentrum in der Oxidationsstufe $-I$, das durch zwei Anthracen-Liganden (η^4 -C₁₄H₁₀) stabilisiert wurde.^[6a] Dieses Bis(η^4 -anthracen)cobaltat zeigte hohe Aktivität in der Hydrierung zahlreicher Alkene, Alkine, Ketone und Imine. 2017 folgte die Beschreibung weiterer strukturell verwandter Co($-I$)-Katalysatoren, bei denen Naphthalin (η^4 -C₁₀H₈), Cycloocta-1,5-dien (η^4 -C₈H₁₂) und Styrol (η^2 -C₈H₈) die Ligandensphäre bildeten (Abbildung 5).^[6b]

Abbildung 5: Strukturell einfache und leicht zugängliche anionische Co($-I$)-Hydrierungskatalysatoren mit den Liganden Anthracen (η^4 -C₁₄H₁₀), Naphthalin (η^4 -C₁₀H₈), Cycloocta-1,5-dien (η^4 -C₈H₁₂) und Styrol (η^2 -C₈H₈); $x = 0.2$.^[6]

Dabei zeigte sich vor allem Co(η^4 -Naph)(η^4 -COD)⁻ (Naph = Naphthalin, COD = Cycloocta-1,5-dien) dem Bis(η^4 -anthracen)komplex bei der Hydrierung von terminalen Alkenen weit

überlegen. Diese konnten nicht nur in deutlich höheren Ausbeuten umgesetzt werden, sondern auch das Auftreten von Isomerisierungsreaktionen konnte in vielen Fällen vollständig verhindert werden.

1.3.3. Mechanismus

JACOBI VON WANGELIN, WOLF und Mitarbeiter haben für die durch das Bis(η^4 -anthracen)cobaltat vermittelte Hydrierung von Olefinen mit H_2 einen mechanistischen Ablauf für die Aktivierung des Präkatalysators und den Katalysezyklus vorgeschlagen (Schema 19).

Schema 19: Von JACOBI VON WANGELIN, WOLF und Mitarbeitern postulierter Mechanismus der Katalysatoraktivierung und des Katalysezyklus für die durch das Bis(η^4 -anthracen)cobaltat vermittelte Hydrierung von Olefinen mit H_2 ; L = π -Akzeptor (Aromat, Olefin).^[6]

Als erster Schritt der Katalysatoraktivierung wird dabei der redoxneutrale Austausch eines labilen Anthracen-Liganden durch zwei Substratmoleküle vermutet. Der dadurch entstehende Bis(substrat)komplex steht im Gleichgewicht mit einem Mono(substrat)komplex, der durch weitere π -Akzeptor-Liganden (L) stabilisiert wird und als aktive Katalysatorspezies am eigentlichen Katalysezyklus beteiligt ist. Dieser Komplex ist in der Lage, den elementaren Wasserstoff durch oxidative Addition zu aktivieren. Es folgt die Insertion des π -gebundenen Substrates in eine Co-H-Bindung. Durch reduktive Eliminierung des Insertionsproduktes mit einem Hydridsubstituenten wird das hydrierte Produkt freigesetzt, wobei ein weiteres Substratmolekül π -artig an das Cobalt-Zentrum koordiniert und die aktive Mono(substrat)katalysatorspezies zurückgebildet wird.^[6]

1.4. Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen

1.4.1. Einführung

Unter dem Begriff C-H-Aktivierung wird eine Reaktionsklasse zusammengefasst, bei der unter dem Einfluss von Übergangsmetall-Katalysatoren traditionell unreaktive C-H-Bindungen gebrochen werden können und somit eine Aktivierung der jeweiligen C-Atome herbeigeführt wird. In der Regel werden diese aktivierten Spezies für Folgereaktionen eingesetzt, die eine Vielzahl verschiedener Struktur motive synthetisch zugänglich machen. Beispielsweise können durch Umsetzung mit Elektrophilen (z. B. Organylchloriden) oder ungesättigten Verbindungen (Alkenen, Alkinen) C-C-Verknüpfungsreaktionen durchgeführt werden. Daneben ist in vielen Fällen auch die Generierung von C-Heteroatom-Bindungen möglich (Schema 20).^[50]

Schema 20: Schematische Darstellung einer C-H-Aktivierungsreaktion mit ausgewählten Folgereaktionen; R, R', R'' = organische Reste; X = Abgangsgruppe.^[51]

Die selektive Aktivierung von C-H-Bindungen und anschließende Umsetzung mit geeigneten Substraten ist von erheblichem präparativem Interesse und bietet sich in zahlreichen Fällen als effiziente Alternative zu klassischen Kreuzkupplungsreaktionen an. Dabei kann die aufwendige Generierung von entsprechenden Transmetallierungsreagenzien R-M (M = Li, MgCl...) umgangen werden, sodass sich Synthesewege auf der Basis von C-H-Aktivierungen meist durch höhere Atomeffizienz und Ressourcenschonung auszeichnen. Eine stetig wachsende Zahl an Veröffentlichungen mit synthetischen Anwendungen von C-H-Aktivierungsprozessen vor allem auf den Gebieten der Naturstoffsynthese und der pharmazeutischen Synthese unterstreicht die Bedeutung dieser Reaktionsklasse in präparativen Prozessen.^[52] Besonders weit verbreitet auf dem Feld der C-H-Aktivierung sind

Katalysatorsysteme auf der Basis der seltenen 4d-Übergangsmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium, wobei zur Spaltung der unreaktiven C-H-Bindungen oft relativ harsche Reaktionsbedingungen erforderlich sind.^[50,53,54] Ein wesentliches Ziel der modernen Katalysatorforschung besteht daher darin, Katalysatoren auf der Basis der häufigeren und kostengünstigeren 3d-Übergangsmetalle zu entwickeln. Bei der Neuentwicklung von Katalysatoren stehen dabei nicht nur die Rohstoffkosten der verwendeten Metalle im Vordergrund, sondern auch deren Fähigkeit C-H-Aktivierungen unter milden und somit energieschonenden Bedingungen zu ermöglichen. Gleichzeitig werden die jeweilige Reaktivität der 3d-Übergangsmetalle sowie ihre Eignung, bisher unbekannte C-H-Aktivierungsreaktionen zu vermitteln, ausgelotet. In diesem Zusammenhang hat in den letzten Jahren die Cobalt-Katalyse ihr Potential auf dem Feld der C-H-Aktivierungsreaktionen entfaltet.^[51,54,55]

1.4.2. Synthetisches Potential

Die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungen datieren auf das Jahr 1955, als durch MURAHASHI eine durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte cyclisierende *ortho*-Carbonylierung von Aldiminen zu den entsprechenden Isoindolinonen vorgestellt wurde. Die Reaktion erforderte hohe CO-Drücke ($p_{\text{CO}} = 100 - 200 \text{ atm}$) und hohe Temperaturen ($T = 220 - 230 \text{ }^\circ\text{C}$) (Schema 21).^[55a]

Schema 21: Erste bekannte Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung im Rahmen einer cyclisierenden *ortho*-Carbonylierung von Aldiminen nach MURAHASHI.

Seit diesen Anfängen hat sich die Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung zu einem wertvollen und vielseitig einsetzbaren Werkzeug in der organischen Synthese entwickelt. Aufgrund der Vielzahl an Veröffentlichungen zu dem Thema und den mannigfaltigen Synthesemöglichkeiten, die durch Cobalt-Katalysatoren eröffnet werden, können im Folgenden nur einige herausragende Meilensteine in der Entwicklung Cobalt-katalysierter C-H-Aktivierungsreaktionen skizziert werden.

Ein wichtiger Durchbruch auf dem Gebiet der Cobalt-vermittelten Hydroarylierung von ungesättigten Verbindungen gelang YOSHIKAI und Mitarbeitern im Jahre 2010 durch die Umsetzung von internen Alkinen mit 2-Arylpyridinen in Gegenwart von CoBr_2 , PMePh_2 und stöchiometrischen Mengen MeMgCl .^[55b] Später konnte dieser Reaktionstyp auf Indol- und Benzimidazol-Substrate ausgedehnt werden.^[55c]

Auf dem Gebiet der Hydroarylierung von Olefinen konnten YOSHIKAI und Mitarbeiter das hohe regioselektive Steuerungspotential der Cobalt-Katalyse demonstrieren. So zeigte sich bei der Hydroarylierung von Styrolderivaten mit 2-Arylpyridinen in Anwesenheit von CoBr_2 , PCy_3 und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ die regioselektive Bildung des verzweigten Produktes, während die entsprechende Umsetzung beim Einsatz des *N*-heterocyclischen Carben-Liganden $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$ ($\text{IMes} = 1,3\text{-Dimesitylimidazol-2-yliden}$) und des Reduktionsmittels $t\text{BuCH}_2\text{MgBr}$ selektiv das lineare Produkt ergab (Schema 22).^[55d]

Schema 22: Cobalt-katalysierte regioselektive Hydroarylierung von Styrol mit 2-Phenylpyridin nach YOSHIKAI und Mitarbeitern.^[55d]

Das Einsatzfeld von Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen blieb zunächst auf Additionsreaktionen an ungesättigte Verbindungen beschränkt, bis 2012 ACKERMANN und SONG einen Durchbruch in der Umsetzung von C-H-aktivierten Substraten mit organischen Elektrophilen erzielten. Dabei gelang unter Einsatz eines katalytischen Systems aus $\text{Co}(\text{acac})_2$ und $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$ mit CyMgCl die Reaktion von 2-Arylpyridinen und 2-Pyridyl- sowie 2-Pyrimidylindolen mit Arylcarbamaten, -sulfamaten und -chloriden unter Substitution eines *ortho*-H-Atoms der heteroaromatischen Substrate durch den aromatischen Ring der elektrophilen Reagenzien.^[55e,f] YOSHIKAI und Mitarbeiter erreichten die entsprechende Reaktion von Arylchloriden mit Phenylketiminen in Anwesenheit von CoBr_2 , $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$ und $t\text{BuCH}_2\text{MgCl}$ ebenfalls unter sehr milden Bedingungen.^[55g] Im Jahre 2015 konnten ACKERMANN und Mitarbeiter die erste Alkenylierungsreaktion im Rahmen von Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsprozessen durch Reaktion verschiedener Heteroaromaten mit Enolestern in Gegenwart von CoI_2 , $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ und CyMgCl präsentieren.^[55h] Entsprechende Alkylierungsreaktionen mit Alkylchloriden gelangen erstmals im Jahre 2011 durch NAKAMURA und Mitarbeiter und wurden durch ACKERMANN und YOSHIKAI unabhängig

voneinander weiterentwickelt.^[55f,i-k] Dabei gelang ACKERMANN und Mitarbeitern die Umsetzung von 2-Phenylpyridinen mit Alkylchloriden in Gegenwart von $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ und CyMgCl (Schema 23).^[55f]

Schema 23: Umsetzung von 2-Phenylpyridinen mit Alkylchloriden nach ACKERMANN und Mitarbeitern; R, R', R'' = organische Reste; DMPU = Dimethylpropylenharnstoff.^[55f]

Während zunächst hauptsächlich niedervalente Cobalt-Komplexe mit Phosphan- oder NHC-Liganden zum Einsatz kamen, wurden in den letzten Jahren vermehrt höhervalente Cobalt-Katalysatoren mit cyclopentadienylartigen Liganden in die Synthese eingeführt.^[51] Durch diese Katalysatorfamilie konnten zahlreiche Umsetzungen unter milden Bedingungen und in hohen Ausbeuten erzielt werden, wobei auf den stöchiometrischen Einsatz von Grignard-reagenzien verzichtet werden konnte. Hervorgehoben sei an dieser Stelle die Allylierung von Heteroaromaten durch Allylcarbonate, -acetate und -alkohole, die durch GLORIUS, ACKERMANN und MATSUNAGA/KANAI unabhängig voneinander vorgestellt wurde.^[55l-o]

1.4.3. Mechanismen

Für den eigentlichen C-H-Aktivierungsschritt werden in der Literatur je nach Art der eingesetzten Substrate RH und Katalysatoren verschiedene mechanistische Abläufe diskutiert (Schema 24). Dabei wird vielfach zunächst die Ausbildung eines Adduktes zwischen dem aktiven Katalysator und dem Substrat angenommen.^[56]

Schema 24: Ablauf der C-H-Aktivierung ausgehend von einem σ -Addukt über σ -Bindungsmetathese, oxidative Addition und elektrophile Substitution; R, R' = organische Reste; M = Übergangsmetall.^[56]

Für die anschließende Spaltung der C-H-Bindung werden in den meisten Fällen Abläufe postuliert, die auf σ -Bindungsmetathesereaktionen, oxidativen Additionen und elektrophilen Substitutionen basieren.^[56] Während bei der σ -Bindungsmetathese ein viergliedriger Übergangszustand durchlaufen wird, in dem es zu einer konzertierten Transformation der Bindungen kommt, wobei die Oxidationsstufe am Metallzentrum erhalten bleibt, erfolgt bei der oxidativen Addition die direkte Ausbildung einer Metall-R- und einer Metall-H-Bindung unter Erhöhung der Oxidationsstufe. Bei der elektrophilen Substitution greift der aktive Katalysator als Elektrophil das Substrat an und spaltet die C-H-Bindung unter Freisetzung eines Protons.^[56]

Je nach eingesetzten Substraten und Folgereaktionen wurden für Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierungen zahlreiche mechanistische Postulate für die Katalysezyklen publiziert.^[51,54] Da Umsetzungen mit Elektrophilen zu den wichtigsten Folgereaktionen bei C-H-Aktivierungen zählen, sei an dieser Stelle exemplarisch der von YOSHIKAI und GAO sowie ACKERMANN und Mitarbeitern beschriebene Katalysezyklus für die *ortho*-Alkylierung von 2-Phenylpyridinen und Phenylketiminen vorgestellt (Schema 25).^[51,55f,j]

Schema 25: Von YOSHIKAI und GAO sowie ACKERMANN und Mitarbeitern beschriebener Mechanismus für die Cobalt-katalysierte Alkylierung von 2-Phenylpyridinen und Phenylketiminen mit sekundären Alkylhalogeniden; R, R', R'' = organische Reste; X = Cl, Br.^[51,55f,j]

Dabei beschreiben YOSHIKAI und GAO sowie ACKERMANN und Mitarbeiter die Aktivierung des Präkatalysators unter dem Einfluss des Grignardreagenzes RMgX zu einer Co(+I)-

Spezies, die den organischen Rest des Transmetallierungsreagenzes enthält. Unter Cyclometallierung kommt es zur C-H-Aktivierung des Substrates unter Ausbildung einer σ -Bindung zwischen dem Cobalt-Zentrum und einem *ortho*-C-Atom des Substrates. Das freiwerdende Proton verlässt den Komplex gemeinsam mit dem organischen Rest des Transmetallierungsreagenzes. Über einen SET-Mechanismus erfolgt anschließend die oxidative Addition des Alkylhalogenids an das Metallzentrum. Durch reduktive Eliminierung des Produktes und Transmetallierung eines organischen Restes auf das Cobalt-Zentrum wird die aktive Katalysatorspezies zurückgebildet.^[51,55f,j]

Für verwandte Substrate sowie Umsetzungen mit primären Alkylhalogeniden und Arylhalogeniden wurden analoge Abläufe publiziert.^[51,55j,57]

Berücksichtigt werden muss, dass die genauen Abläufe des vorgestellten Mechanismus nicht zweifelsfrei geklärt sind und bisher kein direkter Nachweis für die beteiligten Cobalt-Komplexe erbracht werden konnte. Daher sind weitergehende Untersuchungen erforderlich.

1.5. Analytische Methoden zur Aufklärung Cobalt-organischer Zwischenstufen

Zur Detektion und Charakterisierung von Cobalt-Präkatalysatoren sowie metallorganischen Zwischenstufen in Cobalt-vermittelten homogenen Katalysereaktionen wurden bisher zahlreiche analytische Methoden eingesetzt.

Durch den Einsatz von Röntgenkristallstrukturanalysen konnten die Konstitution und der räumliche Aufbau diverser Präkatalysatoren und möglicher Reaktionsintermediate untersucht werden.^[58] So konnten SEVERIN und Mitarbeiter feststellen, dass das Präkatalysatorsystem aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dppe im Festkörper in Form von trigonal-bipyramidalen Kationen $(\text{dppe})_2\text{CoCl}^+$ und zweikernigen dianionischen Cobaltaten $(\text{dppe})\text{Co}_2\text{Cl}_6^{2-}$ vorliegt (Schema 26).^[58c]

Schema 26: Festkörperstruktur des Präkatalysators nach Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit dppe in THF.^[58c]

Allerdings lassen sich auf diesem Wege ausschließlich Erkenntnisse über die Eigenschaften der untersuchten Spezies im Festkörper gewinnen, während keine Aussagen über dynamische Prozesse in Lösung getroffen werden können.^[58]

Einblicke in die Natur Cobalt-organischer Spezies in Lösung konnten durch NMR-spektroskopische (NMR = Kernspinresonanz) Untersuchungen gewonnen werden. Aufgrund des Kernspins von $I = 7/2$ des monoisotopischen ^{59}Co -Kerns konnten durch ^{59}Co -NMR-Spektroskopie Untersuchungen an Cobalt-organischen Komplexsystemen durchgeführt werden. Dabei konnten unter anderem Aussagen über die Konfiguration der Komplexe sowie die Oxidationsstufen der beteiligten Cobalt-Zentren getroffen werden. Das mit dem großen Kernspin verbundene Quadrupolmoment des ^{59}Co -Kerns, das zu Linienverbreiterungen führt, sowie das breite Frequenzband von mehreren tausend ppm erschweren jedoch die Spektrenauswertung.^[59a]

Auf der Basis von ^1H -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopischen Experimenten konnten Untersuchungen der Ligandensphäre zahlreicher Cobalt-organischer Verbindungen durchgeführt werden, wobei nicht nur genaue Charakterisierungen der entsprechenden Komplexe erreicht werden konnten, sondern zudem auch mechanistische Einblicke in Ligandenaustauschprozesse sowie Katalysatoraktivierungen möglich wurden.^[6a,49h,53c,59b] So konnten JACOBI VON WANGELIN, WOLF und Mitarbeiter bei der Untersuchung der Hydrierung von Olefinen mit H_2 in Gegenwart von $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2^-$ (Anth = Anthracen) die Verdrängung eines Anthracen-Liganden durch zwei Einheiten des olefinischen Substrates NMR-spektroskopisch beobachten.^[6a] Die Einsatzmöglichkeiten von Kernspinresonanz-spektroskopie zur Analyse Cobalt-organischer Systeme sind jedoch durch den Paramagnetismus von $\text{Co}(+\text{II})$ -Zentren deutlich limitiert.^[59d]

Aufgrund der Farbigkeit zahlreicher Cobalt-organischer Komplexe in Lösung konnten UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen zu deren Charakterisierung in vielen Fällen durchgeführt werden. Dabei konnten nicht nur der direkte Nachweis von Intermediaten erbracht, sondern auch Einblicke in die chemische Struktur von Cobalt-organischen Komplexen gewonnen werden.^[4b,58c,60]

IR-spektroskopische Analysen wurden in einigen Fällen unter anderem zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Cobalt-organischen Komplexen herangezogen.^[58d,59c]

Darüber hinaus konnten ESR-Spektroskopie (ESR = Elektronenspinresonanz), Cyclovoltammetrie und Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität Informationen über die elektronischen und magnetischen Eigenschaften ausgewählter Cobalt-Komplexe liefern, wodurch beispielsweise Aussagen über den Dia-/Paramagnetismus bzw. die Spin-Konfiguration der Proben ermöglicht wurden.^[49h,58d,60,61] So konnten CHIRIK und Mitarbeiter die zur Hydrierung von geminalen und 1,2-disubstituierten Olefinen mit H_2 eingesetzten Katalysatoren $(\text{dppe})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{dppbz})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (dppbz = 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol) durch ESR-spektroskopische Untersuchungen als *low-spin*-konfigurierte $\text{Co}(+\text{II})$ -Komplexe charakterisieren.

Durch den Einsatz massenspektrometrischer Methoden kann bei Untersuchungen auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie der direkte Nachweis von organometallischen Verbindungen gelingen, wobei die genauen Zusammensetzungen der Spezies aus dem m/z -Verhältnis und dem Isotopenmuster ermittelt werden können. Durch Verwendung von MALDI-Massenspektrometrie (MALDI = Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation)

gelang beispielsweise der direkte Nachweis eines kationischen $\text{Co}(+\text{III})$ -Intermediates in einer Cobalt-katalysierten Cyclisierungsreaktion.^[62] MALDI-massenspektrometrische Untersuchungen eignen sich jedoch nur für besonders stabile Komplexsysteme.

Als Methode der Wahl bietet sich in der Analyse geladener metallorganischer Spezies ESI-Massenspektrometrie (ESI = Elektrospray-Ionisation) an. Als besonders schonende Ionisationsmethode besitzt die Elektrospray-Ionisation das Potential, metallorganische Verbindungen zerstörungsfrei in die Gasphase zu überführen, um sie anschließend massenspektrometrisch detektieren zu können.^[63] Trotzdem sind ESI-massenspektrometrische Untersuchungen Cobalt-organischer Spezies nur vereinzelt in der Literatur bekannt.^[64] Eine systematische Analyse geladener Cobalt-organischer Intermediate in homogen katalysierten Reaktionen auf der Basis von ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen liegt bisher nicht vor. Dieser Umstand ist vermutlich auf die durch deren hohe Temperatur- und Oxidationsempfindlichkeit bedingte diffizile Handhabung zahlreicher Cobalt-Komplexe zurückzuführen. Im Rahmen von ESI-massenspektrometrischen Analysen erlauben CID-Experimente (engl. *collision induced dissociation* = Stoß-induzierter Zerfall) die Betrachtung der unimolekularen Reaktivität einzelner metallorganischer Spezies in der Gasphase, wobei störende Effekte durch dynamische Gleichgewichte, Gegenionen oder Solvensmoleküle, wie sie in Lösung vorherrschen, ausgeblendet werden können.^[6b,63] Eine planmäßige Anwendung solcher Gasphasenexperimente zur Untersuchung Cobalt-organischer Spezies ist in der Literatur bis jetzt ebenfalls nicht bekannt.

Auf dem Feld der Cobalt-katalysierten Polymerisationsreaktionen sind vor allem Untersuchungen der Präkatalysatorsysteme mit verschiedenen analytischen Methoden in der Literatur bekannt. Dabei wurden neben Röntgenkristallstrukturanalysen zur genauen Bestimmung der Bindungsverhältnisse der eingesetzten Cobalt-Katalysatoren im Festkörper vor allem ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Ligandensysteme durchgeführt.^[8,65] Weitere Charakterisierungen der Cobalt-Katalysatoren konnten durch den Einsatz von ESR-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie und Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität erzielt werden.^[8,66]

Für die *Ex situ*-Analyse der durch Cobalt-katalysierte Polymerisationsreaktionen entstehenden Polymerstrukturen stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung, die eine genaue Analyse der Molmassenverteilungen und der Mikrostrukturen erlauben. Dabei kommen vor allem MALDI-Massenspektrometrie, Gel-Permeations-Chromatographie, NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie (IR = Infrarot) zum Einsatz.^[42,65,67]

Nur wenig ist jedoch in der Literatur zur direkten *In situ*-Untersuchung der koordinativen Polymerisationsvorgänge auf der Basis von Übergangsmetall-Katalysatoren bekannt. Als wesentliche Methode kommt dabei ^1H -NMR-Spektroskopie zum Einsatz, wodurch sich der kontinuierliche Monomerverbrauch und das Wachstum der Polymerketten kinetisch aufgelöst verfolgen lassen.^[68]

Zum tieferen Verständnis der Abläufe von koordinativen Polymerisationsvorgängen ist die genaue Kenntnis der aktiven Zentren, der Molmassenverteilung und der kinetischen Parameter während des Reaktionsablaufes notwendig. Dies erfordert die Entwicklung von zeitaufgelösten *In situ*-Methoden zur Analyse der koordinativen Polymerisationsreaktionen.

Bei der Untersuchung von koordinativen Polymerisationen, die über geladene Komplexe verlaufen, bietet sich die ESI-Massenspektrometrie als wertvolles Instrument der zeitaufgelösten Analyse an. Während ESI-Massenspektrometrie bereits erfolgreich zur Verfolgung von kationisch-koordinativen Polymerisationsreaktionen mit Eisen-, Zirkonium-, Ruthenium-, Palladium- und Rhenium-Zentren eingesetzt werden konnte,^[69] existieren bisher keine Untersuchungen von Cobalt-katalysierten koordinativen Polymerisationsreaktionen. Analysen von anionisch-koordinativen Polymerisationsreaktionen über Metallat-Komplexe mittels ESI-Massenspektrometrie wurden bisher für kein Übergangsmetall durchgeführt.

2. ESI-Massenspektrometrie

2.1. Apparativer Aufbau

Der Einsatz massenspektrometrischer Methoden ist heute auf vielen Feldern der chemischen Analytik von fundamentaler Bedeutung zur Probenidentifikation und -charakterisierung. Das Messprinzip der Massenspektrometrie beruht auf der Ionisierung der Probe und der Überführung der Ionen in die Gasphase. Es folgt die Trennung der Ionen entsprechend ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses (m/z) und schließlich deren Detektion. Abhängig von den verwendeten Methoden zur Ionisierung der Probe und zur Separierung der Ionen im Massenanalysator unterscheidet man verschiedene Klassen von Massenspektrometern. Allen massenspektrometrischen Analysegeräten liegt jedoch ein allgemeiner apparativer Aufbau zugrunde, der sich aus einem Probeneinlass, einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor zusammensetzt (Abbildung 6). Zur Fokussierung und effizienten Überleitung des Ionenstromes zwischen den einzelnen Bauteilen kommen elektrische Linsensysteme als elektrooptische Transferelemente zum Einsatz. Zudem ist ein Vakuumsystem erforderlich, durch das die Ionenquelle (gegebenenfalls), der Massenanalysator und das Detektorsystem unter Vakuumbedingungen betrieben werden können. Die Steuerung der Geräte ebenso wie die Verarbeitung der Messdaten erfolgt computergestützt durch entsprechende Softwareprogramme. Während der Datenverarbeitung werden Massenspektren erzeugt, bei denen die relative Intensität der auftretenden Peaks gegen die jeweiligen m/z -Verhältnisse aufgetragen wird.^[70]

Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers mit den wichtigsten Bauelementen.^[70] Die gestrichelte Linie deutet an, dass in einigen Massenspektrometertypen auch der Probeneinlass Teil des Vakuumsystems ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Massenspektrometer verwendet, bei denen die Überführung der Ionen in die Gasphase auf dem Prinzip der Elektrospray-Ionisation beruhte. Als Massenanalysatoren dienten dabei zum einen eine Quadrupol-Ionenfalle und zum anderen ein Flugzeitanalysator (*time-of-flight*, TOF).

2.2. ESI-Prozess

Besonders auf dem Feld der biochemischen Analytik hat sich die Elektrospray-Ionisation zu einer Standardionisationsmethode im Rahmen massenspektrometrischer Untersuchungen entwickelt, da sie erlaubt, große, nicht volatile, polare Moleküle wie Polypeptide^[71] oder Polynukleotide^[72] direkt aus der Lösung in die Gasphase zu überführen. Die verhältnismäßig einfache Probenvorbereitung sowie die schonenden Bedingungen der Methode machen ESI-Massenspektrometrie zu einem wertvollen Instrument der Analytik empfindlicher Substanzen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Ionisationsmethoden kann das Auftreten von Fragmentationen dabei in vielen Fällen gänzlich verhindert werden.^[70] Das Einsatzspektrum der ESI-Massenspektrometrie wurde im Laufe der Zeit ausgehend von biochemischen Untersuchungen auch auf synthetische Polymere^[73] und kleine polare Moleküle ausgedehnt. In den letzten Jahren zeigte sich das Potential ESI-massenspektrometrischer Untersuchungen als schonende Analysemethode auch auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie. So konnten zahlreiche empfindliche metallorganische Spezies durch Elektrospray-Ionisation in die Gasphase überführt und anschließend massenspektrometrisch analysiert werden.^[74] KOSZINOWSKI und Mitarbeitern gelang dabei die Detektion zahlreicher Übergangsmetall-At-Komplexe bei der Untersuchung der mechanistischen Abläufe in Prozessen der homogenen Katalyse.^[63a-c,e-k]

Die Entwicklung der technischen Grundlagen der Elektrospray-Ionisation geht auf Arbeiten von DOLE und Mitarbeitern in den 1960er Jahren zurück.^[75] Der Durchbruch in der Entwicklung der ESI-Massenspektrometrie zu einer effizient und vielseitig einsetzbaren analytischen Methode gelang jedoch erst im Jahre 1984 durch FENN, der dafür 2002 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde.^[76]

Zur Überführung des Analyten in die Gasphase wird bei der ESI-Massenspektrometrie die stark verdünnte Probelösung mit einer niedrigen Flussrate ($0.1 - 10 \mu\text{L min}^{-1}$) durch eine Metallkapillare gepumpt, an deren Ende eine Hochspannung (2 - 5 kV) angelegt ist.^[77] Je nach Polarität dieser Spannung können selektiv Anionen oder Kationen analysiert werden. Unter dem Einfluss des starken elektrischen Feldgradienten zwischen der Kapillare und einer Gegenelektrode kommt es an der Oberfläche der aus der Kapillare austretenden Analytlösung zu einer Ladungsverschiebung, da sich die Ionen einer bestimmten Polarität auf die Gegenelektrode zu bewegen. Dies führt schließlich zur Ausformung des charakteristischen Taylor-Kegels der Analytlösung an der Kapillarenspitze. Wenn sich der Taylor-Kegel so sehr verjüngt, dass das Rayleigh-Limit überschritten wird, also die Coulomb-Abstoßung der

Oberflächenladung die Oberflächenspannung übersteigt, kommt es zur Freisetzung feiner geladener Tröpfchen aus dem Taylor-Kegel, die einen Überschuss an Analytionen enthalten. Durch den Einsatz eines coaxialen Inertgasstromes (meist Stickstoff) wird die Erzeugung dieses Aerosols unterstützt. Die geladenen Tröpfchen aus Analytionen und Solvensmolekülen bewegen sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes auf den Eingang des Massenspektrometers zu, wobei sie einen Strom aus erhitztem Inertgas passieren und schließlich separierte Analytionen in der Gasphase gebildet werden (Abbildung 7).^[70,77,78]

Abbildung 7: Schematische Darstellung des ESI-Prozesses.^[77]

Zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse bei der Freisetzung einzelner Gasphasenionen aus den ESI-Tröpfchen werden im Wesentlichen zwei Modelle herangezogen: Das *Ion-Evaporation-Modell*^[79] (IEM) und das *Charge-Residue-Modell*^[75] (CRM) (Abbildung 8).

Sowohl nach dem *Ion-Evaporation-Modell* als auch nach dem *Charge-Residue-Modell* kommt es in Folge der Verdampfung von Lösungsmittelmolekülen zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Ladungskonzentration in den ESI-Tröpfchen. Sobald die abstoßenden Coulomb-Kräfte die Kohäsions-Kräfte der ESI-Tröpfchen übersteigen, erfolgt eine Teilung der Tröpfchen in kleinere Einheiten. Durch die laufende Wiederholung dieser Vorgänge entstehen immer feinere Tröpfchen. Gemäß dem *Ion-Evaporation-Modell* wird angenommen, dass die Coulomb-Abstoßung an der Oberfläche der Tröpfchen schließlich so groß wird, dass einzelne Ionen aus den ESI-Tröpfchen direkt in die Gasphase freigesetzt werden. Nach dem *Charge-Residue-Modell* setzt sich die Teilung der ESI-Tröpfchen infolge der Erhöhung der Ladungsdichte so lange fort, bis diese schließlich nur noch ein einzelnes Analytion enthalten.

Nach der Verdampfung verbliebener Solvensmoleküle liegen freie Gasphasenionen vor.^[70,78,80,81]

Es wird angenommen, dass kleine Ionen gemäß dem *Ion-Evaporation-Modell* in die Gasphase übergehen, während das *Charge-Residue-Modell* vor allem für schwere Analytationen Gültigkeit besitzt.

Abbildung 8: Schematische Darstellung der Erzeugung von separierten Gasphasenionen aus den ESI-Tröpfchen nach dem *Ion-Evaporation-Modell* und dem *Charge-Residue-Modell*.^[81]

Um die während der Erzeugung von separierten Gasphasenionen auf die Analytspezies übertragene Energie so gering wie möglich zu halten und somit die beschriebene Methode noch schonender zu gestalten, wurde im Jahre 2000 von YAMAGUCHI und Mitarbeitern die Cryospray-Ionisation (CSI) entwickelt.^[82] Die CSI-Quelle besteht aus einer ESI-Quelle, bei der durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff der Spraygas- und der Trockengasstrom auf bis zu $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt werden können, wodurch besonders milde Ionisationsbedingungen erzeugt werden sollen. Dabei wird angenommen, dass bei der Cryospray-Ionisation der Übergang in die Gasphase nicht wie bei der klassischen Elektrospray-Ionisation durch Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen unterstützt wird, sondern durch eine Erhöhung der Polarisierbarkeit der Analytationen. Diese ist das Ergebnis einer aufgrund der niedrigen Temperatur erhöhten relativen Dielektrizitätskonstante (Gleichung 3).^[83]

Gleichung 3: Gleichungen zur Berechnung der dielektrischen Polarisierung P und der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r ; ϵ_0 = Vakuumpermittivität; E = elektrische Feldstärke; T = Temperatur; θ = Konstante.^[83]

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)E \quad \text{mit: } \epsilon_r = \epsilon_0 \cdot e^{-T/\theta}$$

Zur Quantifizierung der Energieverteilung der analysierten Ionen in ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Vergangenheit sogenannte Thermometerionen eingesetzt.^[84] Dabei handelt es sich um Ionen mit exakt bestimmter Dissoziationsenergie E_0 , die fragmentieren, sobald diese Barriere erreicht wird. Nach der *Survival-Yield*-Methode können aus dem Anteil SY (Gleichung 4) der nicht zu Fragmentationen F^+ zerfallenen intakten Thermometerionen M^+ Rückschlüsse auf die Verteilung der inneren Energie gezogen werden, die die Ionen während des Ionisationsprozesses und des Transfers in das Massenspektrometer erworben haben. Dazu wird bei der massenspektrometrischen Untersuchung eines Thermometerions die Intensität des Mutterions M^+ durch die Summe der Intensitäten des Mutterions M^+ und aller Fragmentationen F^+ geteilt (Gleichung 4).^[84e]

Gleichung 4: Anteil SY nicht zu Fragmentationen F^+ zerfallener Mutterionen M^+ ; I = Intensität.^[84e]

$$SY = \frac{I(M^+)}{I(M^+) + I(F^+)}$$

Unter der Annahme, dass alle Thermometerionen mit einer Energie E unterhalb der Dissoziationsbarriere E_0 als intakte Ionen vorliegen, während alle Thermometerionen mit einer Energie $E \geq E_0$ zerfallen und als Fragmentationen detektiert werden, kann der Wert SY als Anteil der Ionen mit einer Energie $E < E_0$ interpretiert werden. Werden Untersuchungen mit verschiedenen Thermometerionen durchgeführt, so ergibt die Auftragung der jeweiligen Anteile SY gegen die entsprechenden Dissoziationsbarrieren E_0 sigmoidale Kurvenverläufe. Die Ableitung dieser sigmoidalen Verläufe liefert die Verteilung der effektiven inneren Energien der Ionen unter den massenspektrometrischen Messbedingungen.^[84c-e]

Besitzen untersuchte Thermometerionen eine Energie E , die nur wenig größer ist als die Dissoziationsenergie E_0 der Ionen, so ist die Dissoziationsrate oft klein verglichen mit der Zeitskala des Experiments. Daher kann es bereits vor dem Zerfall der Ionen zur Detektion der intakten Verbindungen kommen, was eine systematische Unterschätzung der inneren Energie der Ionen zur Folge hat. Diesen Effekt bezeichnet man als *kinetic shift* (engl. kinetische Verschiebung). Durch eine Anpassung der zugrunde liegenden E_0 -Werte an die experimentellen Bedingungen kann der *kinetic shift* berücksichtigt werden.^[84e,85]

Aufgrund ihrer hohen ESI-Aktivitäten, ihrer unkomplizierten Handhabung und ihres einfachen Fragmentierungsverhaltens haben sich die von DE PAUW und Mitarbeitern in den frühen 1990er Jahren vorgestellten *para*-substituierten Benzylpyridiniumsalze als effektive Thermometerionen erwiesen (Schema 27).^[86] Durch ihre relativ hohen Dissoziationsbarrieren E_0 sind Benzylpyridiniumionen zur Untersuchung der energetischen Verhältnisse unter besonders milden ESI-Bedingungen jedoch nur bedingt geeignet.^[87]

Schema 27: Fragmentierungsverhalten *para*-substituierter Benzylpyridiniumkationen; R = Rest.^[87]

2.3. Quadrupol-Ionenfallen-Massenanalysatoren

Quadrupole sind aus vier zylindrischen oder hyperbolischen Stabelektroden aufgebaut, die so angeordnet sind, dass ihre Achsenquerschnitte die Eckpunkte eines Quadrates bilden. Durch das Anlegen einer Spannung $\Phi_0 = U + V \cdot \cos(\omega t)$, die aus Gleichspannungsanteilen U sowie Wechselspannungsanteilen mit der Amplitude V und der Frequenz $f = \omega/2\pi$ zusammengesetzt ist, wird zwischen den Elektroden ein elektrisches Quadrupolfeld aufgebaut.^[70] Dabei werden jeweils diagonal gegenüberliegende Stabelektroden auf dem gleichen Potential gehalten, während benachbarte Elektroden sich in der Polarität unterscheiden. Ionen, die parallel zu den Stabelektroden in den Quadrupol einfliegen, erfahren durch das Quadrupolfeld senkrecht zu ihrer Flugachse auslenkende Kräfte, die durch den Einfluss der Wechselspannung periodisch wechselnd anziehende und abstoßende Wirkung zeigen. Dadurch werden die Ionen zu oszillierenden Bewegungen um ihre Flugachse gezwungen. Für jede Einstellung von U , V und ω befinden sich dabei nur Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses auf stabilen Trajektorien, sodass diese den Quadrupol passieren und detektiert werden können. Alle Ionen mit abweichenden m/z -Verhältnissen werden so stark abgelenkt, dass sie schließlich mit den Elektroden kollidieren und entladen werden (Abbildung 9). Durch kontinuierliche Änderung der elektrischen Parameter lassen sich somit die Ionen eines weiten m/z -Bereiches analysieren.^[70,88]

Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenanalysators mit Ionen auf stabiler (blau) und instabiler Trajektorie (rot). Rechts: Querschnitt des Quadrupol-Massenanalysators.^[70,88]

Die dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle kann als Weiterentwicklung des linearen Quadrupol-Massenanalysators betrachtet werden und erlaubt die räumliche Fixierung von Ionen definierter m/z -Bereiche auf bestimmten dreidimensionalen Flugbahnen in einem Quadrupolfeld. Quadrupol-Ionenfallen bestehen aus zwei hyperbolischen Endkappen-

elektroden, zwischen denen sich eine Ringelektrode mit ebenfalls hyperbolischer Form befindet. Öffnungen in den Endkappenelektroden dienen als Ein- und Auslass des Analytationenstroms (Abbildung 10). Mithilfe eines elektrischen Quadrupolfeldes, das durch Anlegen einer elektrischen Spannung aus Gleichspannungs- und Wechselspannungskomponenten an die Ringelektrode erzeugt wird, während die Endkappenelektroden geerdet sind, werden die Ionen eines bestimmten Massenbereiches auf dreidimensionalen Flugbahnen in der Ionenfalle fixiert.^[70,88] Um die kinetische Energie der eintretenden Analytationen zu verringern und so eine effektive Fixierung der Ionen im Quadrupolfeld zu gewährleisten, liegt in der Ionenfalle ein inertes Stoßgas (meist Helium) vor, an das die Ionen über Kollisionen einen Teil ihrer kinetischen Energie abgeben.^[88] Durch eine zusätzliche Wechselspannung, die an die Endkappenelektroden angelegt wird, kann die oszillierende Bewegung der Ionen in der Ionenfalle in Richtung dieser Elektroden beeinflusst werden. Dabei kann die Hilfsspannung so gewählt werden, dass Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses resonant angeregt werden, dadurch Energie aufnehmen und so die Ionenfalle in Richtung des Detektors verlassen können. Durch kontinuierliche Veränderung der angelegten elektrischen Spannungen können die Ionen des zu untersuchenden m/z -Bereiches sukzessiv detektiert werden.^[70,88]

Abbildung 10: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Ionenfalle aus einer Ringelektrode und zwei Endkappenelektroden.^[70]

Neben der schrittweisen Zuführung von Ionen mit definierten m/z -Verhältnissen zum Detektor ermöglicht die Ionenfalle auch, durch Einsatz einer Wechselspannung mit einem breiten Frequenzband alle unerwünschten Ionen gleichzeitig auszuwerfen und nur solche

eines bestimmten m/z -Verhältnisses im elektrischen Quadrupolfeld zu speichern. Durch Anlegen einer Wechselspannung V_{exc} an die Endkappenelektroden können diese Ionen resonant angeregt werden, wobei die Amplitude der Wechselspannung so niedrig gehalten wird, dass die betreffenden Ionen die Ionenfalle nicht verlassen können. Die Energieaufnahme durch die Ionen während der resonanten Anregung führt zu Kollisionen mit dem Heliumgas, wodurch unimolekulare Fragmentierungsprozesse der Vorläuferionen eingeleitet werden. Da die entstehenden Fragmentionen sich in ihrem m/z -Verhältnis von den Vorläuferionen unterscheiden, werden sie durch die Anregungsspannung nicht weiter in Resonanz versetzt, sodass nachfolgende Fragmentierungen dieser Ionen meist verhindert werden können. Allerdings erlaubt die Ionenfalle, die entstehenden Fragmentionen zu selektieren und diese durch Einsatz entsprechender Anregungsspannungen gezielt ihrerseits zu fragmentieren (MS^n -Experimente). Durch resonante Anregung der Fragmentionen, die zum Verlassen der Ionenfalle ausreicht, können die Ionen schließlich zur Detektion gebracht werden, wodurch Spektren aufgezeichnet werden können, die für ausgewählte Ionen die charakteristischen Fragmentionenpeaks zeigen. Durch solche Stoß-induzierten Zerfallsexperimente können nicht nur wichtige Informationen zur Identifizierung unbekannter Analytione gewonnen werden, sondern darüber hinaus lassen sich Einblicke in die unimolekulare Gasphasenreaktivität ausgewählter Spezies erreichen. Dies erlaubt die direkte analytische Verfolgung wichtiger Elementarreaktionen und kann zudem Informationen zu thermodynamischen und kinetischen Größen der untersuchten Reaktionen liefern.^[70,88,89]

2.4. Flugzeit-Massenanalysatoren

Relativ hohe Massenauflösungen lassen sich durch den Einsatz von Flugzeit-Massenanalysatoren erreichen, bei denen die Massenselektion aufgrund unterschiedlicher Flugzeiten von Ionen verschiedener m/z -Verhältnisse erfolgt (Abbildung 11a). Dabei werden die Analytione der Ladung $q = z \cdot e$ zunächst in einem homogenen elektrischen Feld mit der Spannung U beschleunigt, wodurch die elektrische Energie $E_{elek} = U \cdot q$ als kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ an die Ionen abgegeben wird (Gleichung 5a). Anschließend treten die Ionen in einen feldfreien Flugraum der Länge L ein, bevor sie den Detektor erreichen, über den die Flugzeit t ermittelt werden kann (Gleichung 5b). Bei bekannter Flugstrecke L und Beschleunigungsspannung U kann aus der gemessenen Flugzeit das m/z -Verhältnis der detektierten Ionen direkt ermittelt werden (Gleichung 5c).^[70,88,90]

Gleichung 5: Herleitung der Gleichung für die Abhängigkeit zwischen dem m/z -Verhältnis der Analytione und ihrer Flugzeit t , der Flugstrecke L und der Beschleunigungsspannung U in der Flugzeitmassenspektrometrie.

$$U \cdot z \cdot e = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (a)$$

$$U \cdot z \cdot e = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \left(\frac{L}{t}\right)^2 \quad (b)$$

$$\frac{m}{z} = \frac{2 U e t^2}{L^2} \quad (c)$$

In Flugzeit-Massenanalysatoren wird das Auflösungsvermögen durch die Tatsache limitiert, dass die Analytione identischer Masse nach dem Ionisationsprozess nicht alle die exakt gleiche kinetische Ausgangsenergie $E_{kin 0}$ besitzen und somit nicht zum selben Zeitpunkt t detektiert werden. Durch den Einsatz eines Reflektrons lässt sich der Einfluss der kinetischen Ausgangsenergie auf die Flugzeit deutlich minimieren und damit die Massengenauigkeit des Analysators steigern. Dabei handelt es sich um ein Elektrodensystem, das im Anschluss an die feldfreie Flugstrecke ein elektrisches Umkehrfeld erzeugt, welches dem Beschleunigungsfeld entgegengerichtet ist. Darin werden die Ionen abgebremst und anschließend in die Gegenrichtung beschleunigt, bevor sie nach einer weiteren feldfreien Flugstrecke auf den Detektor treffen. In das elektrische Feld des Reflektrons dringen bei gleichem m/z -Verhältnis Ionen mit höherer kinetischer Energie weiter ein. Somit haben die Ionen mit höherer kinetischer Energie nach Rückbeschleunigung und Erreichen des Detektors eine längere Flugstrecke L zurückgelegt. Diese Anpassung der Flugstreckenlänge L an die kinetische Energie E_{kin} für Ionen gleicher Masse führt dazu, dass alle Ionen gleichen m/z -

Verhältnisses zum nahezu identischen Zeitpunkt den Detektor erreichen (Abbildung 11b). Auf diese Weise wird der Fehler der Flugzeitmessung Δt verringert, was sich in der höheren Massengenauigkeit des Flugzeitanalysators niederschlägt.^[70,88,90]

(a) Lineares Flugzeitmassenspektrometer

Abbildung 11: (a) Schematische Darstellung der Massenselektion in einem linearen Flugzeitmassenspektrometer mit vorgeschaltetem Quadrupol-Massenfilter für zwei Ionen mit unterschiedlichen Massen m_1 und m_2 . In diesem Beispiel erfolgt die Ionenfokussierung vor dem Eintritt in den Analysator durch zwei Ionentrichter und einen Hexapol. Außerdem sind ein Quadrupol-Massenfilter und eine Quadrupol-Kollisionszelle dargestellt, um den Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Flugzeitmassenspektrometers wiederzugeben. (b) Wirkungsweise eines Reflektrons verdeutlicht am Beispiel zweier Ionen mit identischer Masse und unterschiedlicher kinetischer Energie.^[70]

2.5. Stärken und Limitierungen der ESI-Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektrometrie zeichnet sich durch den hohen Informationsgehalt aus, der sich über die untersuchte Probe generieren lässt. So können über das m/z -Verhältnis und das Isotopenmuster der Peaks weitgehende Aussagen bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung der Analytione getroffen werden. Verglichen mit anderen massenspektrometrischen Ionisationsmethoden erweist sich ESI als besonders schonend, wodurch auch die Detektion von Spezies mit schwachen nichtkovalenten Bindungen möglich ist.^[63b] Aufgrund der kontinuierlichen Ionisationsmethode, die in vielen Fällen keine aufwendige Probenvorbereitung erfordert, lassen sich ESI-Massenspektrometer mit chromatographischen Aufreinigungsverfahren (z. B. HPLC) koppeln, um auch komplexe Probenmischungen effizient analysieren zu können.^[77] Gasphasenfragmentierungsexperimente erlauben die direkte Untersuchung unimolekularer Reaktionen in der Gasphase ohne den störenden Einfluss von Gegenionen oder Solvatationseffekten.^[89b] Aus dem Fragmentierungsverhalten der Analytione können in vielen Fällen Informationen über deren strukturellen Aufbau abgeleitet werden.

Als nachteilig erweist sich bei ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen die Limitierung auf geladene Spezies. Außerdem besteht die Möglichkeit der Aggregation der Analytione durch die Erhöhung der Teilchenkonzentration in den Nanotröpfchen während des ESI-Prozesses. Auf diesem Wege können artifiziell Addukte erzeugt werden, die so in Lösung nicht vorliegen. Quantitative Aussagen sind auf der Basis von ESI-massenspektrometrischen Analysen nur bedingt möglich, da die Peakintensität der Analytspezies nicht nur von ihrer Konzentration in Lösung, sondern auch von ihrer ESI-Aktivität abhängt. So befinden sich während des ESI-Prozesses Ionen mit hoher Oberflächenaktivität tendenziell eher in der äußeren Sphäre der ESI-Nanotröpfchen. Beim Übergang in die Gasphase sind diese Spezies dadurch im Vergleich zu ihrer Konzentration in Lösung überrepräsentiert.^[77,91]

3. Zielsetzung

Cobalt-basierte homogene Katalysatoren zeichnen sich in zahlreichen Reaktionsklassen durch hohe Effizienz, Reaktivität und Selektivität aus. Dem hohen synthetischen Potential der Cobalt-Katalyse steht jedoch in den meisten Fällen ein nur unzureichendes Verständnis der zugrunde liegenden mechanistischen Abläufe sowie der Aggregation und Stöchiometrie der beteiligten Cobalt-Spezies gegenüber. Dabei ist die detaillierte Aufklärung der Wirkungsweise von Cobalt-Katalysatoren die Voraussetzung für eine zielgerichtete Prozessoptimierung durch Weiterentwicklung der Katalysatorsysteme.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, den Einblick in die mechanistischen Abläufe von ausgewählten Cobalt-vermittelten Kreuzkupplungen, Polymerisationen, Hydrierungen und C-H-Aktivierungen zu vertiefen. Da in bisherigen mechanistischen Annahmen das Auftreten geladener Cobalt-Spezies als wichtige Intermediate postuliert wurde, wird im Rahmen dieser Arbeit die ESI-Massenspektrometrie als analytische Methode der Wahl eingesetzt. Dabei ist zunächst eine Charakterisierung der experimentellen Bedingungen durch den Einsatz von Thermometerionen vorzunehmen. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass At-Komplexe auf dem Feld der Übergangsmetall-Katalyse als Reaktionsintermediate von zentraler Bedeutung sein können.^[63a-c,f-k] Im Rahmen dieser Arbeit soll daher erstmals eine systematische Studie zur Entstehung von Cobaltat-Komplexen vorgelegt werden.

Neben der Detektion der in den betrachteten Reaktionen entstehenden Organocobalt-Spezies liegt ein besonderer Fokus der Untersuchung auf der Analyse der unimolekularen Reaktivität dieser Komplexe im Rahmen von Gasphasenexperimenten.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Charakterisierung der experimentellen Bedingungen

Bevor die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen von Reaktionen mit homogenen Cobalt-Katalysatoren durchgeführt wurden, erfolgte zunächst eine Charakterisierung der energetischen Bedingungen, denen die Ionen bei dieser Analysemethode ausgesetzt sind. Da die zerstörungsfreie Analyse empfindlicher metallorganischer Ionen besonders schonende Verhältnisse erfordert, lag der Fokus der Untersuchung dabei auf der Frage, ob und inwiefern durch den Einsatz von Cryospray-Ionisation noch mildere Konditionen als durch klassische Elektrospray-Ionisation erzeugt werden können. Die folgenden Untersuchungen wurden am micrOTOF-QII-Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt.

Wahl der Thermometerionen. Um die durchschnittliche innere Energie E_0 , die die Analytationen nach Ionisation und Transfer in das Massenspektrometer besitzen, zu bestimmen, wurden Thermometerionen eingesetzt. Da die hier untersuchte Fragestellung Thermometerionen mit besonders niedrigen Dissoziationsbarrieren erforderte, wurden als etablierte Thermometerverbindungen nur die relativ dissoziationslabilen Benzylpyridiniumionen mit MeO-, Me und H-Substituenten in *para*-Position zum Einsatz gebracht, deren experimentell bestimmte Dissoziationsenergien $E_{0,\text{exp}}$ zwischen 180 und 250 kJ mol⁻¹ liegen.^[87] Als zusätzliche Thermometerionen, die sich durch höhere Dissoziationslabilität auszeichnen sollten, wurden erstmals mikrosolvatisierte Alkalimetallkationen $\text{M}(\text{H}_3\text{CCN})_n^+$ (M = Na, Cs) verwendet. Die Fragmentierung dieser Ionen führte ausschließlich zum schrittweisen Verlust einzelner Lösungsmittelmoleküle ohne konkurrierende Fragmentierungskanäle, was die Interpretation der Messdaten besonders unkompliziert machte.

Da die Dissoziationsbarrieren E_0 der Kationen $\text{M}(\text{H}_3\text{CCN})_n^+$ sowohl auf experimentellem^[92] als auch auf theoretischem^[93] Wege in jeweils hoher Übereinstimmung bestimmt worden waren, konnten die entsprechenden Werte als sehr valide angesehen werden (Tabelle 3). Dabei zeigte sich, dass die E_0 -Werte deutlich unter denjenigen für die Benzylpyridiniumionen lagen, sodass mikrosolvatisierte Alkalimetallkationen als vielversprechende Thermometerionen zur Determination der energetischen Verhältnisse unter milden ESI- bzw. CSI-Bedingungen erschienen. Bei den $\text{M}(\text{H}_3\text{CCN})_n^+$ -Ionen handelt es sich um vergleichsweise kleine Verbindungen, die eine mit den Benzylpyridiniumionen vergleichbare oder etwas niedrigere Anzahl an internen Freiheitsgraden N_{vib} aufweisen.

Tabelle 3: Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen verwendete Thermometerionen mit den zugehörigen experimentell^[87,92] und theoretisch^[93] ermittelten Dissoziationsbarrieren $E_{0,\text{exp}}$ und $E_{0,\text{theo}}$.^[a]

Thermometerion	$E_{0,\text{exp}}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{0,\text{theo}}$ (kJ mol ⁻¹) ^[a]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{NH}_5^+$	249	322
$p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{NH}_5^+$	218	291
$p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{NH}_5^+$	186	230
$\text{Na}(\text{H}_3\text{CCN})_2^+$	104	109
$\text{Na}(\text{H}_3\text{CCN})_3^+$	86.6	85.9
$\text{Na}(\text{H}_3\text{CCN})_4^+$	64.4	69.5
$\text{Cs}(\text{H}_3\text{CCN})^+$	80.1	82.0
$\text{Cs}(\text{H}_3\text{CCN})_2^+$	71.0	69.5
$\text{Cs}(\text{H}_3\text{CCN})_3^+$	62.4	66.6
$\text{Cs}(\text{H}_3\text{CCN})_4^+$	53.4	55.0

[a] Bei der Ermittlung der theoretischen Werte wurde der *kinetic shift* berücksichtigt. Die relativ starken Abweichungen zwischen den Werten $E_{0,\text{exp}}$ und $E_{0,\text{theo}}$ für die Benzylpyridiniumsalze sind auf den Einfluss des *kinetic shift* zurückzuführen, der im Falle der mikrosolvatisierten Alkalimetallkationen schwächer ausgeprägt ist.

Beim Einsatz der Thermometerionen war zu berücksichtigen, dass der gemessene Fragmentionenanteil möglicherweise durch das Auftreten von Rückreaktionen in der Gasphase verzerrt wurde. Im Falle der Benzylpyridiniumionen war dieser Effekt zu vernachlässigen, da Pyridin nur durch die Fragmentierungsreaktion gebildet wurde und daher der Pyridinpartialdruck in der Ionenquelle und der Transferregion des Massenspektrometers gering war. Die mikrosolvatisierten Alkalimetallkationen $\text{M}(\text{H}_3\text{CCN})_n^+$ jedoch mussten in Acetonitril gelöst in das Massenspektrometer injiziert werden, sodass Acetonitrilmoleküle nicht nur durch Fragmentierungsprozesse, sondern auch aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels in der Ionenquelle vorhanden waren. Somit stieg durch den erhöhten Acetonitril-Partialdruck bei Verwendung der $\text{M}(\text{H}_3\text{CCN})_n^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$) die Wahrscheinlichkeit für Assoziierungsprozesse und damit möglicherweise der Grad der Reversibilität der Dissoziierungsreaktionen.

In ersten Versuchen zur Erzeugung der mikrosolvatisierten Natriumkationen wurden 1-mmolare Lösungen von NaI in Acetonitril hergestellt. In den entsprechenden ESI-Massenspektren wurden jedoch hauptsächlich Aggregate der Zusammensetzung $\text{Na}_x\text{I}_{x-1}^+$ ($x = 2 - 20$) detektiert. ESI-massenspektrometrische Untersuchungen von 1-mmolaren Lösungen der Alkalimetalltetraphenylborate MBPh_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$) in $\text{H}_3\text{CCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 : 1) hingegen zeigten die Entstehung der Ionen $\text{M}(\text{H}_3\text{CCN})_n^+$ ($n = 0 - 3$) (Abbildung 12). Das Lösungsmittelgemisch wurde eingesetzt, um die Kühlung der Probelösungen unter den Gefrierpunkt von Acetonitril zu ermöglichen.

Abbildung 12: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung von CsBPh₄ (1 mM) in H₃CCN/CH₂Cl₂ (3 : 1) bei Raumtemperatur; $T_{\text{Trockengas}} = 50\text{ °C}$.

Wahl der Messparameter. Um die Energieübertragung durch Cryospray-Ionisation und klassische Elektrospray-Ionisation effektiv vergleichen zu können, war es zunächst notwendig, die instrumentellen Messparameter so zu wählen, dass besonders schonende Bedingungen während der Ionisation und des anschließenden Ionentransfers gewährleistet wurden. Zur Optimierung der Geräteeinstellungen am Massenspektrometer hin zu möglichst milden Bedingungen wurden in Vorexperimenten die Thermometerionen eingesetzt. Durch Veränderungen im Intensitätsverhältnis zwischen Mutterionen M^+ und Fragmentionen F^+ konnte der Einfluss der Parametereinstellungen auf die Milde der Messbedingungen unmittelbar beobachtet werden. Die Untersuchung der energetischen Bedingungen mit Thermometerionen erforderte verlässliche relative Signalintensitäten. Daher war bei der Anpassung der Geräteeinstellungen das Phänomen der massenabhängigen Ionentransmission zu berücksichtigen. Weil die Quadrupol- und Hexapol-Einheiten sowie die ionenoptischen Bauteile einen m/z -abhängigen Transfer der Ionen bewirken, konnte es bei unzureichenden Parametereinstellungen ansonsten zu deutlichen Verzerrungen der Intensitätsverhältnisse in den resultierenden Massenspektren kommen.

Besonders deutliche Intensitätsverschiebungen in den Massenspektren bewirkten die an die beiden Ionentrichter und die zweite Quadrupol-Einheit des verwendeten micrOTOF-QII-Massenspektrometers angelegten Spannungen. Beispielsweise bewirkte eine Änderung der Spannungsamplitude an letztgenannter Baueinheit von 100 V_{pp} zu 250 V_{pp} eine deutliche Unterdrückung der Signalintensität von Ionen in der niedrigen m/z -Region zugunsten von Ionen im mittleren Massenbereich. Dadurch wurden die Anteile *SY* (*survival yield*) nicht

fragmentierter Ionen für die verschiedenen Thermometerionen künstlich zu höheren Werten verschoben, was bei der Auftragung der SY -Werte der Thermometerionen gegen die jeweiligen Dissoziationsbarrieren $E_{0,\text{exp}}$ zur Entstehung einer extrem steilen Sigmoidalkurve führte (Abbildung 13). Der Kurvenverlauf entspräche einer unrealistisch schmalen Energieverteilung der Ionen und war somit eindeutig auf den Effekt der massenabhängigen Ionen­transmission zurückzuführen.

Abbildung 13: Auftragung der Anteile unfragmentierter Thermometerionen SY gegen die experimentell bestimmten Dissoziationsbarrieren $E_{0,\text{exp}}$ ^[87,92] mit sigmoidalen Anpassungen. An die zweite Quadrupol-Einheit wurden Spannungen von $U = 100 \text{ V}_{\text{pp}}$ (rot) und $250 \text{ V}_{\text{pp}}$ (blau) angelegt; $T_{\text{Trockengas}} = 50 \text{ °C}$.

Ausgehend von den letztlich gewählten Parametereinstellungen zeigten moderate Variationen der kritischen Messparameter nur geringen Einfluss auf die relativen Signalintensitäten, was darauf hindeutete, dass unter diesen Geräteeinstellungen verzerrende Einflüsse durch massenabhängige Ionen­transmission nur von untergeordneter Bedeutung waren. Außerdem konnten die Ionen im relevanten Bereich $60 < m/z < 200$ in hohen Signalintensitäten und unter milden Messbedingungen detektiert werden, wie die verhältnismäßig hohen Anteile unfragmentierter Thermometerionen zeigten.

Nach der Festlegung geeigneter Messparameter wurde untersucht, ob durch Evakuierung der Kollisionszelle des Massenspektrometers noch mildere Bedingungen erzeugt werden können. Die Anwesenheit von Stickstoff in der Kollisionszelle erlaubt nicht nur die Durchführung gezielter Fragmentierungsexperimente, sondern dient auch dem effektiveren Ionen­transfer durch zusätzliche Fokussierung der Ionen auf zentralen Trajektorien.^[88] Es ist jedoch davon auszugehen, dass es durch Stöße der Analyt­ionen mit Stickstoffmolekülen zu ungewollten Fragmentierungsprozessen im Ionen­transfersystem kommen kann. Tatsächlich konnte nach

Unterbrechung der Stickstoffzufuhr und Einbau einer zusätzlichen Vakuumpumpe zur Evakuierung der Kollisionszelle ein deutlicher Anstieg der jeweiligen Anteile SY für die Thermometerionen festgestellt werden. Gleichzeitig ging jedoch die Signalintensität der beobachteten Ionen durch die fehlende stabilisierende Wirkung des Inertgases erheblich zurück. Da die Evakuierung auch zu einer Reduktion des Acetonitril-Dampfdrucks geführt haben muss und dennoch eine Steigerung des Anteils unfragmentierter Ionen zu beobachten war, konnte davon ausgegangen werden, dass Rückreaktionen bei der Fragmentierung der mikrosolvatisierten Alkalimetallkationen $M(H_3CCN)_n^+$ ($M = Na, Cs$) nach Eintritt in die Kollisionszelle vernachlässigt werden können. Die folgenden in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen wurden allesamt bei evakuiertem Kollisionszelle durchgeführt.

Kühlung der Reaktionslösung und der Probenzuleitung. Die Untersuchungen des Fragmentierungsverhaltens der Thermometerionen nach Evakuierung der Kollisionszelle zeigten, dass die Ionen vor allem während des Ionentransfers im Massenspektrometer durch Stoßprozesse Energie aufnehmen. Diese Tatsache sollte der Möglichkeit, durch eventuell mildere CSI-Bedingungen Fragmentierungen der Analytionen zu verhindern, Grenzen setzen. Gleichzeitig kann angenommen werden, dass bei einfacher Verwendung von CSI ohne Kühlung der Probelösung während der Injektion in das Massenspektrometer mögliche kühlende Effekte der Ionisationsmethode wieder ausgeglichen werden. Gerade bei thermolabilen Analytionen ist eine solche Probenkühlung für eine möglichst zerstörungsfreie Ionendetektion unerlässlich. Um den Effekt von Probenkühlung auf die durchschnittliche innere Energie E_0 der Analytionen im Massenspektrometer zu untersuchen, wurde die Methode der Überdruckprobeninjektion (*pressurized sample injection*, PSI) eingesetzt. Bei dieser von McINDOE und Mitarbeitern entwickelten Vorgehensweise wird eine Probelösung direkt aus dem gekühlten Reaktionskolben durch Einwirkung eines sanften Inertgasüberdrucks über eine Zuleitung in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingespeist.^[94] Da der Durchmesser der Probenzuleitung im Vergleich zu ihrer Länge klein war, um den Probenverbrauch niedrig zu halten, bestand die Gefahr einer schnellen Aufnahme termischer Energie durch die Probelösung in der Zuleitung und nachfolgender Fragmentierung thermolabiler Ionen. Um solche Erwärmungsprozesse auszuschließen, wurde eine Apparatur entwickelt, die eine vollständige Kühlung der Probenzuleitung unter kontrollierten Bedingungen erlaubt. Dazu wurde die PEEK-Probenzuleitung mit einem flexiblen Kupfer-Kapillarrohr (Außendurchmesser: 2 mm) ummantelt. Dieses wurde auf ganzer Länge mit dem Kühlfinger eines Tauchkühlers der Firma *Huber* (TC100E) in

thermischen Kontakt gebracht. Zur Kontrolle der Temperatur wurde das Kupfer-Kapillarrohr mit einem Pt100-Tempersensor der Firma *Huber* verbunden. Mit Schaumstoffmaterial wurde das gesamte Zuleitungssystem thermisch isoliert (Abbildung 14).

Abbildung 14: Aufbau des Zuleitungssystems unter vollständiger Probenkühlung zur ESI-/CSI-massenspektrometrischen Untersuchung thermolabiler Verbindungen. Das Kupfer-Kapillarrohr, der Kühlfinger und die Isolierung decken die gesamte Länge der PEEK-Zuleitung ab, sind aber aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ausschnitthaft dargestellt.

Zum Test der Effektivität des Kühlsystems wurde die Temperatur einer austretenden Probelösung für verschiedene Temperatureinstellungen des Tauchkühlers gemessen. Dabei zeigte sich, dass die Probelösung wirksam gekühlt werden konnte.

Durchschnittliche Energie E_0 der durch ESI und CSI erzeugten Ionen. Im Folgenden wurde die Milde der durch ESI und CSI erzeugten Bedingungen bei den ermittelten Messparametern verglichen sowie der Einfluss von gekühlter Probelösung und Probenzuleitung auf die durchschnittliche Energie der Analytionen E_0 untersucht. Zunächst erfolgte die Bestimmung der Energie E_0 der Ionen unter ESI-Bedingungen bei Trockengas-temperaturen von 300 °C, 150 °C und 50 °C, wobei Probelösung und -zuleitung sich jeweils bei Raumtemperatur befanden. Nach Vermessung der Thermometerionen und Auftragung der jeweiligen Anteile SY unfragmentierter Ionen gegen die experimentell bestimmten Dissoziationsbarrieren $E_{0,\text{exp}}$ konnten die Datenpunkte durch Sigmoidalkurven angepasst werden, deren Wendepunkte die Durchschnittsenergie E_0 der Ionen darstellten (Gleichung 6).

Die Datenpunkte zeigen eine Inkonsistenz bei den Anteilen unfragmentierter Ionen SY mit den entsprechenden Dissoziationsbarrieren $E_{0,\text{exp}}$ für $\text{Cs}(\text{H}_3\text{CCN})^+$ und $\text{Na}(\text{H}_3\text{CCN})_3^+$ (Abbildung 15).

Gleichung 6: Allgemeine Formel der Sigmoidalkurve, die zur mathematischen Anpassung der Messwerte herangezogen wurde; SY = Anteil unfragmentierter Ionen; E_0 = Dissoziationsbarrieren der Thermometerionen; a und b = Konstanten; b entspricht dem Wendepunkt der Kurve und damit der durchschnittlichen inneren Energie E_0 der Ionen.

$$SY = \frac{1}{1 + e^{-a(E_0 - b)}}$$

Der Ursprung dieser Verschiebung war nicht evident, da bei den verwendeten Geräteeinstellungen keine Anzeichen auf Verzerrungen durch massenabhängige Ionentransmission vorlagen. Die relative Lage der Sigmoidalkurven zueinander wurde jedoch durch die kritischen Datenpunkte nicht beeinflusst, sodass mit der vorliegenden Auswahl an Thermometerionen Einflüsse auf die Durchschnittsenergie der Ionen E_0 nachgewiesen werden konnten. Die Ergebnisse belegen, dass die Energie E_0 der Ionen bei Verringerung der Trockengastemperatur zu niedrigeren Werten verschoben wird (Tabelle 4). Die Untersuchung der Thermometerionen durch CSI-MS ($T_{\text{Trockengas}} = -78^\circ\text{C}$) mit ungekühlter Probe zeigte, dass durch die weitere Verringerung der Trockengastemperatur nur eine schwache zusätzliche Abnahme von E_0 erzielt werden konnte, die jedoch kleiner war als die Fehler der E_0 -Werte (Abbildung 15, Tabelle 4). Dies ist in Übereinstimmung mit der bereits beschriebenen Beobachtung, dass nicht nur die Ionisation, sondern vor allem auch die energetischen Bedingungen während des Ionentransfers das Maß an Fragmentierung der Ionen bestimmen.

Abbildung 15: Auftragung der Anteile unfragmentierter Thermometerionen SY gegen die experimentell bestimmten Dissoziationsbarrieren $E_{0,\text{exp}}^{[87,92]}$ für ESI ($T_{\text{Trockengas}} = 50^\circ\text{C}$; rot) und CSI ($T_{\text{Trockengas}} = -78^\circ\text{C}$; blau).

Die Kühlung der Probe ohne gleichzeitige Kühlung der Zuleitung zeigte keinen Effekt auf E_0 bei der Wiederholung des Experimentes mit CSI ($T_{\text{Trockengas}} = -78\text{ °C}$). Durch parallele Kühlung von Probelösung und Probenzuleitung konnte eine weitere moderate Verringerung von E_0 erzielt werden, die jedoch sowohl für ESI als auch für CSI innerhalb der Fehlergrenzen nicht signifikant war. Wurde ESI als Ionisationsmethode eingesetzt, zeigte sich der deutlichste Effekt durch Kühlung von Probe und Zuleitung (Tabelle 4).

Tabelle 4: Durchschnittliche innere Energien E_0 der Analytione für ESI- und CSI-massenspektrometrische Untersuchungen unter verschiedenen Bedingungen. E_0^1 = durchschnittliche innere Ionenenergien auf der Basis experimentell^[87,92] ermittelter Dissoziationsbarrieren; E_0^2 = durchschnittliche innere Ionenenergien auf der Basis theoretisch^[93] ermittelter Dissoziationsbarrieren unter Berücksichtigung des *kinetic shift*.

Ionisation	$T_{\text{Trockengas}}\text{ [°C]}$	$T_{\text{Probe}}\text{ [°C]}$	$T_{\text{Zuleitung}}\text{ [°C]}$	$E_0^1\text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	$E_0^2\text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$
ESI	300	25	25	98.4 ± 0.6	101 ± 0.9
ESI	150	25	25	94.3 ± 0.4	95.5 ± 0.5
ESI	50	25	25	92.3 ± 0.6	93.3 ± 0.6
CSI	-78	25	25	92.0 ± 0.4	93.0 ± 0.1
CSI	-78	-78	25	92.1 ± 0.2	93.0 ± 0.3
CSI	-78	-78	-78	91.8 ± 0.3	92.6 ± 0.3
ESI	50	-78	-78	91.3 ± 0.4	92.3 ± 0.5
CSI	0	0	0	91.8 ± 0.4	92.5 ± 0.5
CSI	-40	-40	-40	91.6 ± 0.1	92.6 ± 0.1

Die Auftragung der SY -Werte gegen die theoretisch bestimmten $E_{0,\text{theo}}$ -Werte unter Berücksichtigung des *kinetic shift* lieferte qualitativ übereinstimmende Ergebnisse. Dabei konnte sowohl für ESI als auch für CSI eine moderate Verringerung der E_0 -Werte durch Kühlung von Probe und Zuleitung erreicht werden, die jedoch nur für CSI ($T_{\text{Trockengas}}, T_{\text{Probe}}, T_{\text{Zuleitung}} = -40\text{ °C}$) unter Beachtung der Fehlergrenzen signifikant war.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass durch den Einsatz von CSI die Fragmentierung von thermolabilen Ionen im Vergleich zu milder ESI nicht signifikant reduziert werden kann. Auch durch Kühlung der Probe und der Probenzuleitung während der Einspeisung in die Ionenquelle kann nur eine minimale Absenkung von E_0 erzielt werden. Ansätze zur Verringerung der E_0 -Werte der Analytione in massenspektrometrischen Untersuchungen bestehen eher in der Wahl geeigneter Parametereinstellungen und der Erzeugung eines möglichst geringen Inertgasdrucks im Bereich des Ionentransfers. Allerdings ist letztere Methode dadurch deutlich limitiert, dass die Reduktion des Stickstoffdrucks mit einem erheblichen Rückgang der Signalintensität verbunden ist.

4.2. Kreuzkupplungsreaktionen

Nach der Charakterisierung der energetischen Verhältnisse, denen Ionen während des ESI-Prozesses und des anschließenden Ionentransfers ausgesetzt sind, wurde untersucht, ob diese Bedingungen ausreichend milde sind, um eventuell entstehende geladene Cobalt-Komplexe dissoziationsfrei ESI-massenspektrometrisch zu detektieren. Zunächst wurden Cobalt-Spezies untersucht, die in ligandfreien Kreuzkupplungsreaktionen gebildet wurden. Anschließend wurde vergleichend der Effekt verschiedener Ligandentypen (Diamin-Liganden, Phosphan-Liganden, *N*-hetero-cyclische Carben-Liganden, 1,3-Dien-Liganden) auf die Entstehung, Stabilität und Reaktivität der gebildeten Spezies betrachtet. Die im Folgenden dargestellten Experimente wurden standardmäßig am HCT-Quadrupol-Ionenfallenmassenspektrometer durchgeführt. In Fällen, in denen die Messungen mit dem Flugzeitmassenspektrometer micrOTOF-QII erfolgten, wird darauf ausdrücklich hingewiesen.

4.2.1. Kreuzkupplungsreaktionen ohne Ligand

4.2.1.1. Transmetallierung

Transmetallierungsreaktionen stellen wichtige Elementarschritte in zahlreichen Kreuzkupplungsreaktionen dar. Sie dienen nicht nur der Bereitstellung und Aktivierung eines der beiden Kupplungspartner, sondern sind in vielen Fällen auch von entscheidender Bedeutung zur Aktivierung der Präkatalysatoren durch Erzeugung reduktiver Reaktionsbedingungen. Daher erfolgte zunächst eine Charakterisierung der Cobalt-Spezies, die bei Transmetallierungsreaktionen verschiedener Cobalt-Präkatalysatoren mit unterschiedlichen Transmetallierungsreagenzien gebildet werden. Bezüglich der Cobalt-Vorläufer wurde sowohl der Einfluss des Gegenions als auch der ursprünglichen Oxidationsstufe betrachtet (CoCl_2 , CoF_2 , $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$). Als Transmetallierungsreagenzien kamen Organolithiumverbindungen RLi ($\text{R} = \text{Ph}$, Me , $n\text{Bu}$, $t\text{Bu}$, Me_3SiCH_2) und Grignardreagenzien RMgX ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-Tol, Mes, Bn, Me , $n\text{Bu}$, $t\text{Bu}$, Me_3SiCH_2 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) zum Einsatz. Außerdem wurde der Einfluss der Temperatur während der Transmetallierung auf die Art der gebildeten Spezies untersucht.

4.2.1.1.1. CoCl₂ als Präkatalysator

R = Ph. Nach der Transmetallierung von CoCl₂ mit PhMgCl (4 Äq.) bei Raumtemperatur zeigte die ESI-massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung im Anionenmodus das Auftreten verschiedener Cobalt-organischer Komplexe (Abbildung 16). Dominiert wurde das Spektrum durch den Peak der heterobimetallischen Spezies $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6^-$ mit drei Cobalt-Zentren in einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +I. Zusätzlich wurde das THF-Addukt $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6(\text{THF})^-$ dieser Spezies durch einen verbreiterten Peak angezeigt. Die Detektion des Cobaltats $\text{MgCo}_3\text{Ph}_5(\text{OH})^-$ spiegelte die Hydrolyseempfindlichkeit der heterobimetallischen Spezies $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6^-$ wider. Weitere heterobimetallische Verbindungen waren als Resultat von Hydrolyse- und Oxidationsprozessen detektierbar, deren vermutliche Ursprungsverbindung $\text{MgCo}_3\text{Ph}_8^-$ nicht beobachtet werden konnte. Darüber hinaus zeigten sich Cobalt-Aggregate in Nuklearitäten von 4 (Co_4Ph_6^-) und 6 (Co_6Ph_7^- , Co_6Ph_8^-) in niedrigen Intensitäten. Diese homometallischen Aggregate zeigten im Gegensatz zu den heterobimetallischen Verbindungen keine Tendenz zu Hydrolyse und Oxidation. Außerdem konnten für die homometallischen Spezies keine THF-Addukte nachgewiesen werden. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die THF-Adduktbildung an die Existenz eines Mg-Zentrums gekoppelt ist und somit das THF-Molekül in $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6(\text{THF})^-$ an das Mg-Zentrum gebunden ist, was mit der hohen Affinität von Magnesium zu Sauerstoff korreliert. Im niederen *m/z*-Bereich konnten zahlreiche Magnesate $\text{Mg}_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z^-$ ($y + z = 2x + 1$) nachgewiesen werden.

Um den Einfluss der Temperatur während der Probenpräparation auf die entstehenden Cobaltat-Spezies zu untersuchen, wurde die Transmetallierung bei einer Temperatur von $T = -78^\circ\text{C}$ wiederholt. Bei der anschließenden ESI-massenspektrometrischen Untersuchung, bei der auf die Kühlung von Trockengas, Zuleitung und Reaktionslösung verzichtet wurde, zeigte sich, dass die Cobaltat-Komplexe nun in deutlich höheren absoluten Intensitäten detektiert werden konnten. Gleichzeitig konnte das störende Auftreten der Magnesat-Peaks erheblich minimiert werden. Der qualitative Einfluss auf die Art der entstehenden Cobaltate war gering und zeigte sich nur im Auftreten zusätzlicher Peaks für Co_3Ph_6^- und $\text{MgCo}_4\text{Ph}_8^-$ (Abbildung 16).

Aufgrund des positiven Einflusses der niedrigen Temperatur während der Probenpräparation auf die Signalintensität der entstehenden Cobaltate wurden im Folgenden Transmetallierungsreaktionen standardmäßig bei -78°C durchgeführt.

Abbildung 16: Links: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit PhMgCl (4 Äq.) in THF bei Raumtemperatur; a = $\text{Mg}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_3^-$, b = $\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{OH})_2^-$, c = $\text{Mg}_2\text{Cl}_4(\text{OH})^-$, d = Mg_2Cl_5^- , e = $\text{Mg}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_3^-$, f = $\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{OH})_2^-$, g = $\text{Mg}_3\text{Cl}_6(\text{OH})^-$, h = AlPh_4^- , i = $\text{Mg}_4\text{Cl}_6(\text{OH})_3^-$, j = $\text{MgCo}_3\text{Ph}_3(\text{OPh})(\text{OH})_4^-$, k = $\text{MgCo}_3\text{Ph}_4(\text{OPh})(\text{OH})_3^-$, l = Co_4Ph_6^- , m = $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6(\text{THF})^-$; Rechts: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit PhMgCl (4 Äq.) in THF bei -78°C : a = $\text{MgCo}_3\text{Ph}_3(\text{OPh})(\text{OH})_4^-$, b = Co_3Ph_6^- , c = $\text{MgCo}_3\text{Ph}_4(\text{OPh})(\text{OH})_3^-$, d = Co_4Ph_6^- , e = $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6(\text{THF})^-$, f = Co_6Ph_7^- , g = Co_6Ph_8^- .

Durch den Einsatz der CSI-Quelle^[82,83] ($T_{\text{Trockengas}} = -30^\circ\text{C}$) konnten keine zusätzlichen Cobaltat-Spezies nachgewiesen werden, was sich qualitativ mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1. deckt. Das Auftreten von Magnesat-Spezies konnte jedoch nahezu gänzlich unterdrückt werden, sodass in den folgenden Untersuchungen teilweise auf den Einsatz von CSI zurückgegriffen wurde.

Bei der Untersuchung der Probelösungen im Kationenmodus konnten unabhängig von der Temperatur während der Transmetallierung keine positiv geladenen Cobalt-Komplexe nachgewiesen werden. Stattdessen wurden ausschließlich Magnesium-Aggregate der Stöchiometrie $\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_x^+$, $\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{THF})_x^+$ und $\text{Mg}_3\text{Cl}_3(\text{OMe})_2(\text{THF})_x^+$ ($x = 4 - 6$) detektiert (Abbildung 17). Die Entstehung letzterer Spezies aufgrund von Methanolysenprozessen durch Spuren von Methanol, das zur Reinigung der verwendeten Messinstrumente eingesetzt wird, konnte durch SCHNEGELSBURG, BLÜMKE und KOSZINOWSKI aufgeklärt werden.^[95] Die Beobachtung, dass die Magnesiumchlorid-Aggregate ausnahmslos als THF-Addukte auftraten, unterstützt die Annahme, dass im Cobaltat $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6(\text{THF})^-$, das THF-Molekül an das Magnesium-Zentrum koordiniert ist. Dabei deckt sich die Verbreiterung der Kationenpeaks mit dem verbreiterten Signal für $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6(\text{THF})^-$. Diese Peakverbreiterung ist vermutlich auf den Zerfall der relativ sensitiven Addukte während des Scans der Ionen zurückzuführen.

Abbildung 17: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit PhMgCl (4 Äq.) in THF bei -78°C .

Die Beschreibung des Kationenspektrums gilt stellvertretend für alle ligandfreien Transmetallierungsreaktionen mit Grignardreagenzien unabhängig von der Art des organischen Restes. Daher wird im Folgenden auf die Positiv-Ionenspektren bei der Darstellung entsprechender Transmetallierungsreaktionen nicht erneut eingegangen.

Wurde statt des Phenylgrignardreagenzes die entsprechende Organolithiumverbindung PhLi (4 Äq.) zur Transmetallierung eingesetzt, zeigte sich ein deutlicher Effekt auf die Art der entstehenden Cobaltate (Abbildung 18).

Abbildung 18: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit PhLi (4 Äq.) in THF bei -78°C ; a = $[\text{Co},\text{Ph},\text{O}_2]^-$, b = CoPh_2^- , c = CoPh_3^- , d = $[\text{Co}_2\text{Ph}_5-\text{H}]^-$, e = $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$, f = $[\text{Li}_2,\text{Co}_3,\text{Ph}_4,\text{O}_2]^-$. Das „-H“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.

Der Basispeak des Spektrums ging auf die dreikernige Cobalt-Spezies Co_3Ph_6^- zurück, in der die Cobalt-Zentren in gemischten Oxidationsstufen vorlagen. Daneben zeigte sich zusätzlich die Spezies $[\text{Co}_3\text{Ph}_7\text{---H}]^-$, die auf den Ablauf von C-H-Aktivierungsprozessen hindeutet. Vergleichbare Spezies, die eine verminderte Zahl an H-Atomen aufwiesen, waren die dinuklearen Komplexe $[\text{Co}_2\text{Ph}_5\text{---H}]^-$ und $[\text{Co}_2\text{Ph}_6\text{---H}]^-$. Analog zur Transmetallierung mit PhMgCl konnte auch hier eine heterobimetallische Spezies $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$ mit Cobalt in einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +I beobachtet werden. Neben zahlreichen Peaks, die auf Hydrolyse- und Oxidationsprozesse hindeuteten, zeigte sich eine Serie von Signalen für die Komplexe CoPh_2^- , CoPh_3^- und CoPh_4^- , denen eine sukzessive Erhöhung der Oxidationsstufen der Cobalt-Zentren von +I zu +III zugrunde lag. Das Auftreten von $\text{Co}(+III)$ -Komplexen unter den reduktiven Bedingungen der Transmetallierung ausgehend von einem $\text{Co}(+II)$ -Vorläufer scheint zunächst ungewöhnlich, kann jedoch durch einen Disproportionierungseffekt erklärt werden, der die drei beobachteten Spezies in Beziehung setzt. Wenn zwei CoPh_3^- -Komplexe einander in Lösung nah genug kommen, sollte es dabei zu einem Ein-Elektronen-Transfer bei gleichzeitiger Übertragung eines Phenylrestes kommen können, sodass die entsprechenden Komplexe CoPh_2^- und CoPh_4^- resultieren. Die Tatsache, dass neben der $\text{Co}(+III)$ -Spezies auch der entsprechende $\text{Co}(+I)$ -Komplex nachgewiesen werden konnte, kann zur Untermauerung dieser These herangezogen werden. Da der Phenyltransfer offensichtlich eine zwischenzeitliche Verbrückung der Redoxpartner anzeigte, kann vermutet werden, dass sich die Elektronenübertragung nach einem *inner-sphere*-Mechanismus vollzieht (Schema 28).

Schema 28: Schematische Darstellung der Disproportionierung von CoPh_3^- zu CoPh_2^- und CoPh_4^- durch Ein-Elektronen-Transfer und Übertragung eines Phenylrestes.

Im Positiv-Ionenspektrum konnten auch bei Verwendung der Organolithiumverbindung keine Cobalt-Komplexe detektiert werden. Als alleinige Spezies waren Lithiumchlorid-Cluster der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Cl}_{x-1}(\text{THF})_y^+$ ($x = 1$ und 2 ; $y = 1 - 3$) nachweisbar (Abbildung 19). Diese Beobachtung galt für alle ligandfreien Transmetallierungen mit Lithium-organischen Verbindungen und wird daher im Folgenden bei der Diskussion entsprechender Experimente nicht eigens wiederholt.

Abbildung 19: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit PhLi (4 Äq.) in THF bei -78 °C ; a = Li(THF)^+ , b = $\text{Li}_2\text{Cl(THF)}_2^+$.

R = *p*-Tol. Die beobachtbaren Spezies bei der ESI-massenspektrometrischen Untersuchung einer CoCl_2 -Lösung nach Transmetallierung mit *p*-TolMgCl (4 Äq.) waren analog zu den Komplexen, die nach der Umsetzung mit PhMgCl detektiert werden konnten, aufgebaut. Neben dem heterobimetallischen $\text{Co(}+\text{I)-Komplex}$ $\text{MgCo}_3\text{Tol}_6^-$ und dessen Hydrolyseprodukt $\text{MgCo}_3\text{Tol}_5(\text{OH})^-$ war das THF-Addukt $\text{MgCo}_3\text{Tol}_6(\text{THF})^-$ sowie die sechskernige Spezies $\text{Co}_6\text{Tol}_7^-$ sichtbar. Als weitere heterobimetallische Spezies zeigten sich Oxidations- und Hydrolyseprodukte einer nicht beobachtbaren Spezies $\text{MgCo}_3\text{Tol}_8^-$.

R = Mes. Nach der Umsetzung von CoCl_2 mit MesMgBr (4 Äq.) wurde das entsprechende Anionenspektrum von der Spezies CoMes_3^- dominiert. Daneben war in geringer Intensität $\text{CoMes}_2\text{Br}^-$ detektierbar, bei dem ein Bromidion aus dem Transmetallierungsreagenz auf das Cobalt-Zentrum übertragen worden war (Abbildung 20). Im Gegensatz zu den Experimenten mit PhMgCl und *p*-TolMgCl, bei denen +I als vorherrschende Oxidationsstufe auftrat, waren hier somit ausschließlich $\text{Co(}+\text{II)-Spezies}$ sichtbar.

Mehrkernige Spezies konnten nicht beobachtet werden, was auf den hohen sterischen Anspruch des Mesitylrestes zurückgeführt werden kann, durch den die Aggregation unterdrückt wird. Entsprechend waren auch keine heterobimetallischen Spezies sichtbar. Hinweise auf Oxidations- und Hydrolyseprozesse waren nicht vorhanden.

Abbildung 20: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit MesMgBr (4 Äq.) in THF bei -78 °C ; gemessen mit der CSI-Quelle ($T_{\text{Trockengas}} / T_{\text{Zerstäubergas}} = -30\text{ °C}$).

R = Bn. Das Anionenspektrum einer Reaktionslösung aus CoCl_2 und BnMgCl (4 Äq.) wurde durch den Peak der mononuklearen $\text{Co}(+\text{III})$ -Spezies CoBn_4^- dominiert. Daneben konnte in schwacher Intensität der entsprechende $\text{Co}(+\text{II})$ -Komplex CoBn_3^- detektiert werden. Die mononukleare Spezies $[\text{Co}, \text{Bn}_2, \text{O}_2]$ zeigte den Ablauf von Oxidationsprozessen an. Im höheren m/z -Bereich waren zusätzlich zweikernige Spezies sichtbar. Der Komplex $[\text{Co}_2\text{Bn}_5\text{--H}]^-$ deutete auf das Auftreten von C-H-Aktivierungsprozessen hin, wie es analog bereits bei der Umsetzung mit PhLi beobachtet werden konnte. Zudem entstanden bei der Umsetzung mit BnMgCl die dinuklearen Spezies Co_2Bn_6^- (mittlere Oxidationsstufe: +2.5) sowie Co_2Bn_7^- (mittlere Oxidationsstufe: +III). Ein weiterer zweikerniger Komplex mit vier Benzylresten war nur als oxidierte Spezies vorhanden (Abbildung 21).

Die dinuklearen Spezies können als Addukte aus je einem neutralen und einem anionischen Cobalt-Komplex interpretiert werden und somit Hinweise auf eventuell in Lösung vorhandene Neutralspezies liefern. So kann Co_2Bn_6^- als Addukt aus CoBn_3 und CoBn_3^- oder aus CoBn_2 und CoBn_4^- betrachtet werden, während Co_2Bn_7^- als Resultat der Aggregation von CoBn_3 und CoBn_4^- angesehen werden kann (Schema 29).

Abbildung 21: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit BnMgCl (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $[\text{Co}_2\text{Bn}_5\text{-H}]^-$. Das „-H“ in der Summenformel von Spezies a bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.

Schema 29: Möglicher Aufbau der dinuklearen Cobaltate Co_2Bn_6^- und Co_2Bn_7^- aus einkernigen Spezies.

R = Me, *n*Bu, *t*Bu. Nach Transmetallierungsexperimenten mit den aliphatischen Grignard-reagenzien MeMgCl , $n\text{BuMgCl}$ und $t\text{BuMgCl}$ (4 Äq.) konnten durch ESI-massenspektrometrische Untersuchungen in keinem Fall Cobaltat-Spezies nachgewiesen werden. Für $\text{R} = n\text{Bu}$ und $t\text{Bu}$ ließen sich auch bei Verwendung der reaktiveren Organolithiumverbindungen RLi keine Cobalt-Komplexe detektieren. Das Fehlen des ESI-massenspektrometrischen Nachweises von Cobaltaten bedeutet nicht, dass solche Komplexe in Lösung nicht gebildet worden sind. Wahrscheinlicher ist, dass die entsprechenden Spezies sich unter den Bedingungen des ESI-Prozesses zersetzt haben. So können Cobalt-Alkyl-Spezies ($\text{R} = n\text{Bu}$, $t\text{Bu}$) aufgrund von möglichen $\beta\text{-H}$ -Eliminierungsreaktionen als besonders labil angesehen werden.

Nach Transmetallierung einer CoCl_2 -Lösung mit MeLi (4 Äq.) hingegen konnte im Anionenmodus eine Vielzahl an homometallischen und heterobimetallischen Cobaltaten nachgewiesen werden. Dabei zeigte die Reaktion mit MeLi verglichen mit allen anderen hier

diskutierten Transmetallierungsreagenzien die größte Vielfalt an entstehenden Cobalt-Spezies.

Geprägt wurde das Spektrum von einer äquidistanten Peakserie, welcher Co(+II)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Co}_m\text{Me}_{2m+1}^-$ ($m = 1 - 5$) zugrunde lagen, wobei der Basispeak des Spektrums auf den entsprechenden Vertreter CoMe_3^- zurückging. Die Existenz der Co(+I)- und Co(+III)-Komplexe CoMe_2^- und CoMe_4^- deutete analog zur Reaktion mit PhLi auf den Ablauf von Redoxdisproportionierungsreaktionen hin. Neben einer dinuklearen Spezies Co_2Me_6^- mit gemischten Oxidationsstufen der Metallzentren waren die heterobimetallischen Komplexe $\text{LiCo}_2\text{Me}_8^-$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{Me}_8^-$, $\text{Li}_3\text{Co}_3\text{Me}_{10}^-$ und $\text{LiCo}_4\text{Me}_{10}^-$ in teils hoher Intensität nachweisbar (Abbildung 22).

Abbildung 22: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit MeLi (4 Äq.) in THF bei -78°C ; a = CoMe_2^- , b = $[\text{Li}_2,\text{Co},\text{Me}_3,\text{O}_2]^-$, c = Co_2Me_6^- , d = $\text{LiCo}_2\text{Me}_8^-$, e = Co_4Me_9^- , f = $\text{Co}_5\text{Me}_{11}^-$, g = $\text{Li}_7\text{Co}_5\text{Me}_{14}(\text{OH})^-$.

Bei der Untersuchung der Probelösung am Flugzeitmassenspektrometer konnten neben den beschriebenen Spezies im höheren m/z -Bereich zahlreiche polynukleare anionische Cobalt-Aggregate identifiziert werden (Abbildung 23). Die detektierten Aggregate Co_mMe_x^- trugen bis zu $m = 12$ Cobalt-Zentren. Während bei den Cobaltaten im niedrigen m/z -Bereich Spezies mit der Oxidationsstufe +II dominierten, zeigten die polynuklearen Aggregate geringere durchschnittliche Oxidationszahlen. So wies die Spezies Co_7Me_8^- eine mittlere Oxidationsstufe von +I auf. Dies deutet darauf hin, dass die Aggregation durch Reduktionsprozesse eingeleitet wird. Das Aggregat $\text{Co}_8\text{Me}_{12}^-$ entspricht dem Cobalt-Analogon des von NEIDIG und Mitarbeitern erstmals beschriebenen Organoferrats $\text{Fe}_8\text{Me}_{12}^-$.^[63f,96]

Abbildung 23: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit MeLi (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $\text{Co}_6\text{Me}_{10}^-$, b = $\text{Co}_6\text{Me}_{11}^-$, c = Co_7Me_8^- , d = Co_7Me_9^- , e = $\text{Co}_7\text{Me}_{11}^-$, f = $\text{Co}_8\text{Me}_{10}^-$, g = $\text{Co}_8\text{Me}_{11}^-$, h = $\text{Co}_8\text{Me}_{12}^-$, i = $\text{Co}_8\text{Me}_{13}^-$, j = $\text{Co}_9\text{Me}_{11}^-$, k = $\text{Co}_9\text{Me}_{12}^-$, l = $\text{Co}_9\text{Me}_{13}^-$, m = $\text{Co}_9\text{Me}_{14}^-$, n = $\text{Co}_{10}\text{Me}_{14}^-$, o = $\text{Co}_{10}\text{Me}_{15}^-$, p = $\text{Co}_{11}\text{Me}_{15}^-$, q = $\text{Co}_{12}\text{Me}_{15}^-$, r = $\text{Co}_{12}\text{Me}_{16}^-$.

R = Me_3SiCH_2 . Die Untersuchung einer Reaktionslösung von CoCl_2 und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ (4 Äq.) zeigte im Anionenmodus den dinuklearen $\text{Co}(+\text{II})$ -Komplex $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ als dominante Spezies. Daneben war in weit geringerer Intensität der Peak für den analogen mononuklearen Komplex $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$ sichtbar (Abbildung 24).

Abbildung 24: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Wiederholung des Experimentes unter Verwendung der entsprechenden Organolithiumverbindung $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ (4 Äq.) lieferte ein Anionenspektrum, das von der mononuklearen

Co(+II)-Spezies $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$ dominiert wurde. Daneben wurde auch die Co(+III)-Verbindung $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4^-$ detektiert. Eine weitere mononukleare Spezies $[\text{Co},(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2,\text{O}_2]^-$ lag in oxidiert Form vor. Der dinukleare Komplex $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ konnte im Vergleich zum Transmetallierungsexperiment mit dem Grignardreagenz nur in stark reduzierter Intensität beobachtet werden (Abbildung 25).

Abbildung 25: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $[\text{Co},(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2,\text{O}_2]^-$, b = $[\text{Co},(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3,\text{O}_2]^-$, c = $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$, d = $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5(\text{OH})^-$.

Die Umsetzung mit der Organolithiumverbindung führte zur Bildung einer heterobimetallischen Spezies $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6^-$, die als Lithium-verbrücktes Dimer des Co(+II)-Komplexes $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$ betrachtet werden kann, und ihrer Hydrolyseprodukte (Schema 30).

Schema 30: Hydrolysereaktionen für die Spezies $\text{LiCo}_2\text{R}_6^-$ und $\text{LiCo}_2\text{R}_5(\text{OH})^-$; $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$.

Die Tatsache, dass für die heterobimetallische Co(+II)-Spezies $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6^-$ Hydrolyseprodukte auftraten, nicht jedoch für den Co(+II)-Komplex $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$, zeigte, dass für den Hydrolysevorgang die Anwesenheit des Lithium-Kations von entscheidender Bedeutung ist. Es kann angenommen werden, dass es bei der Hydrolysereaktion zunächst zu einer Anlagerung des Wassermoleküls an das Alkalimetallzentrum kommt und erst im

zweiten Schritt eine Co-C-Bindung hydrolytisch gespalten wird. Vergleichbares Verhalten konnte bereits für andere Übergangsmetalle wie Kupfer beobachtet werden.^[63c]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Umsetzung von CoCl_2 mit verschiedenen Transmetallierungsreagenzien RMgX und RLi (R = organischer Rest; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Organocobaltate gebildet werden und diese ausreichend stabil sind, um durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden zu können. Dabei hängen die Nuklearitäten und die Oxidationsstufen der gebildeten Spezies sowohl vom Metall des Transmetallierungsreagenzes (Mg oder Li) als auch von der Art des organischen Restes R ab (Tabelle 5).

Tabelle 5: Cobaltat-Komplexe, die bei der Umsetzung von CoCl_2 mit verschiedenen Transmetallierungsreagenzien RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und RLi gebildet wurden. Oxidierte und hydrolysierte Spezies sowie Komplexe mit H-Verlusten sind nicht aufgeführt; ,++' = Hauptspezies; ,+' = beobachtet; ,-' = nicht beobachtet.

RMgX (X = Cl, Br)						RLi			
R =	Ph	<i>p</i> -Tol	Mes	Bn	Me_3SiCH_2		Ph	Me	Me_3SiCH_2
CoR_3^-	–	–	++	+	+	CoR_2^-	+	+	–
CoR_4^-	–	–	–	++	–	CoR_3^-	+	++	++
Co_2R_5^-	–	–	–	–	++	CoR_4^-	+	+	+
Co_2R_6^-	–	–	–	+	–	$\text{Co}_m\text{R}_{2m+1}^-$	–	+ ^[a]	+ ^[b]
Co_2R_7^-	–	–	–	+	–	$\text{Li}_2\text{Co}_2\text{R}_5^-$	+	–	–
$\text{MgCo}_3\text{R}_6^-$	++	++	–	–	–	$\text{LiCo}_2\text{R}_6^-$	–	–	+
$\text{MgCo}_3\text{R}_6(\text{THF})^-$	+	+	–	–	–	$\text{LiCo}_2\text{R}_8^-$	–	+	–
Co_3R_6^-	+	–	–	–	–	$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{R}_8^-$	–	+	–
Co_4R_6^-	+	–	–	–	–	Co_3R_6^-	++	–	–
Co_6R_7^-	+	+	–	–	–	$\text{Li}_3\text{Co}_3\text{R}_{10}^-$	–	+	–
Co_6R_8^-	+	–	–	–	–	$\text{LiCo}_4\text{R}_{10}^-$	–	+	–

[a] $m = 2 - 5$; [b] $m = 2$.

Die Wiederholung der Transmetallierung von CoCl_2 mit PhMgCl und PhLi in Gegenwart von TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin) zeigte, dass das Additiv kaum Einfluss auf die Zusammensetzung der entstehenden Cobaltate hat. Es konnten keine Cobalt-Komplexe beobachtet werden, in denen TMEDA als Ligand an das Übergangsmetall-Zentrum koordiniert war. Hingegen wurden die Kationenspektren erheblich durch die Zugabe von TMEDA beeinflusst. Die Transmetallierung mit dem Grignardreagenz führte hauptsächlich zur Entstehung von $(\text{TMEDA})_3\text{Mg}_3\text{Cl}_5^+$, während bei der Umsetzung mit der Lithiumorganischen Verbindung vor allem TMEDA-haltige Kationen der Form $(\text{TMEDA})_x\text{Li}_x\text{Cl}_{x-1}^+$ ($x = 1 - 3$) und $(\text{TMEDA})_{x-1}\text{Li}_x\text{Cl}_{x-2}(\text{OH})^+$ ($x = 3 - 5$) gebildet wurden. Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass der in zahlreichen Publikationen^[97] beschriebene positive Effekt von Diamin-Verbindungen auf die Ausbeute Cobalt-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen

nicht auf einer Koordination der Diamine an die Cobalt-Zentren beruht, sondern durch eine Wechselwirkung mit den Metallzentren der Transmetallierungsreagenzien hervorgerufen wird. Möglicherweise wirkt sich dabei die Beeinflussung der Gegenionen durch die Diamine auf die Stabilität geladener Cobalt-Komplexe aus.

4.2.1.1.2. Weitere Cobalt-Präkatalysatoren

Zur Untersuchung des Einflusses der Cobalt-Präkatalysatoren auf die Art der in Transmetallierungsreaktionen gebildeten Cobalt-organischen Komplexe wurden vergleichende Transmetallierungsexperimente mit den Cobalt-Salzen CoF_2 , $\text{Co}(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{acac})_3$ durchgeführt und die Reaktionslösungen ESI-massenspektrometrisch analysiert. Als Transmetallierungsreagenzien wurden dabei jeweils RMgCl und RLi ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) verwendet.

CoF_2 . Transmetallierungsexperimente mit CoF_2 scheiterten an der geringen Löslichkeit dieses Salzes in THF. Nach Zugabe von Grignardreagenzien oder Organolithiumverbindungen (4 Äq. und 10 Äq.) konnten in der ESI-massenspektrometrischen Analyse keinerlei Cobalt-organische Spezies detektiert werden.

$\text{Co}(\text{acac})_2$. Die ESI-massenspektrometrischen Ergebnisse bei der Untersuchung der Transmetallierung von $\text{Co}(\text{acac})_2$ waren grundsätzlich qualitativ in hoher Übereinstimmung mit den Resultaten für die entsprechenden CoCl_2 -Experimente. Unterschiede zeigten sich vor allem bei der Transmetallierung von $\text{Co}(\text{acac})_2$ mit PhLi . Während bei der Transmetallierung von CoCl_2 zahlreiche oxidierte und hydrolysierte Cobalt-Spezies entstanden, konnte das Auftreten von Oxidations- und Hydrolyseprodukten bei Verwendung von $\text{Co}(\text{acac})_2$ vollständig unterdrückt werden. Stattdessen waren in geringer Intensität mehrkernige Spezies wie Co_2Ph_4^- , Co_5Ph_8^- und Co_6Ph_8^- detektierbar, die sich bei der Transmetallierung von CoCl_2 mit PhLi nicht generieren ließen. Zugleich zeigte sich bei diesem Experiment, dass den Cobalt-Spezies mit H-Verlusten (z. B. $[\text{Co}_3\text{Ph}_7-\text{H}]^-$) Cobaltate gegenüberstanden, die einen Überschuss an H-Atomen aufwiesen (z. B. $\text{Co}_3\text{Ph}_5\text{H}^-$) (Abbildung 26).

Abbildung 26: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $\text{Co}(\text{acac})_2$ (13 mM) mit PhLi (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $\text{Co}_2\text{Ph}_5\text{H}^-$, b = $\text{Co}_5\text{Ph}_7\text{H}^-$. Das „-H“ in der Summenformel der Spezies $[\text{Co}_3\text{Ph}_7-\text{H}]^-$ bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.

Das Auftreten der Komplexe $\text{Co}_3\text{Ph}_5\text{H}^-$, Co_3Ph_6^- und $[\text{Co}_3\text{Ph}_7-\text{H}]^-$ kann so gedeutet werden, dass es zunächst im Cobaltat Co_3Ph_6^- zur C-H-Aktivierung eines σ -gebundenen Phenylrestes unter Ausbildung einer Arinstruktur kommt. Durch Übertragung der π -gebundenen Arineinheit auf einen weiteren Komplex Co_3Ph_6^- entstehen die Spezies mit den Stöchiometrien $\text{Co}_3\text{Ph}_5\text{H}^-$ und $[\text{Co}_3\text{Ph}_7-\text{H}]^-$ (Schema 31).

Schema 31: Darstellung der C-H-Aktivierung in Co_3Ph_6^- und anschließende Übertragung des entstandenen Arins auf einen weiteren Komplex Co_3Ph_6^- unter Bildung von $\text{Co}_3\text{Ph}_5\text{H}^-$ und $[\text{Co}_3\text{Ph}_7-\text{H}]^-$; $[\text{Co}] = \text{Co}_3\text{Ph}_5$.

Die genauen Bindungsverhältnisse in diesen C-H-aktivierten Spezies sind unklar, da es vermutlich zur Entstehung einer Zwischenform aus π -gebundenen Arinen und Metallacyclopropenstrukturen kommt (Schema 32).

Schema 32: Bindungsverhältnisse nach C-H-Aktivierung eines Phenylrestes an einem Cobalt-Zentrum.

Co(acac)₃. Nach Transmetallierungsreaktionen mit dem Co(+III)-Vorläufer Co(acac)₃ konnten Cobaltate nur in relativ geringen Intensitäten nachgewiesen werden. Während bei der Umsetzung mit MeLi kaum Cobalt-Spezies detektiert wurden, zeigte das Anionenspektrum für die Reaktion mit PhMgCl große Ähnlichkeit mit den entsprechenden CoCl₂- und Co(acac)₂-Experimenten. Bei der Transmetallierung mit PhLi konnten keine oxidierten oder hydrolysierten Spezies nachgewiesen werden, sodass zwischen den Anionenspektren für die Transmetallierung von Co(acac)₂ und Co(acac)₃ hohe qualitative Übereinstimmung herrschte. Mit MeMgCl konnten wie schon im Falle von CoCl₂ und Co(acac)₂ keine Cobaltate generiert werden.

4.2.1.1.3. Gasphasenreaktivität

Im Rahmen von CID-Experimenten wurden für die Cobaltate abhängig von der Nuklearität der Komplexe und der Art der organischen Reste verschiedene Gasphasenprozesse nachgewiesen. Bei den ablaufenden Fragmentierungen handelte es sich im Wesentlichen um Hydrolyseprozesse, Abspaltung von Radikalen R[•], Abspaltung von organischen Molekülen RH, reduktive Eliminierungen von R₂ und Freisetzungen von metallorganischen Neutralteilchen. Bei der Untersuchung einiger Cobaltate konnte der Ablauf unterschiedlicher Gasphasenprozesse gleichzeitig beobachtet werden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Beobachtete Gasphasenfragmentierungen verschiedener Organocobaltate im Rahmen von CID-Experimenten; M = Li, Mg; ‚+‘ = beobachtet; ‚-‘ = nicht beobachtet.

	Hydrolyse	Freisetzung von			
		R [•]	RH	R ₂	M _y Co _m R _x
CoPh ₄ ⁻	-	-	-	+	-
Li ₂ Co ₂ Ph ₅ ⁻	+	-	+	+	+
[Li ₂ Co ₂ Ph ₆ -H] ⁻	-	-	-	+	-
Co ₃ Ph ₆ ⁻	-	-	+	+	-
MgCo ₃ Ph ₆ ⁻	+	-	-	-	-
CoMeS ₃ ⁻	-	-	+	-	-
CoBn ₃ ⁻	-	+	-	-	-
CoBn ₄ ⁻	-	+	-	-	-
LiCo ₂ Me ₈ ⁻	-	+	-	+	+
Li ₃ Co ₂ Me ₈ ⁻	-	-	-	-	+
Co(CH ₂ SiMe ₃) ₃ ⁻	-	+	-	-	-
Co(CH ₂ SiMe ₃) ₄ ⁻	-	+	-	-	-
Co ₂ (CH ₂ SiMe ₃) ₅ ⁻	-	-	-	-	+
LiCo ₂ (CH ₂ SiMe ₃) ₆ ⁻	+	-	-	-	+

Hydrolyse. Bei den Hydrolysereaktionen handelte es sich um bimolekulare Prozesse, bei denen die massenselektierten Spezies mit Hintergrundwasser in der Ionenfalle reagierten. Die Zersetzung durch Hydrolyse konnte ausschließlich für heterobimetallische Komplexe beobachtet werden, die mindestens ein Li- oder Mg-Zentrum enthielten. Diese Tatsache unterstreicht die Annahme, dass die Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallionen die Hydrolyse von metallorganischen Bindungen wesentlich erleichtert. Hydrolysen konnten für die intakten Komplexe $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6^-$, $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6^-$ sowie für die bereits teilhydrolysierten Spezies $\text{MgCo}_3\text{Ph}_4(\text{OH})_4^-$, $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5(\text{OH})^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\text{OH})_2^-$ nachgewiesen werden. Durch die Reaktion mit Wasser kam es jeweils zum Austausch eines organischen Restes R des Komplexes gegen eine Hydroxy-Gruppe, wobei der organische Rest als RH den Komplex verließ (Schema 33).

Schema 33: Hydrolysereaktion von Cobaltaten $\text{M}_y\text{Co}_m\text{R}_x^-$; M = Li, Mg.

Abspaltung von Radikalen $\text{R}^\bullet$. Die Tatsache, dass in zahlreichen Fragmentierungsreaktionen die Abspaltung von organischen Resten mit ungepaarten Valenzelektronen beobachtet werden konnte, unterstreicht die Bedeutung von radikalischen Prozessen in der Cobalt-Chemie. Fragmentierungen unter Freisetzung von Radikalen konnten sowohl für homometallische als auch für heterobimetallische Spezies und ausgehend von Cobalt-Zentren in verschiedenen Oxidationsstufen nachgewiesen werden. Radikalverluste zeigten sich für Co(+II)-Komplexe CoR_3^- (R = Bn, Me_3SiCH_2) sowie Co(+III)-Spezies CoR_4^- (R = Bn, Me_3SiCH_2) und $\text{LiCo}_2\text{Me}_8^-$ (Abbildung 27). Bei Cobaltaten mit aromatischen organischen Resten konnten radikalische Fragmentierungen in keinem Fall beobachtet werden, was auf die Instabilität der entsprechenden aromatischen Radikale im Vergleich zu beispielsweise dem Benzylradikal zurückgeführt werden kann.^[98]

Abbildung 27: Massenspektrum von massenselektiertem CoBn_3^- (m/z 332) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.35$ V.

Der Verlust eines Organylradikals ging jeweils mit der Verringerung der Oxidationsstufe des Mutterions um eine Einheit einher (Schema 34).

Schema 34: Fragmentierung von Cobaltaten $\text{M}_y\text{Co}_m\text{R}_x^-$ unter Radikalabspaltung; $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}$.

Abspaltung von organischen Molekülen RH. Die Freisetzung von organischen Resten R unter Mitnahme eines zusätzlichen H-Atoms konnte ausschließlich für Cobaltate mit aromatischen Resten beobachtet werden: Co_3Ph_6^- , $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$ und CoMes_3^- zeigten ein solches Fragmentierungsverhalten in der Gasphase. Dabei wurde jeweils ein Fragmention gebildet, das einen Wasserstoffverlust aufwies (Schema 35).

Schema 35: Fragmentierung von Cobaltaten $\text{M}_y\text{Co}_m\text{R}_x^-$ unter RH-Abspaltung; $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}$.

Derartige Spezies der Zusammensetzung $[\text{Co}_m\text{R}_x\text{-H}]^-$ konnten bei der Transmetallierung von Cobalt-Salzen mit dem aromatischen Transmetallierungsreagenz PhLi auch im MS^1 -Experiment ohne energetische Anregung durch CID-Bedingungen nachgewiesen werden. Dabei deutet die Generierung solcher Verbindungen auf den Ablauf von C-H-Aktivierungsprozessen mit Arinbildung hin. Vor diesem Hintergrund ist es wahrscheinlich, dass C-H-Aktivierungen auch bei der Abspaltung von aromatischen Spezies RH in

Gasphasenfragmentierungen eine Rolle spielen. Die Freisetzung von Molekülen RH kann durch eine C-H-Aktivierung erklärt werden, bei der es zur Arinbildung und Generierung einer Co-H-Bindung kommt, gefolgt von der reduktiven Eliminierung eines weiteren aromatischen Restes zusammen mit dem H-Substituenten (Schema 36).

Schema 36: Möglicher Mechanismus der Freisetzung von aromatischen Molekülen RH im Rahmen von Gasphasenfragmentierungen durch Abfolge von C-H-Aktivierung und anschließende reduktive Eliminierung.

Es kann auf Basis der Datenlage jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Abspaltung des aromatischen Substituenten und die H-Abstraktion vom Nachbarrest in einem konzertierten Prozess ablaufen.

Reduktive Eliminierung. Reduktive Eliminierungen bilden eine besonders wichtige Fragmentierungs-kategorie, da sie in zahlreichen Kreuzkupplungsreaktionen den zentralen Elementarschritt zur Produktfreisetzung darstellen. Dabei kommt es zur gleichzeitigen Abspaltung zweier organischer Reste unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung und Verringerung der Oxidationsstufe am Metallzentrum um zwei Einheiten (Schema 37).

Schema 37: Fragmentierung von Cobaltaten $\text{M}_y\text{Co}_m\text{R}_x^{\neg-}$ durch reduktive Eliminierung; M = Li, Mg.

Reduktive Eliminierungen unter Homokupplung zweier organischer Reste konnten für die Cobaltate $\text{CoPh}_4^{\neg-}$, $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^{\neg-}$, $[\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_6\text{--H}]^{\neg-}$, $\text{Co}_3\text{Ph}_6^{\neg-}$ und $\text{LiCo}_2\text{Me}_8^{\neg-}$ beobachtet werden (Abbildung 28). Außerdem zeigte auch die teilhydrolysierte Spezies $\text{MgCo}_3\text{Ph}_4(\text{OH})_4^{\neg-}$ Fragmentierung unter Freisetzung von Biphenyl.

Es konnte gezeigt werden, dass reduktive Eliminierungen in der Cobalt-Chemie sowohl von homometallischen als auch von heterobimetallischen Spezies sowie von einkernigen und mehrkernigen Komplexen ausgehen können. Dabei konnten Wechsel der (mittleren) Oxidationsstufen von Co(+III) zu Co(+I) (für $\text{CoPh}_4^{\neg-}$), von Co(+III) zu Co(+II) (für

$\text{LiCo}_2\text{Me}_8^-$) sowie von $\text{Co}(+I)$ zu $\text{Co}(0)$ (für $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$ und $[\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_6-\text{H}]^-$) beobachtet werden.

Abbildung 28: Massenspektrum von massenselektiertem CoPh_4^- (m/z 367) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.30$ V.

Für Co_3Ph_6^- und $\text{MgCo}_3\text{Ph}_4(\text{OH})_4^-$ ergab sich ein formaler Wechsel der mittleren Oxidationsstufen von $\text{Co}(+5/3)$ zu $\text{Co}(+I)$, wobei sich über die genauen Oxidationszahlen der beteiligten Cobalt-Zentren bei diesen mehrkernigen Spezies keine Aussagen treffen lassen.

Freisetzung von metallorganischen Neutralteilchen. In verschiedenen mehrkernigen Komplexen konnten Fragmentierungen unter Freisetzung von metallorganischen Neutralteilchen beobachtet werden. Aus solchen Prozessen konnten wichtige Strukturinformationen über die Mutterionen abgeleitet werden. So zeigte der Zerfall von $\text{LiCo}_2\text{Me}_8^-$ unter Bildung des Fragmentions CoMe_4^- , dass es sich bei dem Mutterion um ein Lithium-verbrücktes Dimer von CoMe_4^- handelt (Schema 38, Abbildung 29). Die gleichzeitige Beobachtung von CoMe_2^- und CoMe_3^- in geringerer Intensität könnte durch Sekundärfragmentierungen oder den Ablauf von Redoxprozessen während der Dissoziation erklärt werden.

Schema 38: Fragmentierung der Spezies $\text{LiCo}_2\text{Me}_8^-$ unter Entstehung des Fragmentions CoMe_4^- .

Abbildung 29: Strukturvorschlag für die heterobimetalliche Spezies $\text{LiCo}_2\text{Me}_8^-$ als Lithium-verbrücktes Dimer von CoMe_4^- -Einheiten.

Für $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{Me}_8^-$ wurde die gleichzeitige Abspaltung zweier MeLi -Einheiten beobachtet, wodurch das Fragmentation $\text{LiCo}_2\text{Me}_6^-$ gebildet wurde (Schema 39, Abbildung 30). Dabei handelte es sich um das Lithium-verbrückte Dimer der $\text{Co}(+II)$ -Spezies CoMe_3^- , die auch selbst als Fragmentation beobachtet werden konnte.

Schema 39: Fragmentierung der heterobimetallichen Cobaltat-Spezies $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{Me}_8^-$.

Abbildung 30: Massenspektrum von massenselektiertem $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{Me}_8^-$ (m/z 259) und seinen Fragmentationen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.40$ V.

Der Aufbau des Komplexes $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{Me}_8^-$ kann durch zwei zweifach negativ geladene $\text{Co}(+II)$ -Einheiten CoMe_4^{2-} erklärt werden, deren negativer Ladungsüberschuss durch die Anlagerung dreier Lithium-Kationen weitgehend ausgeglichen wird. Die Existenz solcher CoR_4^{2-} -Einheiten ($\text{R} = \text{Me}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2$) konnte durch WILKINSON und Mitarbeiter in der festen Phase bereits nachgewiesen werden, wobei sie durch Röntgenkristallstrukturanalyse die tetraedrische Konfiguration des Komplexes für $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$ beweisen konnten.^[58a,99] Wird auch für den entsprechenden Komplex mit $\text{R} = \text{Me}$ von einer tetraedrischen Struktur ausgegangen, so können für die Anordnung der Tetraeder im Dimer zwei Formen

unterschieden werden. Zum einen können die Tetraeder über Kanten und zum anderen über Seitenflächen verbrückt sein (Abbildung 31). Zur genauen Bestimmung der Ladungsverhältnisse und der räumlichen Anordnung sind jedoch weitergehende Experimente erforderlich.

Abbildung 31: Mögliche Strukturen der heterobimetallischen Spezies $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{Me}_8^-$; $\text{R} = \text{Me}$.

Von KAUFFMANN und STACH wurde das Potential der entsprechenden Li_2CoMe_4 -Spezies als Katalysator in Kreuzkupplungsreaktionen beschrieben.^[100]

Es konnte gezeigt werden, dass die CoMe_4^{2-} -Strukturen durch ESI-Massenspektrometrie als Lithium-verbrückte Dimere zerstörungsfrei in die Gasphase überführt werden können. Die Durchführung von Stoß-induzierten Zerfallsexperimenten erlaubte die selektive Untersuchung der intrinsischen unimolekularen Reaktivität dieser Spezies. Die Abspaltung von MeLi kann durch die hohe Nukleophilie der CoMe_4^{2-} -Einheiten erklärt werden. Dabei ist die Nukleophilie dieser Spezies aufgrund ihres dianionischen Charakters so hoch, dass nach energetischer Anregung in Umkehrung der Bildungsreaktion der Spezies CoMe_4^{2-} ein Methylrest vom Cobalt- auf ein Lithium-Zentrum rückübertragen wird, wodurch MeLi und der beobachtete monoanionische Komplex CoMe_3^- erzeugt werden. Formal handelt es sich somit um eine Transmetallierung von CoMe_4^{2-} auf Li^+ . Die hier dargestellte Gasphasenfragmentierung stellt ein Beispiel für die direkte Beobachtung einer Transmetallierungsreaktion in der Gasphase dar.

$\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$ mit einer mittleren Oxidationsstufe der Cobalt-Zentren von +I zeigte das Fragmentation CoPh_2^- in eben dieser Oxidationsstufe. Im abgespaltenen Neutralfragment Li_2CoPh_3 lag damit formal eine CoPh_3^{2-} -Einheit vor (Schema 40).

Schema 40: Fragmentierung der heterobimetallischen Cobaltat-Spezies $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$ in der Gasphase.

Für $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$ ist unklar, inwiefern tatsächlich ein dianionischer Komplexbestandteil mit einem $\text{Co}(+I)$ -Zentrum existent ist, oder ob eher von einer Zwischenstruktur auszugehen ist,

in der ein organischer Rest nicht direkt einem Lithium- oder einem Cobalt-Zentrum zugeordnet werden kann.

Der Komplex $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ dissoziierte hauptsächlich unter Bildung des Fragmentions $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$ und Verlust einer neutralen $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit. Dies kann Hinweise auf eventuell in Lösung vorhandene $\text{Co}(+\text{II})$ -Neutralspezies $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ liefern, die Vorläufer von $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$ darstellen, in das sie durch Transmetallierung überführt werden können. Der heterobimetallische Komplex $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6^-$ zeigte durch Abspaltung von $\text{LiCo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ ebenfalls eine Struktur als Lithium-verbrücktes Dimer.

4.2.1.2. Umsetzung Cobalt-organischer Zwischenstufen mit $\text{R}'\text{X}$

Nachdem gezeigt werden konnte, dass durch Transmetallierung von Cobalt-Salzen mit RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und RLi anionische Cobalt-Komplexe erzeugt werden können, wurde die Reaktivität ausgewählter Systeme gegenüber organischen Halogenidverbindungen $\text{R}'\text{X}$ ($\text{R}' = i\text{Pr}, n\text{Bu}, \text{All}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{All} = \text{Allyl}$) untersucht. Dazu wurden die Reaktionslösungen im Anschluss an die Transmetallierung mit den entsprechenden Substraten versetzt und ESI-massenspektrometrisch untersucht.

4.2.1.2.1. CoCl_2 als Präkatalysator

R = Ph. Die Zugabe von 2-Iodpropan und 1-Brombutan zu $\text{CoCl}_2/\text{PhMgCl}$ -Lösungen zeigte keinen Einfluss auf die durch Transmetallierung gebildeten Cobaltate. Die Inkorporation der organischen Reste aus den Halogenidsubstraten konnte nicht beobachtet werden. Wurde jedoch Allylbromid (AllBr) als elektrophiles Substrat eingesetzt, so konnten neben den ursprünglich detektierten mehrkernigen Cobaltaten zahlreiche neugebildete einkernige Spezies nachgewiesen werden, die neben Phenylresten zusätzlich Allyleinheiten enthielten. Der Basispeak des Spektrums wurde durch den heteroleptischen Komplex $\text{CoAll}_2\text{Ph}_3^-$ gebildet. Es ist davon auszugehen, dass in dieser Verbindung nicht fünf $\text{Co}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen mit einem $\text{Co}(+\text{IV})$ -Zentrum vorlagen, sondern ein Teil der organischen Reste gekuppelt war und π -artig an das Metallzentrum koordiniert war. Daneben konnten zahlreiche weitere heteroleptische Cobaltate nachgewiesen werden, die durch H-Verluste auf den Ablauf von

C-H-Aktivierungsprozessen schließen lassen: $[\text{CoAll}_2\text{Ph-H}]^-$, $[\text{CoAll}_2\text{Ph}_2-2\text{H}]^-$, $[\text{CoAll}_3\text{Ph}_2-\text{H}]^-$, $[\text{CoAll}_3\text{Ph}_3-2\text{H}]^-$ und $[\text{CoAll}_2\text{Ph}_4-\text{H}]^-$.

Die Umsetzung einer $\text{CoCl}_2/\text{PhLi}$ -Lösung mit 2-Iodpropan führte zur Entstehung zahlreicher Komplexe, in denen die Isopropylgruppe inkorporiert war. Der Hauptpeak des Anionenspektrums ging auf die heterobimetallische Spezies $\text{LiCo}_3\text{Ph}_3\text{iPr}_2^-$ zurück, in der die Cobalt-Zentren eine mittlere Oxidationsstufe von +I aufwiesen. Als weitere heterobimetallische Spezies mit gemischten organischen Resten konnten $\text{LiCo}_3\text{PhiPr}_4^-$, $\text{LiCo}_3\text{Ph}_4\text{iPr}_2^-$ und $\text{LiCo}_4\text{Ph}_4\text{iPr}_2^-$ identifiziert werden. Zudem konnten die monometallischen Spezies $[\text{Co}_2\text{Ph}_4\text{iPr-H}]^-$ und $[\text{Co}_3\text{Ph}_5\text{iPr-H}]^-$ beobachtet werden, die als Resultat von C-H-Aktivierungsprozessen aufgefasst werden können (Abbildung 32).

Abbildung 32: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM), PhLi (4 Äq.) und iPrI (0.7 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $[\text{Co},\text{Ph}_2,\text{O}_2]^-$, b = $\text{Co}(\text{OPh})(\text{OH})_2^-$, c = CoPh_2^- , d = $[\text{Co},\text{Ph}_2,\text{O}_3]^-$, e = $[\text{Co}_2,\text{Ph}_2,\text{O}_3]^-$, f = $[\text{Co}_2\text{Ph}_4\text{iPr-H}]^-$, g = $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$. Das „-H“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.

Wurde Allylbromid als elektrophiles Substrat gegenüber einer $\text{CoCl}_2/\text{PhLi}$ -Lösung eingesetzt, so wurden im Wesentlichen die gleichen heteroleptischen Spezies beobachtet wie bei der entsprechenden Reaktion mit $\text{CoCl}_2/\text{PhMgCl}$ (Abbildung 33). Auch hier bildete der Komplex $\text{CoAll}_2\text{Ph}_3^-$ den Basispeak. Zusätzlich konnten in hoher Intensität die Cobaltate $[\text{CoAll}_3\text{Ph}_2-\text{H}]^-$ und $[\text{CoAll}_3\text{Ph}_3-2\text{H}]^-$ nachgewiesen werden. Die Wiederholung des Experiments mit Allylchlorid ergab weitgehend identische Ergebnisse. Die Tatsache, dass nach Zugabe von Allylhalogeniden Spezies der Zusammensetzung $\text{CoAll}_3\text{Ph}^-$ detektiert werden konnten, deutet darauf hin, dass die Entstehung der heteroleptischen Spezies nicht ausschließlich auf oxidativen Additionen der elektrophilen Substrate beruht. Wäre die Spezies

$\text{CoAlI}_3\text{Ph}^-$ durch eine Abfolge dreier oxidativer Additionen entstanden, müsste ein Ausgangskomplex in einer unrealistisch niedrigen Oxidationsstufe vorgelegen haben. Stattdessen ist anzunehmen, dass die Bildung dieser Spezies auf Metall-Halogen-Austauschprozesse zurückzuführen ist.

Abbildung 33: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM), PhLi (4 Äq.) und AlI_3 ($\text{AlI} = \text{Allyl}$; 0.7 Äq.) in THF bei -78°C ; a = $[\text{CoAlI}_2\text{Ph}-\text{H}]^-$, b = $[\text{CoAlI}_2\text{Ph}_2-\text{H}]^-$, c = $[\text{CoAlI}_2\text{Ph}_4-\text{H}]^-$. Das „-xH“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust von H-Atomen.

Dabei können grundsätzlich zwei verschiedene Abläufe diskutiert werden. Einerseits kann der Metall-Halogen-Austausch so ablaufen, dass ein an ein Cobalt-Zentrum gebundener organischer Rest in einer direkten Reaktion gegen den organischen Rest des elektrophilen Substrates ausgetauscht wird. Andererseits ist denkbar, dass es zunächst zu einem Metall-Halogen-Austausch zwischen dem Transmetallierungsreagenz und dem Organylhalogenid kommt und anschließend der organische Rest R' auf das Cobalt-Zentrum transferiert wird (Schema 41).

Cobalt-Halogen-Austausch

Magnesium/Lithium-Halogen-Austausch und Transmetallierung

Schema 41: Mögliche Varianten für Metall-Halogen-Austauschreaktionen, durch die die Übertragung von organischen Resten R' aus Organylhalogeniden auf Cobalt-Zentren erklärt werden kann; $\text{M} = \text{Li}, \text{MgCl}$.

R = Bn. Wurden die durch Transmetallierung von CoCl_2 mit BnMgCl erzeugten Benzylcobaltate mit $n\text{BuBr}$ umgesetzt, so konnte in geringer Intensität die Entstehung der $\text{Co}(+\text{III})$ -Spezies $\text{CoBn}_3n\text{Bu}^-$ beobachtet werden.

R = Me. Die Zugabe von Allyliodid zu einer $\text{CoCl}_2/\text{MeLi}$ -Lösung führte nicht zur Bildung von gemischten Komplexen.

R = Me_3SiCH_2 . Nach der Zugabe von Allylbromid zu einer $\text{CoCl}_2/\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ -Lösung konnte die Entstehung der heterobimetallischen Spezies $\text{LiCo}_2\text{All}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ beobachtet werden.

In einigen Fällen kam es nach der Zugabe der Organylhalogenide zu einem Rückgang der Signalintensität für die nach Transmetallierung beobachteten Cobaltate. Dieser Intensitätsrückgang könnte darauf hindeuten, dass es zu Reaktionen (z. B. Ein-Elektronen-Übertragungen) der anionischen Cobaltate mit dem Substrat unter Ausbildung von Neutralspezies kommt, die ESI-massenspektrometrisch nicht mehr nachgewiesen werden können. Andererseits ist auch denkbar, dass in der Reaktionslösung nach Zugabe der Substrate anionische heteroleptische Komplexe gebildet werden, die jedoch so instabil sind, dass sie sich zersetzen, bevor sie nachgewiesen werden können. Letztere Hypothese ist insofern weniger wahrscheinlich, als dass sich keine dann zu erwartenden anionischen Abbauprodukte nachweisen ließen.

4.2.1.2.2. Weitere Cobalt-Präkatalysatoren

Um die Reaktivität von Cobaltaten, die durch Transmetallierung anderer Cobalt-Präkatalysatoren erzeugt wurden, gegenüber Organylhalogeniden zu untersuchen, wurden Lösungen von $\text{Co}(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{acac})_3$ nach Transmetallierung mit RMgCl und RLi ($\text{R} = \text{Ph}$, Me) jeweils mit dem elektrophilen Substrat 2-Brompropan umgesetzt.

Durch ESI-massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktionslösungen konnte in keinem Fall das Auftreten von Spezies nachgewiesen werden, in die der Propylrest aus dem Substrat inkorporiert war. Jedoch kam es in einigen Fällen durch die Zugabe des Organylhalogenids zu einem deutlichen Rückgang der Signalintensität für die nach Transmetallierung beobachteten Cobaltate. Teilweise konnten nach der Addition des Substrates überhaupt keine anionischen

Cobalt-Komplexe mehr detektiert werden, was wiederum durch das eventuelle Entstehen von Neutralspezies erklärt werden kann.

Ein gegenteiliger Effekt konnte im Falle von Transmetallierungen mit MeMgCl beobachtet werden. Bei der Umsetzung von Co(acac)₂- und Co(acac)₃-Lösungen mit MeMgCl konnten ESI-massenspektrometrisch keine Cobaltat-Spezies nachgewiesen werden. Wurden diese Lösungen jedoch mit 2-Brompropan versetzt, so zeigte sich in beiden Fällen die Entstehung von Methylcobaltaten in hohen Nuklearitäten und niedrigen mittleren Oxidationsstufen der Metallatome. Dominiert wurden die Spektren durch das Cobalt-Aggregat Co₁₅Me₁₆⁻, in dem die Cobalt-Zentren eine mittlere Oxidationsstufe von +I aufwiesen (Abbildung 34). Diese Cobalt-Aggregate waren äußerst instabil und zerfielen bereits nach wenigen Sekunden bei Raumtemperatur. Die Entstehung dieser Spezies unter dem Einfluss des elektrophilen Substrates ist noch unverstanden.

Abbildung 34: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von Co(acac)₂ (13 mM), MeMgCl (4 Äq.) und *i*PrBr (5 Äq.) in THF bei -78 °C; a = Co₉Me₁₂⁻, b = Co₁₁Me₁₃⁻, c = Co₁₄Me₁₆⁻, d = Co₁₅Me₁₄⁻.

4.2.1.2.3. Gasphasenreaktivität

Ausgewählte heteroleptische Cobaltate wurden im Rahmen von Gasphasenfragmentierungsexperimenten auf ihre unimolekulare Reaktivität untersucht. Als wesentliche Fragmentierungskanäle konnten dabei der Verlust von Einheiten [R'-H] durch β -Hydrideliminierung sowie die Freisetzung von Spezies RH, R'H, R₂ und RR' beobachtet werden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Beobachtete Gasphasenfragmentierungen von Organocobaltaten, die durch Transmetallierung von CoCl_2 mit RMgCl oder RLi und anschließende Umsetzung mit Organylhalogeniden $\text{R}'\text{X}$ erzeugt wurden, im Rahmen von CID-Experimenten; +, +′ = beobachtet; −, −′ = nicht beobachtet.

	<i>Freisetzung von</i>				
	$[\text{R}'\text{--H}]$	$\text{R}'\text{H}$	RH	RR'	R_2
$[\text{Co}_3\text{Ph}_5i\text{Pr--H}]^-$	+	−	−	−	−
$\text{LiCo}_3\text{Ph}i\text{Pr}_4^-$	+	−	−	−	−
$\text{LiCo}_3\text{Ph}_3i\text{Pr}_2^-$	+	−	+	−	+
$\text{CoAlI}_3\text{Ph}^-$	−	+	−	+	−
$[\text{CoAlI}_2\text{Ph}_2\text{--}2\text{H}]^-$	−	−	−	+	−
$[\text{CoAlI}_3\text{Ph}_2\text{--H}]^-$	−	−	−	+	−
$\text{CoAlI}_2\text{Ph}_3^-$	−	−	+	+	−
$[\text{CoAlI}_3\text{Ph}_3\text{--}2\text{H}]^-$	−	−	−	+	−
$\text{CoAlI}_2\text{Ph}_4^-$	−	+	−	+	−
$[\text{CoAlI}_2\text{Ph}_5\text{--H}]^-$	−	+	−	+	−
$\text{CoBn}_3n\text{Bu}^-$	−	−	−	+	−

Für die heteroleptischen Cobaltate $[\text{Co}_3\text{Ph}_5i\text{Pr--H}]^-$, $\text{LiCo}_3\text{Ph}i\text{Pr}_4^-$ und $\text{LiCo}_3\text{Ph}_3i\text{Pr}_2^-$ wurde als Hauptzerfallsreaktion die Freisetzung von Propen-Einheiten beobachtet, die wahrscheinlich auf β -Hydrideliminierungen zurückzuführen ist (Schema 42). Zusätzlich konnte im Falle von $\text{LiCo}_3\text{Ph}_3i\text{Pr}_2^-$ die Abspaltung von PhH sowie die reduktive Eliminierung zweier Phenylreste nachgewiesen werden. Die reduktive Eliminierung eines Phenylrestes mit einer Isopropyleinheit unter Kreuzkupplung fand nicht statt.

Schema 42: Fragmentierung von Cobaltaten $\text{M}_y\text{Co}_m\text{R}_x^-$ durch β -Hydrideliminierung; $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}$.

Im Gegensatz dazu konnte für alle allylhaltigen heteroleptischen Cobaltate die Abspaltung des Kreuzkupplungsproduktes PhAlI beobachtet werden. Es kann nicht ohne Weiteres entschieden werden, ob die Freisetzung der Kreuzkupplungsprodukte PhAlI auf reduktive Eliminierungen in der Gasphase zurückzuführen war, oder ob das Produkt bereits π -gebunden in den Mutterionen vorlag. Komplexe der Stöchiometrie $\text{CoAlI}_2\text{Ph}_3^-$ und $\text{CoAlI}_2\text{Ph}_4^-$ deuten darauf hin, dass einige der organischen Reste gekuppelt und π -gebunden vorlagen, da die Cobalt-Zentren ansonsten in sehr hohen Oxidationsstufen vorgelegen hätten. Auf der anderen Seite sollten auch der Existenz von π -gebundenen Kreuzkupplungsprodukten reduktive Eliminierungen zur Produktbildung vorausgegangen sein, sodass diese also für das betrachtete System grundsätzlich möglich sind. Somit könnte $\text{CoAlI}_3\text{Ph}^-$ als $\text{Co}(+\text{III})$ -Komplex vorgelegen haben und der Verlust des Kreuzkupplungsproduktes hin zur Spezies CoAlI_2^-

durch eine reduktive Eliminierung in der Gasphase erklärt werden. Auch die Tatsache, dass für den Komplex $\text{CoAlI}_2\text{Ph}_4^-$ im CID-Experiment der zweimalige Verlust von Propen AlI_2H zu beobachten war, zeigt, dass zumindest in einem Teil der Mutterionen beide Allylreste als isolierte Einheiten an das Cobalt-Zentrum gebunden sein mussten und daher die Abspaltung von PhAlI aus diesen Komplexen auf reduktiven Eliminierungen beruhte. Der Verlust von Propen AlI_2H konnte für zahlreiche Komplexe mit Allylresten beobachtet werden. Damit wich das Abspaltungsverhalten des Allylrestes von demjenigen des verwandten Benzylrestes ab, bei dem stets radikalischer Verlust beobachtet wurde. Gemischte Cobaltate mit Phenyl- und Allylresten zeigten neben der Freisetzung des Kreuzkupplungsproduktes vielfach Abspaltungen von Propen AlI_2H , jedoch nur in wenigen Fällen von Benzol PhH , was unterschiedliche Tendenzen, reduktive Eliminierungen einzugehen, ausdrückt.

Die $\text{Co}(+\text{III})$ -Spezies $\text{CoBn}_3n\text{Bu}^-$ zeigte in der Gasphase die Abspaltung des Kreuzkupplungsproduktes $\text{Bn}n\text{Bu}$. Dieses Verhalten kann durch eine reduktive Eliminierung als Elementarschritt der Produktbildung mit einem Übergang von $\text{Co}(+\text{III})$ zu $\text{Co}(+\text{I})$ erklärt werden (Abbildung 35, Schema 43). Somit war es möglich die Produktbildung einer $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Kupplung bei diesem System in der Gasphase direkt zu verfolgen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass das Mutterion als $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplex mit π -gebundenem Kreuzkupplungsprodukt $\text{Bn}n\text{Bu}$ vorlag.

Abbildung 35: Massenspektrum von massenselektiertem $\text{CoBn}_3n\text{Bu}^-$ (m/z 389) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.50$ V.

Schema 43: Fragmentierung der heteroleptischen Spezies $\text{CoBn}_3\text{nBu}^{\ominus}$ unter Freisetzung des Kreuzkupplungsproduktes in der Gasphase.

4.2.1.3. Mechanistische Erkenntnisse

Nach der Umsetzung von Lösungen verschiedener Cobalt-Salze mit unterschiedlichen Transmetallierungsreagenzien konnte in fast allen Fällen die Entstehung negativ geladener Cobalt-Komplexe nachgewiesen werden. Ausnahmen bildeten Transmetallierungen mit aliphatischen Transmetallierungsreagenzien, die über β -H-Atome verfügten. Die Tatsache, dass Methylcobaltate in hohen Intensitäten nachgewiesen werden konnten, spricht dafür, dass sich grundsätzlich auch Cobalt-Alkyl-Komplexe durch Transmetallierung erzeugen lassen. Jedoch kommt es bei Erwärmung zur raschen Zersetzung solcher Spezies durch β -Hydrideliminierung, die im Falle der Methylcobaltate durch das Fehlen von β -H-Atomen nicht ablaufen kann. Positiv geladene Cobalt-Komplexe konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass Cobalt-Spezies nur im Anionenspektrum beobachtet wurden, während die Kationenspektren von Li- oder Mg-Verbindungen beherrscht waren, spiegelt die Elektronegativitätsunterschiede zwischen den beteiligten Metallen wider. Das elektronegative Cobalt besitzt durch seine Elektrophilie eine Tendenz zur Anlagerung anionischer organischer Reste, während Lithium und Magnesium als deutlich elektropositivere Metalle die entsprechenden Reste abgeben und positiv geladen zurückbleiben.

Die Stöchiometrie der entstandenen Cobaltate ist stark vom Metall und dem organischen Rest des Transmetallierungsreagenzes abhängig. Dabei stellt die Sterik der organischen Reste eine wichtige Einflussgröße zur Erklärung der Zusammensetzung der Komplexe dar. Während bei der Transmetallierung mit Grignardreagenzien für $\text{R} = \text{Ph}$ und $p\text{-Tol}$ nur mehrkernige Spezies beobachtet werden konnten, wurden für den sterisch anspruchsvolleren Rest $\text{R} = \text{Mes}$ ausschließlich einkernige Komplexe gebildet, da die zusätzlichen *ortho*-Substituenten die Aggregation verhinderten. Noch deutlicher wird der sterische Einfluss des organischen Restes bei den Methylcobaltaten, wo die geringe Raumbeanspruchung des Methylrestes Aggregatbildungen bis hin zu $\text{Co}_{15}\text{Me}_{16}^{\ominus}$ erlaubt. Peakserien, die auf Spezies $\text{CoR}_2^{\ominus}$, $\text{CoR}_3^{\ominus}$ und $\text{CoR}_4^{\ominus}$ zurückzuführen waren, konnten für $\text{R} = \text{Me}$, Ph und Me_3SiCH_2 beobachtet und durch den Ablauf von Disproportionierungsreaktionen erklärt werden. Auch die Neigung der Organocobaltate zur Disproportionierung wird durch die Größe der organischen Reste beeinflusst. Während für alle anderen Transmetallierungsreagenzien Cobalt-Zentren auch in

anderen Oxidationsstufen als +II identifiziert werden konnten, waren für $R = \text{Mes}$ nur $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies sichtbar. Die Disproportionierung erfordert eine starke räumliche Annäherung der beteiligten Komplexe, welche die Übertragung eines organischen Restes möglich macht. Die Mesitylgruppen im CoMes_3^- schirmen das Zentrum jedoch gegen Disproportionierungen ab. Gleichzeitig wäre die hypothetisch entstehende Spezies CoMes_4^- durch intramolekulare Abstoßung der organischen Reste energetisch destabilisiert. Obwohl infolge von Disproportionierungen $\text{Co}(+\text{I})$ - und $\text{Co}(+\text{III})$ -Spezies zu gleichen Teilen gebildet werden, konnten $\text{Co}(+\text{III})$ -Komplexe in vielen Fällen in erheblich höheren Intensitäten nachgewiesen werden als die mononuklearen $\text{Co}(+\text{I})$ -Spezies. Dies deutet auf eine höhere Empfindlichkeit der $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplexe hin. Analoges Verhalten konnte durch PARCHOMYK und KOSZINOWSKI für Organoferrat-Spezies beobachtet werden.^[63f] Waren die $\text{Co}(+\text{I})$ -Zentren jedoch in heterobimetallische Strukturen integriert, konnte eine deutliche Stabilisierung dieser Spezies festgestellt werden (z. B. $\text{MgCo}_3\text{Ph}_6^-$ oder $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Ph}_5^-$). Da die beobachteten polynuklearen Spezies (wie Co_6Ph_7^- oder $\text{Co}_{15}\text{Me}_{16}^-$) meist durchschnittliche Oxidationsstufen um +I herum aufwiesen, liegt die Vermutung nahe, dass die $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplexe, wenn sie nicht anderweitig stabilisiert werden, zur Bildung von Nanoclustern neigen.

Insgesamt zeigten sich bei der Variation des Präkatalysators in Transmetallierungsexperimenten vergleichbare Ergebnisse. Transmetallierungen von Cobalt-Salzen mit Acetylacetonat-Gegenionen zeichneten sich durch besondere Unempfindlichkeit gegen Hydrolyse- und Oxidationsprozesse aus. Dies ist vermutlich auf eine geringere Hygroskopie solcher Salze im Vergleich zu CoCl_2 zurückzuführen. Wurde statt eines $\text{Co}(+\text{II})$ -Vorläufers ein $\text{Co}(+\text{III})$ -Salz eingesetzt, konnten Cobaltate ESI-massenspektrometrisch nur in deutlich verringerter Intensität nachgewiesen werden.

Nach der Zugabe von Organylhalogeniden konnte für einige Systeme die Integration der jeweiligen organischen Reste in die Cobaltate beobachtet werden. Über die Oxidationsstufen der Cobalt-Zentren und den genauen Aufbau der Komplexe kann jedoch auf der Grundlage der ermittelten Stöchiometrien in vielen Fällen keine Aussage getroffen werden. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass in einigen Fällen ein Teil der Kreuzkupplungsprodukte π -artig an Cobalt-Zentren gebunden war und so zur Stabilisierung der betreffenden Komplexe beitrug. Die Durchführung von Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungen erfordert in der Regel die Anwesenheit von stabilisierenden Liganden. Die dargestellten Untersuchungen über die entstehenden Cobalt-Spezies in ligandfreien Transmetallierungen und deren Reaktivität

gegenüber elektrophilen Substraten bilden daher die Grundlage, um vergleichend den Einfluss verschiedener Liganden in Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zu betrachten.

4.2.2. Kreuzkupplungsreaktionen mit Phosphan-Liganden

Im Folgenden werden ESI-massenspektrometrische Untersuchungen zur mechanistischen Aufklärung von Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen, die in Gegenwart von Phosphan-Liganden durchgeführt werden, vorgestellt. Bei den eingesetzten Phosphanen handelte es sich um die bidentaten Liganden dppe, dppp, dpbh und dppbz sowie das monodentate Phosphan PPh_3 (Abbildung 36).

Abbildung 36: Strukturformeln der eingesetzten Diphosphan-Liganden.

Zunächst wurden Lösungen des Co(II) -Salzes CoCl_2 und der Liganden in THF untersucht. Anschließend wurde die Komplexität der Reaktionslösungen schrittweise erhöht: (a) Die Zugabe von organometallischen Reagenzien RMgCl und RLi ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-Tol, All, Bn, Me, *t*Bu, Me_3SiCH_2) ermöglichte die Identifikation der Transmetallierungsprodukte. (b) Als nächstes erfolgten Untersuchungen nach der Addition von Organylbromiden $\text{R}'\text{Br}$ ($\text{R}' = n\text{Pr}$, *t*Bu, *n*Dec) als elektrophilen Substraten für Kreuzkupplungsreaktionen.^[20a,25b,101] (c) Abschließend wurden zur Analyse von Cobalt-katalysierten Heck-artigen Reaktionen Styrolverbindungen zugegeben.^[4]

4.2.2.1. Präkatalysatoren vor der Transmetallierung

Die ESI-massenspektrometrische Analyse von Lösungen aus CoCl_2 und den Diphosphanliganden **L** in THF zeigte das Auftreten der Ionen L_2CoCl^+ (**L** = dppe, dppp, dppbz) und LCoCl_3^- (**L** = dppe) als Hauptspezies, wobei vor allem die entsprechenden Kationen in hohen Intensitäten beobachtet werden konnten (Abbildung 37). Die Anionen wurden ausschließlich für **L** = dppe untersucht. Bei den auftretenden Ionen handelte es sich um Co(II) -Komplexe, was die Abwesenheit von Redoxprozessen in der Probelösung anzeigte. Die beobachteten Komplexe entsprachen den Ionen, die von SEVERIN und Mitarbeitern für das System $\text{CoCl}_2/\text{dppe}$ durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.^[58c] Allerdings lagen im Kristall die zweikernigen dianionischen Cobaltate $(\text{dppe})\text{Co}_2\text{Cl}_6^{2-}$ vor, während durch ESI-massenspektrometrische Untersuchung die

einkernigen Spezies $(dppe)CoCl_3^-$ und $CoCl_3^-$ nachgewiesen wurden, die als Fragmente des Dianions angesehen werden können.

Abbildung 37: ESI-Massenspektren einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $CoCl_2$ (13 mM) mit dppe (1.2 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; links: positiver Ionenmodus; rechts: negativer Ionenmodus, a = $CoBrCl_2^-$, b = $[dppe, Cl_3, Co, O_2]^-$, c = $(dppe)CoBrCl_2^-$.

Vermutlich kam es durch die Trennung der Dianionen von den Gegenionen in Lösung zu einer Destabilisierung, die durch intramolekulare Coulomb-Abstoßung der anionischen Cobalt-Zentren zu einer Deaggregation der Dianionen führte.

4.2.2.2. Transmetallierung

R = Ph, *p*-Tol. Nach der Zugabe von Transmetallierungsreagenzien $RMgCl$ oder RLi ($R = Ph, p\text{-Tol}$) zu Lösungen von $CoCl_2/L$ in THF konnten die chloridhaltigen $Co(+II)$ -Spezies ESI-massenspektrometrisch nicht mehr nachgewiesen werden, was auf die vollständige Umsetzung dieser Spezies in Reaktionen mit den organometallischen Reagenzien hinwies (Abbildung 38). Entsprechend den mechanistischen Postulaten von OSHIMA und Mitarbeitern sollte es zur Transmetallierung unter Bildung von $Co(+II)$ -Spezies $[LCoR_2]_n$ ($n = 1$ oder 2) gekommen sein.^[4,25b] Als Neutralspezies waren diese Komplexe einer direkten ESI-massenspektrometrischen Detektion nicht zugänglich. Jedoch konnten verwandte Komplexe $LiLCoR_2^+$ beobachtet werden. Dabei handelte es sich um die durch Anlagerung eines Lithium-Ions kationisierten $Co(+II)$ -Spezies $LCoR_2$. Somit ist anzunehmen, dass für die Katalyseprozesse mononukleare Spezies ausschlaggebend sind. Aufgrund der geringen Signalintensität der $Co(+II)$ -Komplexe kann davon ausgegangen werden, dass die gebildeten Spezies $LCoR_2$ Folgereaktionen eingingen und so verbraucht wurden. Eine Reaktionsmöglichkeit war der Ablauf von Redoxdisproportionierungen unter Ausbildung von $Co(+I)$ - und $Co(+III)$ -Spezies $LCoR_2^-$ und $LCoR_2^+$. In der Tat ließen sich entsprechende

Co(+III)-Kationen in hoher Intensität beobachten (Abbildung 38), während die niedervalenten Anionen vermutlich so instabil waren, dass sie bereits vor der Detektion zerfielen. Die reduktive Eliminierung von R_2 aus den Komplexen $LCoR_2^+$ bot einen möglichen Zugang zu den Co(+I)-Kationen L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2), die in nahezu allen Fällen in hohen Intensitäten nachgewiesen wurden.

Abbildung 38: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $CoCl_2$ (13 mM) und dppp (1.2 Äq.) mit $PhMgCl$ (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $[(dppp)_2Co-C_6H_4]^+$, b = $(dppp)_2Co_2Ph_2H^+$.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Co(+II)-Neutralspezies $LCoR_2$ stellten analoge reduktive Eliminierungen unter Bildung des Homokupplungsproduktes dar. Die (nach eventueller Anlagerung eines zusätzlichen Liganden L) resultierenden Co(0)-Verbindungen L_nCo ($n = 1$ oder 2) konnten ESI-massenspektrometrisch nicht detektiert werden. Doch auch in diesem Fall konnten Addukte der Neutralverbindungen mit geladenen Spezies nachgewiesen werden. So lieferte die Anlagerung von Lithium-Ionen die kationischen Komplexe LiL_2Co^+ . Außerdem konnten $L_2Co_2^-$ und $L_2Co_2^+$ beobachtet werden, die aus den Co(0)-Spezies L_nCo zusammen mit L_mCo^- bzw. L_mCo^+ ($n + m = 2 + x$) aufgebaut waren (Schema 44).

Schema 44: Bildung der zweikernigen Spezies $L_2Co_2^-$ und $L_2Co_2^+$ aus L_nCo und den Komplexen L_mCo^- bzw. L_mCo^+ ; $x = n + m - 2$.

Für die Konstitution dieser zweikernigen Spezies können verschiedene Strukturen angenommen werden. Insbesondere können die Diphosphan-Liganden entweder verbrückend an beide Cobalt-Zentren oder jeweils nur an eines der beiden Metallzentren gebunden sein (Abbildung 39).

Abbildung 39: Mögliche Strukturen der dinuklearen Komplexe $L_2Co_2^+$ mit verbrückenden Liganden L (links) und nicht verbrückenden Liganden (rechts) am Beispiel $L = dppp$.

Nicht nur die als Bestandteile der dinuklearen Komplexe diskutierten Kationen L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2) konnten, wie bereits erwähnt, direkt nachgewiesen werden, sondern auch die entsprechenden Anionen L_2Co^- waren in hohen Intensitäten sichtbar (Abbildung 40). Das hohe Maß an $Co(-I)$ -Spezies wurde durch die Existenz von $Li_2L_2Co^+$ unterstrichen, wobei es sich um die durch Anlagerung zweier Lithium-Ionen kationisierte Version des Anions L_2Co^- handelte.

Abbildung 40: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $CoCl_2$ (13 mM) und dppp (1.2 Äq.) mit $PhMgCl$ (4 Äq.) in THF bei $-78^\circ C$; a = $(dppp)_2CoPh^-$.

Die Entstehung dieser $Co(-I)$ -Verbindungen kann entweder auf reduktive Eliminierungen ausgehend von $Co(+I)$ -Spezies $L_2CoR_2^-$ oder auf Redoxdisproportionierungen von L_2Co zurückgeführt werden (Schema 45).

Die Tatsache, dass sowohl $L_n\text{Co}^+$ ($n = 1$ oder 2) als auch $L_2\text{Co}^-$ in hoher Intensität sichtbar waren, kann als Indiz dafür gedeutet werden, dass der Großteil dieser Spezies durch Disproportionierungsreaktionen entstanden ist.

Schema 45: Bildung von $L_n\text{Co}^+$ und $L_n\text{Co}^-$ aus dem neutralen Vorläufer $L_n\text{CoR}_2$ durch eine Abfolge von Disproportionierung und reduktiver Eliminierung. Es sind zwei Abläufe denkbar, die sich in der Reihenfolge der Elementarschritte unterscheiden. ESI-massenspektrometrisch nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet; $n = 1$ oder 2 .

Die Umsetzungen mit den aromatischen Transmetallierungsreagenzien lieferten zudem Komplexe der Stöchiometrie LCoRH^+ . Dabei kann es sich entweder um $\text{Co}(+\text{III})$ -Verbindungen gehandelt haben, in denen ein R- und ein H-Rest als getrennte Einheiten jeweils über σ -Bindungen an das Cobalt-Zentrum koordiniert waren, oder um $\text{Co}(+\text{I})$ -Spezies mit π -gebundenen Aromaten (Abbildung 41). Die Tatsache, dass entsprechende Verbindungen nur bei Umsetzungen mit aromatischen Transmetallierungsreagenzien auftraten, spricht dafür, dass π -Bindungsstrukturen vorlagen.

Abbildung 41: Mögliche Strukturen der Komplexe LCoRH^+ am Beispiel $\text{L} = \text{dppe}$ und $\text{R} = \text{Ph}$.

Um den Ursprung der H-Einheiten in den Komplexen LCoRH^+ zu untersuchen, wurde das Experiment für $\text{L} = \text{dppp}$ mit dem deuterierten Phenylgrignardreagenz $\text{PhMgBr-}d_5$

wiederholt. Dabei zeigte sich, dass das Wasserstoffatom nicht aus dem organischen Rest des Transmetallierungsreagenzes stammte und somit nicht als Hinweis auf C-H-Aktivierungen gedeutet werden kann. Es ist stattdessen davon auszugehen, dass es zu einer Hydrolysereaktion zwischen den stark basischen Transmetallierungsreagenzien RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sowie RLi und Spuren von Wasser in der Reaktionslösung kommt. Die Abstraktion eines Protons durch die organometallischen Verbindungen führt zur Bildung der freien Aromaten RH , die sich π -artig an $\text{Co}(+I)$ -Spezies LCo^+ anlagern.

Die Tatsache, dass nach der Umsetzung von Lösungen CoCl_2/L ($\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppbz}$) mit aromatischen Transmetallierungsreagenzien ausschließlich Cobalt-Verbindungen detektiert werden konnten, welche die bidentaten Phosphan-Liganden enthielten, unterstreicht die hohe Affinität dieser Ligandklasse zu Cobalt-Zentren. Besondere Bedeutung kommt den Phosphan-Liganden in der Stabilisierung von Cobalt-Komplexen in niedrigen Oxidationsstufen zu. So konnten ausschließlich $\text{Co}(-I)$ -Verbindungen beobachtet werden, die durch zwei Ligandeneinheiten stabilisiert wurden. Offensichtlich erforderten die besonders elektronenreichen Cobalt-Zentren die Anwesenheit von zwei bidentaten Phosphan-Liganden, um möglichst viel Elektronendichte durch π -Rückbindung an die Ligandsphäre abzugeben. Im Gegensatz dazu zeigten die $\text{Co}(+I)$ -Spezies L_nCo^+ ($n = 1$ und 2) sowohl die Koordination von einem als auch von zwei Phosphan-Liganden. Diese Beobachtung korreliert mit den schwächer populierte d-Orbitalen der $\text{Co}(+I)$ -Spezies und einer daraus resultierenden geringeren Tendenz zur Abgabe von Elektronendichte durch Koordination der Phosphan-Liganden.

Während für die Liganden $\text{L} = \text{dppe}$ und dppp , die in klassischen Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen Anwendung finden, und für $\text{L} = \text{dppbz}$ die Komplexe L_2Co^+ in deutlich höherer Intensität beobachtet wurden als die entsprechenden Spezies LCo^+ , zeigte sich für $\text{L} = \text{dpph}$ abweichendes Verhalten. Insgesamt wurden die $\text{Co}(+I)$ -Komplexe L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2) hier nur in geringer Intensität detektiert, wobei meist die Spezies mit $n = 1$ häufiger war als der entsprechende Komplex mit $n = 2$. Außerdem konnten für Experimente mit dpph in keinem Fall $\text{Co}(-I)$ -Komplexe der Form L_nCo^- beobachtet werden, was eine geringere Fähigkeit dieses Liganden zur Stabilisierung niedervalenter Cobalt-Zentren indiziert. Dieser Effekt ist vermutlich auf die längere Kohlenwasserstoffbrücke in dpph zurückzuführen, durch die sich bei bidentater Koordination an ein Cobalt-Zentrum eine instabile Neunringstruktur ergibt, während bei dppe , dppp und dppbz energetisch günstige Fünf- und Sechsringeinheiten gebildet werden. Unterstützt wird diese Annahme durch die

Tatsache, dass bei Transmetallierungen in Gegenwart von dppe auch Cobaltate sichtbar waren, die keine Ligandeneinheiten aufwiesen. Anders als beim Einsatz der Liganden $L = dppe$, dppp und dppbz wurden für dppe vor allem transmetallierte Cobaltate in den Oxidationsstufen $Co(+I)$ oder $Co(+II)$ gebildet. So konnten als Hauptspezies nach der Umsetzung von $CoCl_2/dppe$ mit $PhMgCl$ und $PhLi$ die Komplexe $(dppe)Co_2Ph_3^-$ bzw. $(dppe)CoPh_3^-$ detektiert werden.

Zum Vergleich wurde die Transmetallierung von $CoCl_2$ mit $PhMgCl$ in Gegenwart des monodentaten Phosphan-Liganden PPh_3 durchgeführt. Dabei konnten keine Verbindungen der Form L_nCo^- oder L_nCo^+ beobachtet werden, die sich bei Einsatz von bidentaten Phosphan-Liganden $L = dppe$, dppp und dppbz als dominant erwiesen hatten. Dieser Befund unterstreicht die besondere Bedeutung dieser bidentaten Liganden zur Stabilisierung der besagten Spezies. Während im Kationenspektrum keinerlei Cobalt-Komplexe nachgewiesen werden konnten, wurde das Anionenspektrum von der $Co(+I)$ -Spezies $(Ph_3P)Co_2Ph_3^-$ dominiert, die analog auch für $L = dppe$ als Hauptspezies gebildet wurde. Darüber hinaus konnten auch für $L = PPh_3$ Cobalt-Verbindungen ohne Ligandeneinheiten beobachtet werden, was auf eine geringere Bindungsaffinität von PPh_3 gegenüber Cobalt-Zentren im Vergleich zu $L = dppe$, dppp und dppbz schließen lässt. Insgesamt zeigt PPh_3 damit in seinem Verhalten deutlichere Analogien zu dppe als zu den übrigen bidentaten Phosphanen (Abbildung 42).

Abbildung 42: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $CoCl_2$ (13 mM) und PPh_3 (2.4 Äq.) mit $PhMgCl$ (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^{\circ}C$.

R = All, Bn. Auch nach Umsetzungen von $CoCl_2/L$ -Lösungen ($L = dppe$, dppp, dppbz) mit $RMgCl$ ($R = All, Bn$) konnten die mononuklearen $Co(+I)$ -Kationen L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2) in

hohen Intensitäten nachgewiesen werden. Bei Transmetallierungen mit AlMgCl entstanden zudem die entsprechenden Cobaltate L_2Co^- , die bei Reaktionen mit BnMgCl nicht beobachtet werden konnten. Neben diesen Komplexen wurden zahlreiche Cobalt-Spezies gebildet, die die organischen Reste der Transmetallierungsreagenzien enthielten. Sowohl für $\text{R} = \text{Al}$ als auch für $\text{R} = \text{Bn}$ wurden Co(II) -Komplexe der Zusammensetzung LCoR^+ detektiert, die als Monotransmetallierungsprodukte der Präkatalysatoren aufgefasst werden können (Schema 46).

Schema 46: Entstehung der Komplexe LCoR^+ durch einfache Transmetallierung der Präkatalysatoren L_nCoCl^+ mit RMgCl ; $\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppbz}$; $\text{R} = \text{Al}, \text{Bn}$; $n = 1$ oder 2 .

Zusätzlich wurden nach Transmetallierung mit AlMgCl Komplexe der Stöchiometrie LCoAl_x^+ ($x = 2 - 4$) identifiziert, wobei jedoch nicht davon auszugehen ist, dass alle organischen Reste als getrennte Einheiten σ -gebunden an den Cobalt-Zentren vorlagen. Ein solches Bindungsmuster würde Oxidationsstufen der Metallzentren von $+\text{III} - +\text{V}$ erfordern. Stattdessen ist es wahrscheinlicher, dass ein Teil der Reste R zu R_2 gekuppelt war und über π -Wechselwirkungen an Cobalt-Zentren in niedrigeren Oxidationsstufen koordiniert war. Spezies mit H-Verlusten der Form $[\text{LCoAl}_x\text{-H}]^+$ ($x = 3$ und 4) deuteten auf den Ablauf von C-H-Aktivierungsprozessen im untersuchten System hin. Diese Beobachtung deckt sich mit der Tatsache, dass Cobalt-Komplexe mit Phosphan-Liganden in Gegenwart von Grignardreagenzien zur Katalyse von C-H-Aktivierungen in der Synthese eingesetzt werden.^[55b,102]

Auch die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen im Negativ-Ionenmodus lieferten (vor allem für $\text{L} = \text{dpph}$) Hinweise auf C-H-Aktivierungen. Komplexe wie $[(\text{dpph})\text{CoAl}_3\text{-H}]^-$, $[\text{CoAl}_5\text{-H}]^-$ und $[\text{Co}_2\text{Al}_6\text{-H}]^-$ zeigten ebenfalls H-Verluste, wobei die beiden ligandfreien Spezies zweifelsfrei beweisen, dass die H-Atome aus den organischen Resten entfernt worden sind. Daneben konnten auch Cobaltate in verschiedenen Oxidationsstufen mit ausschließlich intakten organischen Resten detektiert werden. Neben der Co(I) -Verbindung $(\text{dpph})\text{CoAl}_2^-$ und dem Co(II) -Komplex $(\text{dpph})\text{Co}_2\text{Al}_5^-$ wurde unter anderem die ligandfreie Co(III) -Spezies CoAl_4^- detektiert. Dabei zeigte sich eine verringerte Bindungstendenz der Phosphan-Liganden zu Cobalt-Zentren in erhöhten Oxidationsstufen. Diese Tatsache kann durch die verringerte Fähigkeit von höhervalenten

Cobalt-Zentren zur π -Rückbindung erklärt werden, die schwächere Co-P-Bindungen bedingt (Abbildung 43).

Abbildung 43: Bindungsverhältnisse zwischen Phosphanen und Cobalt-Zentren mit σ -Hinbindung und π -Rückbindung auf Orbitalebene.^[103]

Bei der Transmetallierung mit BnMgCl wurden ausschließlich ligandfreie Spezies Co_mBn_x^- ($m = 1$ oder 2 ; $x = 3 - 6$) in meist höheren Oxidationsstufen detektiert.

Ein Vergleich der Ergebnisse für die eingesetzten Liganden $\text{L} = \text{dppe}$, dppp , dpph und dppbz unterstreicht das abweichende Verhalten von dpph . Im Gegensatz zu den übrigen Liganden werden mit dpph keine kationischen Spezies der Form LCoAl_x^+ ($x \geq 1$) gebildet. Stattdessen zeigt sich in Gegenwart von dpph eine besonders hohe Tendenz zur Entstehung von Allylcobaltaten. Die $\text{Co}(-\text{I})$ -Spezies L_2Co^- konnte mit $\text{L} = \text{dpph}$ nicht beobachtet werden.

Erfolgte die Transmetallierung mit RMgCl ($\text{R} = \text{Al}$, Bn) in Gegenwart des monodentaten Liganden $\text{L} = \text{PPh}_3$, so zeigte sich analog zu den Experimenten mit bidentaten Phosphanen die Entstehung einer kationischen $\text{Co}(\text{+I})$ -Spezies (L_3Co^+). Im Falle von $\text{R} = \text{Al}$ konnte zusätzlich die Spezies L_2CoAl^+ nachgewiesen werden, die das Pendant zu LCoAl^+ mit bidentaten Liganden bildet. Das Anionenspektrum für $\text{R} = \text{Al}$ wurde dominiert von Spezies der Zusammensetzung $[\text{L}_n\text{CoAl}_x - (x-2)\text{H}]^-$ ($n = 1$ oder 2 ; $x = 2 - 4$) und zeigte somit eine besondere Tendenz zur Stabilisierung von $\text{Co}(\text{+I})$ -Spezies. Dieses Verhalten zeigte sich auch für $\text{R} = \text{Bn}$, wo neben ligandfreien Komplexen auch Benzylcobaltate beobachtet werden konnten, die durch den Liganden stabilisiert wurden. Die intensivste Spezies bildete dabei der $\text{Co}(\text{+I})$ -Komplex $[\text{LCoBn}_3 - \text{H}]^-$. Insgesamt zeigte sich für $\text{L} = \text{PPh}_3$ eine hohe Tendenz zur Entstehung von Spezies mit H-Verlusten.

R = Me, *t*Bu. Die Reaktionen von CoCl_2/L ($\text{L} = \text{dppe}$, dppp , dpph , dppbz) mit RMgCl und RLi ($\text{R} = \text{Me}$, *t*Bu) lieferten die Ionen L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2) und L_2Co^- (außer für $\text{L} = \text{dpph}$) in meist hohen Intensitäten. Darüber hinaus konnten bei Einsatz der Organolithiumverbindungen auch $\text{Co}(0)$ -Komplexe LiL_2Co^+ ($\text{L} = \text{dppe}$, dppp , dppbz) nachgewiesen werden. Bei den

beobachteten Komplexen $\text{Li}(\text{dppp})_2\text{CoMe}_2$ und $\text{Li}(\text{dppe})\text{CoMe}_2$ handelte es sich um das Produkt der zweifachen Transmetallierung des entsprechenden Präkatalysators nach Anlagerung eines Lithium-Kations. Mit L_2CoMe^+ ($\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppbz}$) konnten zudem die intermediären Monotransmetallierungsprodukte identifiziert werden. Diese Beobachtungen zeigen eine deutliche Analogie zu den Umsetzungen mit aromatischen Transmetallierungsreagenzien. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung mit aliphatischen Transmetallierungsreagenzien über ähnliche Prozesse abläuft wie im Falle entsprechender aromatischer Reagenzien. In den Negativ-Ionenspektren konnten neben den $\text{Co}(-\text{I})$ -Komplexen vor allem Spezies der Zusammensetzung LCoMe_x^- ($\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppbz}; x = 3 \text{ oder } 4$) detektiert werden. In diesen Komplexen koordinierten die Liganden an Cobalt-Zentren in den Oxidationsstufen +II und +III, was vom Verhalten für $\text{R} = \text{All}$ und Bn abwich. Vermutlich erlaubt in diesem Fall die geringe Größe des Methylrestes im Vergleich zu anderen organischen Gruppen die gleichzeitige Koordination eines Liganden und mehrerer Organylreste an einem Cobalt-Zentrum. Bei der Reaktion von $\text{CoCl}_2/\text{dppe}$ mit $t\text{BuLi}$ konnten die Spezies $(\text{dppe})_2\text{CoH}_2^-$, $(\text{dppe})_2\text{Co}_3t\text{BuH}_3^-$ und $(\text{dppe})_3\text{Co}_2\text{H}_4^{2-}$ beobachtet werden, die durch die Anwesenheit von Hydridsubstituenten geprägt waren. Bei der Spezies $(\text{dppe})_3\text{Co}_2\text{H}_4^{2-}$ handelt es sich um ein seltenes Beispiel für eine in der Gasphase stabile dianionische metallorganische Verbindung. Die Entstehung der Hydridsubstituenten ist vermutlich auf β -Hydrideliminierungen von *tert*Butyleinheiten zurückzuführen. Derartige Zersetzungen können somit in Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungen mit Phosphan-Liganden unerwünschte Nebenreaktionen darstellen. Die Tatsache, dass β -Hydrideliminierungen nur im Falle von dppe -tragenden Komplexen beobachtet wurden, lässt darauf schließen, dass die Wahl des Liganden einen Einfluss auf die Anfälligkeit des Systems für diesen Reaktionstyp besitzt. Es ist davon auszugehen, dass die geringere Affinität von dppe , an Cobalt-Zentren zu binden, die Freigabe von Koordinationsstellen am Metallzentrum erleichtert und auf diesem Wege den Ablauf von β -Hydrideliminierungen begünstigt.

Bei der Umsetzung von $\text{CoCl}_2/\text{PPh}_3$ mit RMgCl ($\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}$) entstanden ähnlich wie für $\text{R} = \text{All}, \text{Bn}$ Kationen der Form $(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{Co}^+$ ($n = 1 - 3$), während keine anionischen Cobalt-Spezies nachgewiesen werden konnten.

$\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$. Bei der Transmetallierung von CoCl_2/L ($\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppbz}, \text{dppe}$) mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ konnten die kationischen $\text{Co}(+\text{I})$ -Spezies L_nCo^+ ($n = 1$ und 2) in zum Teil hohen Intensitäten nachgewiesen werden. Im Falle von $\text{L} = \text{dppp}$ wurde zudem das Monotransmetallierungsprodukt des Präkatalysators $(\text{dppp})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)^+$ beobachtet.

Die Anionenspektren zeigten keinerlei ligandhaltige Cobalt-Spezies. Jedoch konnten die ligandfreien Komplexe $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$, $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4^-$, $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6^-$ detektiert werden. Das Fehlen von ligandhaltigen Cobaltaten war vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch des Me_3SiCH_2 -Restes zurückzuführen. Während bei der Transmetallierung von CoCl_2 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in Abwesenheit von Liganden nahezu ausschließlich die dinukleare Spezies $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ gebildet wurde, entstanden bei Zugabe der Liganden $\text{L} = \text{dppe}$, dppp und dppbz vorwiegend mononukleare Spezies. Beim Einsatz des Liganden $\text{L} = \text{dpph}$ entstand wiederum $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ als Hauptspezies. Obwohl die Liganden in die betreffenden Cobaltate nicht integriert waren, zeigte sich ein starker Einfluss der Liganden auf das Aggregationsverhalten. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass es auf der Ebene von nicht detektierbaren Neutralspezies zu einer Wechselwirkung zwischen den Liganden und den entsprechenden Cobalt-Zentren kommen muss. Dabei ist davon auszugehen, dass der dinukleare Komplex $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ im Gleichgewicht mit den mononuklearen Spezies $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^-$ steht. Durch Koordination des Liganden an den Neutralkomplex $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ entsteht die Spezies $\text{LCo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$. Die Anwesenheit der stark bindenden Liganden $\text{L} = \text{dppe}$, dppp und dppbz bewirkt dadurch eine Verlagerung des Gleichgewichtes von der dinuklearen Spezies auf die Seite der mononuklearen Verbindungen. Der Ligand dpph koordiniert nur deutlich schwächer an $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ und kann daher eine Reaggregation zur zweikernigen Spezies nicht verhindern. Diese Beobachtungen können als deutliches Indiz für die Existenz von $\text{Co}(+\text{II})$ -Neutralspezies der Form $\text{LCo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ in Lösung angesehen werden (Schema 47).

Schema 47: Gleichgewichte, über die die Bindungsstärke des Liganden L das Aggregationsverhalten der ESI-massenspektrometrisch detektierten Cobaltate mit Me_3SiCH_2 -Resten bestimmt. ESI-massenspektrometrisch nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet.

Die Umsetzung von $\text{CoCl}_2/\text{PPh}_3$ mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ lieferte die kationischen Spezies L_nCo^+ ($n = 2$ und 3). Das Anionenspektrum wurde wie im Falle von $\text{L} = \text{dpph}$ vom dinuklearen Komplex $\text{Co}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_5^-$ dominiert.

Insgesamt zeigte sich, dass durch die Umsetzung von CoCl_2 mit verschiedenen Transmetallierungsreagenzien RMgCl und RLi in Gegenwart von bidentaten Phosphan-

Liganden L = dppe, dppp, dpph und dppbz eine Vielzahl anionischer und kationischer Cobalt-Komplexe erzeugt werden konnte. Besonders verbreitet war in diesen Experimenten die Entstehung von Co(+I)- und Co(-I)-Spezies der Form L_nCo^+ ($n = 1$ und 2) und L_2Co^- (Tabelle 8). Gleichzeitig konnten Neutralspezies in den Oxidationsstufen Co(0) und Co(+II) direkt und indirekt nachgewiesen werden.

Tabelle 8: ESI-massenspektrometrisch detektierte Spezies L_nCo^+ und L_nCo^- nach Umsetzung von $CoCl_2$ und verschiedenen Liganden L mit Transmetallierungsreagenzien $RMgCl$ und RLi . „–“ = Spezies nicht beobachtet.

L =	L_nCo^+				L_nCo^-			
	dppe	dppp	dpph	dppbz	dppe	dppp	dpph	dppbz
PhMgCl	$n = 1;2$	$n = 1;2$	$n = 1;2$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
PhLi	$n = 1;2$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 1;2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
<i>p</i> -TolMgCl	$n = 1;2$	$n = 1;2$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
AllMgCl	$n = 1;2$	$n = 2$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
BnMgCl	$n = 1;2$	$n = 2$	$n = 1;2$	$n = 1;2$	–	–	–	–
MeMgCl	$n = 2$	$n = 1;2$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
MeLi	$n = 2$	$n = 2$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
<i>t</i> BuMgCl	$n = 2$	$n = 1;2$	$n = 1;2$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
<i>t</i> BuLi	$n = 1;2$	$n = 1;2$	–	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	$n = 2$
Me_3SiCH_2MgCl	$n = 1;2$	$n = 1;2$	$n = 2$	$n = 2$	–	–	–	–
Me_3SiCH_2Li	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	–	–	–	–

Gasphasenfragmentierungsexperimente. Zahlreiche der durch Transmetallierung gebildeten Organocobalt-Komplexe gingen nach Stoß-Aktivierung in der Gasphase reduktive Eliminierungen ein. Dieser Reaktionstyp konnte sowohl für die kationischen Spezies $LCoR_2^+$ (L = dppe, dppp, dppbz; R = Ph, Ph-*d*5, *p*-Tol, All) und $LiLCoPh_2^+$ (L = dppe, dppp, dppbz) als auch für die anionischen Komplexe $(dpph)Co_2Ph_2^-$ und $LCo_2Ph_3^-$ (L = dpph, PPh_3) beobachtet werden (Schema 48). Die Experimente zeigten für die betrachteten Systeme die Fähigkeit von Cobalt-Komplexen in verschiedenen Oxidationsstufen zur C-C-Bindungsknüpfung durch reduktive Eliminierung. Das beobachtete Verhalten der transmetallierten Cobalt-Spezies in der Gasphase ist ein starkes Indiz dafür, dass reduktive Eliminierungen eine wichtige Rolle bei der Erzeugung niedervalenter Cobalt-Spezies einnehmen.

Schema 48: Reduktive Eliminierungsreaktionen in der Gasphase im Rahmen von Stoß-induzierten Zerfalls-experimenten ausgehend von verschiedenen kationischen und anionischen Mutterionen.

Der Co(+II)-Neutralkomplex $(\text{dppe})\text{Co}(+II)\text{Ph}_2$ konnte in der durch Anlagerung eines Lithium-Ions kationisierten Form $\text{Li}(\text{dppe})\text{Co}(+II)\text{Ph}_2^+$ detektiert werden. Die Tatsache, dass gleichzeitig der entsprechende Co(+III)-Komplex $(\text{dppe})\text{Co}(+III)\text{Ph}_2^+$ beobachtet werden konnte, erlaubte eine detailliertere Untersuchung des Einflusses der Oxidationsstufe auf die relativen Tendenzen dieser Komplexe zu reduktiven Eliminierungsprozessen. Die Auftragung des prozentualen Anteils an fragmentierten Ionen in CID-Experimenten über die jeweilige Anregungsspannung führte bei systematischer Erhöhung der Spannung und damit der effektiven Stoßenergie zu einem sigmoidalen Kurvenverlauf, dessen relative Lage Aussagen über die Neigung der Mutterionen zur Fragmentierung erlaubt. Für die betrachteten Komplexe konnte gezeigt werden, dass der Co(+II)-Komplex deutlich leichter unter reduktiver Eliminierung fragmentiert als die entsprechende Co(+III)-Spezies (Abbildung 44).

Abbildung 44: Auftragung des Anteils fragmentierter Ionen über die in Gasphasenfragmentierungsexperimenten eingesetzte Anregungsspannung V_{exc} für die Komplexe $(\text{dppe})\text{CoPh}_2^+$ und $\text{Li}(\text{dppe})\text{CoPh}_2^+$.

Damit zeigt sich an dieser Stelle ein abweichendes Verhalten von der üblicherweise beobachteten Tendenz, dass elektronenärmere Komplexe eine höhere Neigung zu reduktiven Eliminierungen besitzen als elektronenreichere Spezies.^[63k]

Für die kationischen Organocobalt-Spezies LCo(II)R^+ wurden je nach Art des organischen Restes R unterschiedliche Fragmentierungswege beobachtet. Für $\text{R} = \text{Bn}$ und Me wurde in CID-Experimenten der Verlust von Organylradikalen $\text{R}^\bullet$ detektiert, während mit $\text{R} = p\text{-Tol}$ und All Fragmentierungen unter RH -Abspaltung auftraten (Schema 49). Bei Abspaltungen von $\text{R}^\bullet$ handelt es sich um Ein-Elektronen-Prozesse, die enge Verwandtschaft zu den bereits diskutierten Redoxdisproportionierungen aufweisen und als zusätzliche Hinweise auf deren Auftreten aufgefasst werden können. Die Abspaltung von RH in der Gasphase spiegelt den Ablauf von C-H-Aktivierungen in Lösung wider. So korrespondiert der Verlust von AllH durch Gasphasenfragmentierung mit dem Auftreten zahlreicher Cobalt-Spezies mit H-Verlust bei der Transmetallierung von CoCl_2/L ($\text{L} = \text{dppe}$, dppp , dppe , PPh_3) durch AllMgCl .

Schema 49: Gasphasenfragmentierungen von Spezies L_nCoR^+ unter Verlust von $\text{R}^\bullet$ bzw. RH ; $n = 1$ oder 2 .

Die Spezies L_2Co^+ und L_2Co^- besitzen formal die gleiche Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch in der Oxidationsstufe der Cobalt-Zentren und damit in der Zahl der Valenzelektronen. In Fragmentierungsexperimenten zeigten die beiden Komplexe ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Während die kationischen Komplexe jeweils den Verlust eines intakten Diphosphan-Liganden als wesentlichen Fragmentierungskanal zeigten, waren bei den anionischen Spezies hauptsächlich Zersetzungen der Liganden zu beobachten (Abbildung 45).

Die energetische Barriere für die Fragmentierung der Liganden ist somit in den Spezies L_2Co^- geringer als die Bindungsenergien der Diphosphane an die Co(-I) -Zentren. Bei den kationischen Komplexen L_2Co^+ sind die energetischen Verhältnisse entgegengesetzt. Die stärkere Bindung der Phosphan-Liganden an Co(-I) - im Vergleich zu Co(+I) -Zentren ist auf die erhöhte Fähigkeit zur π -Rückbindung dieser elektronenreichen Metallzentren zurückzuführen.

Abbildung 45: Links: Massenspektrum von massenselektiertem $(\text{dppp})_2\text{Co}^+$ (m/z 883) und seinen Fragmentationen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.40$ V; a = $[(\text{dppp})\text{Co}-\text{PPh}_2\text{H}]^+$, b = $[(\text{dppp})\text{Co}+\text{PPh}_2]^+$. Rechts: Massenspektrum von massenselektiertem $(\text{dppp})_2\text{Co}^-$ (m/z 883) und seinen Fragmentationen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.50$ V; a = $[(\text{dppp})\text{Co}-2\text{PhH}]^-$.

Energieabhängige Fragmentierungsexperimente für die Spezies L_2Co^+ ($\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dpph}$) erlauben Aussagen über die relativen Stabilitäten der betrachteten Komplexe und somit letztlich über die Affinität der beteiligten Liganden zu $\text{Co}(+\text{I})$ -Zentren. Während sich die Komplexe $(\text{dppe})_2\text{Co}^+$ und $(\text{dppp})_2\text{Co}^+$ sehr ähnlich verhielten, erfolgte bei $(\text{dpph})_2\text{Co}^+$ bereits bei deutlich niedrigeren Anregungsenergien die Dissoziation eines Liganden (Abbildung 46). Aus dieser Beobachtung kann eine geringere Affinität von dpph für Cobalt-Zentren abgeleitet werden, was in Übereinstimmung mit der Detektion ligandfreier Cobalt-Spezies bei Transmetallierungen von CoCl_2 in Gegenwart von dpph ist.

Abbildung 46: Auftragung des Anteils fragmentierter Ionen über die Anregungsspannung V_{exc} für L_2Co^+ ($\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dpph}$) im Rahmen von CID-Experimenten.

4.2.2.3. Umsetzung Cobalt-organischer Zwischenstufen mit R'X

Die Zugabe von elektrophilen Substraten R'Br (R' = *n*Pr, *t*Bu) zu den durch Transmetallierung erzeugten Cobalt-organischen Komplexen führte in den meisten Fällen zu einer deutlichen Zunahme der relativen Intensitäten der kationischen Komplexe L_nCo^+ ($n = 1$ und 2). Dieser Effekt war bei Einsatz von dppe besonders ausgeprägt. In vielen Fällen war die Zunahme der relativen Intensität auch mit einer Zunahme der absoluten Intensität verbunden. Die entsprechenden Anionen L_2Co^- konnten meist nicht mehr oder nur in stark verminderter Intensität beobachtet werden. Diese Veränderungen in den Spektren zeigten, dass es in Lösung zu Reaktionen zwischen den niedervalenten Cobalt-Komplexen und den Organylbromiden gekommen sein musste. Vermutlich liefen Ein-Elektronen-Übertragungen von den elektronenreichen Cobalt-Komplexen in niedrigen Oxidationsstufen auf die elektrophilen Substrate R'Br ab, die anschließend in Organylradikale R'• und Bromidionen Br⁻ zerfielen. Elektronen-Transferierungen ausgehend von den Co(-I)-Spezies L_2Co^- führten dabei zu neutralen Co(0)-Komplexen, die nicht länger detektiert werden konnten. Gaben Co(0)-Spezies L_nCo , deren Existenz in Lösung durch Anlagerung von Lithium-Kationen beobachtet werden konnte, ein Elektron ab, so erhöhte sich die Oxidationsstufe der Cobalt-Zentren auf +I und es kam zur Entstehung der Kationen L_nCo^+ (Schema 50).

Schema 50: Ein-Elektronen-Übertragungen ausgehend von L_nCo und L_2Co^- auf R'X führen zur Entstehung der entsprechenden Co(+I)- und Co(0)-Spezies; L = bidentater Phosphan-Ligand; X = Halogen; $n = 1$ oder 2 .

Die Zugabe von Organylbromiden R'Br führte in verschiedenen Fällen zur Entstehung von Co(+II)-Spezies der Stöchiometrie L_nCoR^+ ($n = 1$ oder 2). Die Generierung dieser Kationen lässt auf die Existenz von Co(+I)-Neutralspezies L_nCoR in Lösung nach der Transmetallierung schließen, die in der Lage sind, einzelne Elektronen auf die elektrophilen Substrate zu übertragen (Schema 51).

Schema 51: Ein-Elektronen-Übertragungen ausgehend von L_nCoR auf R'X führen zur Entstehung der kationischen Co(+II)-Spezies L_nCoR^+ ; L = bidentater Phosphan-Ligand; X = Halogen; $n = 1$ oder 2 .

Zusätzliche Hinweise auf den Ablauf von Ein-Elektronen-Übertragungen von den Metallzentren auf die Elektrophile und anschließenden Zerfall der erzeugten Radikalanionen $R'Br^{\cdot-}$ in Organylradikale $R'^{\cdot}$ und Bromidionen Br^- ergaben sich aus der Entstehung von Spezies der Form $LCoBr^+$ und LCo_2Br^+ . Diese Komplexe wiesen eine Inkorporation der durch Ein-Elektronen-Transfer erzeugten Bromidionen auf. Die Anlagerung einzelner Bromide an die Cobalt-Zentren zeigt, dass in diesen Fällen keine konzertierten oxidativen Additionen ablaufen, sondern eine schrittweise Bindung der Bestandteile des Substrates an die Cobalt-Zentren erfolgt. Die Anlagerung der gebildeten Organylradikale an Cobalt-Zentren wurde von OSHIMA und Mitarbeitern als Schlüsselschritt zur Erzeugung von heteroleptischen Cobalt-Spezies postuliert.^[20a,25b] Tatsächlich konnten entsprechende heteroleptische Cobalt-Komplexe für die Kreuzkupplung zwischen $RMgCl$ ($R = All, Bn$) und $R'Br$ ($R' = nPr, tBu$) beobachtet werden. Mit allylischen und benzyllischen Transmetallierungsreagenzien wurden dabei Systeme untersucht, die laut Literatur in entsprechenden Kreuzkupplungsreaktionen besonders hohe Ausbeuten liefern.^[20a] Bei den detektierten heteroleptischen Spezies handelte es sich um Kationen der Form $LCoRR'^+$, $LCoR_2R'^+$ und $LCoRR'_2^+$ (Abbildung 47). Unter der Annahme, dass die jeweiligen organischen Reste als getrennte Einheiten an die Cobalt-Zentren gebunden waren, lagen Komplexe in den Oxidationsstufen $Co(+III)$ und $Co(+IV)$ vor.

Abbildung 47: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $CoCl_2$ (13 mM), $dppe$ (1.2 Äq.) und $BnMgCl$ (4 Äq.) mit $nPrBr$ (1 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; $a = (dppe)CoBnnPr_2^+$, $b = (dppe)CoBnnPr^+$.

Obwohl die Anwesenheit von Elektrophilen $R'X$ oxidativ auf Übergangsmetall-Zentren wirkt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der organischen Reste in den Cobalt-Komplexen gekuppelt vorlag und über das π -System an die Metallzentren koordiniert war. In

diesem Fall hätten die beschriebenen Komplexe in den Oxidationsstufen Co(+I) bzw. Co(+II) vorgelegen. Auf der Grundlage der durchgeführten Analysen kann zwischen den beschriebenen Isomeren nicht differenziert werden, doch konnten aus der Untersuchung anderer Systeme Hinweise auf heteroleptische Cobalt-Komplexe in hohen Oxidationsstufen gewonnen werden. So wurde bei der Cobalt-katalysierten Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ mit $n\text{PrBr}$ in Anwesenheit von dppe die heteroleptische Spezies $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3n\text{Pr}^-$ detektiert. Da in diesem System keine olefinischen Strukturbestandteile zur π -Bindung vorhanden sind, ist eindeutig, dass die organischen Reste als getrennte Einheiten an einem Co(+III)-Zentrum koordiniert waren.

Gasphasenfragmentierungsexperimente. Die Gasphasenfragmentierung des massenselektierten heteroleptischen Komplexes $(\text{dppe})\text{CoBnnPr}^+$ führte zum Verlust des Kreuzkuppelungsproduktes BnnPr durch reduktive Eliminierung (Abbildung 48, Schema 52). Damit verbunden war eine Verringerung der Oxidationsstufe am Cobalt-Zentrum von Co(+III) zu Co(+I). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass es sich bei der heteroleptischen Verbindung um ein Intermediat der entsprechenden Cobalt-katalysierten Kreuzkuppplungsreaktion handelt.

Abbildung 48: Massenspektrum von massenselektiertem $(\text{dppe})\text{CoBnnPr}^+$ (m/z 591) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.55$ V; $a = [\text{dppe}, \text{Co}, \text{O}_2]^+$.

Schema 52: Gasphasenfragmentierung von $(\text{dppe})\text{CoBnnPr}^+$ unter reduktiver Eliminierung des Kreuzkuppplungsproduktes.

Katalysezyklus. Anhand der dargestellten Ergebnisse lässt sich der im Folgenden diskutierte mechanistische Vorschlag für den Ablauf Cobalt/Diphosphan-katalysierter Kreuzkupplungen von Grignardreagenzien RMgCl mit Alkylhalogeniden R'X begründen (Schema 53).

Zu Beginn der Reaktion erfolgt im ersten Schritt der Aktivierung des Co(+II)-Präkatalysators die Transmetallierung zur neutralen Spezies $L_n\text{CoR}_2$ ($n = 1$ oder 2). Durch Übertragung eines weiteren organischen Restes kann der Neutralkomplex in das entsprechende Cobaltat CoR_3^- überführt werden. Der Großteil der Spezies $L_n\text{CoR}_2$ jedoch wird zu niedervalenten Komplexen reduziert. Dies kann einerseits durch direkte reduktive Eliminierung zum Co(0)-Komplex geschehen und andererseits durch Disproportionierung zur Co(+III)-Spezies $L_n\text{CoR}_2^+$ und anschließende reduktive Eliminierung zur kationischen Co(+I)-Verbindung $L_n\text{Co}^+$. Es ist davon auszugehen, dass für die verschiedenen Transmetallierungsreagenzien jeweils einer der beiden Aktivierungsprozesse bevorzugt wird. So konnten für $R = \text{All}$ und Bn Cobaltate CoR_4^- in einer Oxidationsstufe von Co(+III) beobachtet werden.

Schema 53: Mechanistischer Ablauf der Cobalt/Diphosphan-katalysierten Kreuzkupplung von Grignardreagenzien RMgCl mit Alkylhalogeniden R'X. ESI-massenspektrometrisch direkt nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet; L = bidentater Phosphan-Ligand; $n = 1$ oder 2 .

Dies deutet darauf hin, dass für solche Spezies die Aktivierung über eine intermediäre Disproportionierung abläuft, während für $R = Ph$ gezeigt werden konnte, dass die direkte Eliminierung ausgehend von $Co(+II)$ zu $Co(0)$ gegenüber entsprechenden $Co(+III)$ - $Co(+I)$ -Übergängen bevorzugt ist. Sowohl L_nCo als auch L_nCo^+ stellen vermutlich aktive Katalysatorspezies der Reaktion dar. Die $Co(0)$ -Spezies geht durch Ein-Elektronen-Transfer auf das elektrophile Substrat $R'X$ in die $Co(+I)$ -Spezies über. Das dabei entstehende Radikalanion $R'X^{\bullet-}$ des Organylhalogenids zerfällt in ein Organylradikal $R'^{\bullet}$ und ein Halogenidion X^- . Durch Transmetallierung eines organischen Restes aus dem Grignardreagenz auf L_nCo^+ entsteht die Neutralverbindung L_nCoR . Ausgehend von dieser Spezies sind zwei Folgeprozesse möglich. Einerseits kann der $Co(+I)$ -Komplex mit dem Organylradikal $R'^{\bullet}$ zu L_nCoRR' reagieren. Durch reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes RR' kommt es zur Regeneration der aktiven $Co(0)$ -Spezies. Andererseits konnte gezeigt werden, dass die Neutralverbindung L_nCoR nach Zugabe von Alkylhalogeniden durch Ein-Elektronen-Übertragung zur $Co(+II)$ -Spezies L_nCoR^+ oxidiert werden kann. Die Anlagerung des aus dem elektrophilen Substrat gebildeten Alkylradikals $R'^{\bullet}$ an diesen Komplex führt zur Bildung der $Co(+III)$ -Spezies $L_nCoRR'^+$. Die reduktive Eliminierung unter Freisetzung des Kreuzkupplungsproduktes RR' und Zurückbildung der aktiven $Co(+I)$ -Katalysatorspezies konnte in der Gasphase direkt beobachtet werden. Es ist wahrscheinlich, dass abhängig von den eingesetzten Reagenzien und den Reaktionsbedingungen einer der beiden Katalysezyklen begünstigt ist. Beide Zyklen bestehen aus den vier Schritten Ein-Elektronen-Transfer, Transmetallierung, Radikalanlagerung und reduktive Eliminierung, unterscheiden sich jedoch in der Reihenfolge der Elementarschritte. Aufgrund der hohen Tendenz von Cobalt-Komplexen in Lösung zu Redoxdisproportionierungen kann nicht ausgeschlossen werden, dass die dargestellten Spezies über zusätzliche Abläufe untereinander in Beziehung stehen. Durch weitere Ein-Elektronen-Übergänge und Anlagerung organischer Reste oder π -artige Koordination des Produktes an die Cobalt-Intermediate können zusätzlich Komplexe der Form $L_nCoR_2R'^+$ oder $L_nCoRR'_2^+$ gebildet werden.

4.2.2.4. Heck-artige Reaktionen

Bei der Umsetzung von Lösungen aus $\text{CoCl}_2/\text{dppp}$ und RMgCl ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2$) mit dem elektrophilen Substrat $n\text{PrBr}$ und Styrol (Styr) wurden in hoher Intensität ausschließlich die $\text{Co}(+I)$ -Kationen L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2) detektiert. Da außer geringen Mengen an $(\text{dppp})\text{Co}(\text{Styr})\text{H}^+$ und $(\text{dppp})\text{Co}(\text{Styr})n\text{Pr}^+$ keine styrolhaltigen Cobalt-Komplexe nachgewiesen werden konnten, ist davon auszugehen, dass die Cobalt-katalysierte Heck-artige Kreuzkupplung vorwiegend über Neutralintermediate abläuft. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den mechanistischen Postulaten von OSHIMA und Mitarbeitern, nach denen LCo^+ die einzige geladene Zwischenstufe des Katalysezyklus darstellt.^[4b]

Um die Umsetzung des Styrolsubstrates während der Reaktion dennoch ESI-massenspektrometrisch verfolgen zu können, wurde das geladene Styrolerivat [(4-Ethenylphenyl)methyl]triphenylphosphoniumtetraphenylborat (Styr^+)(BPh_4^-) synthetisiert (Schema 54).

Schema 54: CoCl_2/L -katalysierte Heck-artige Reaktion zwischen $\text{R}'\text{Br}$ und [(4-Ethenylphenyl)methyl]-triphenylphosphoniumtetraphenylborat (Styr^+)(BPh_4^-) unter Zusatz von RMgCl ; $\text{L} = \text{dppp}, \text{dppe}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2$; $\text{R}' = n\text{Pr}, n\text{Dec}$.

In der Vergangenheit konnte der Einsatz geladener Substrate in zahlreichen Fällen zur Detektion quasi-neutraler Intermediate durch ESI-Massenspektrometrie beitragen.^[104,105]

Das geladene Styrolerivat wurde in Heck-artigen Reaktionen in Gegenwart der Katalysatorsysteme CoCl_2/L ($\text{L} = \text{dppp}, \text{dppe}$) und der Transmetallierungsreagenzien RMgCl ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2$) mit den Alkylbromiden $\text{R}'\text{Br}$ ($\text{R}' = n\text{Pr}, n\text{Dec}$) gekuppelt. In den ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen der Reaktionslösungen konnten neben dem Edukt Styr^+ die jeweiligen Produkte $[(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{-H}]$ direkt nachgewiesen werden. Die Zeitskala der Reaktionsgeschwindigkeit erlaubte es dabei, den Verlauf der Reaktionen durch die Beobachtung der Intensitätsveränderungen von Edukt- und Produktpeaks direkt zu verfolgen und zeitaufgelöst sichtbar zu machen (Abbildung 49).

Abbildung 49: ESI-Massenspektren (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM), dppp (1.2 Äq.) und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ (5 Äq.) mit $n\text{DecBr}$ (3 Äq.) und $(\text{Styr}^+)(\text{BPh}_4^-)$ (2 Äq.) in THF bei -78°C nach verschiedenen Reaktionszeiten. Die Peaks bei m/z 443 und m/z 515 gehen auf $\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_4^+$ und $\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_5^+$ zurück.

Neben dem Produkt $[(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{-H}]$ konnte bei den Reaktionen mit PhMgCl die Entstehung von Nebenprodukten $(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{H}$ beobachtet werden, bei denen eine formale Addition von $\text{R}'\text{H}$ an die Doppelbindung stattgefunden hat. Bei Verwendung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ traten derartige Nebenprodukte nicht auf. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Tatsache, dass synthetisch mit der Silylgrignardverbindung deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden. Da Nebenprodukte $(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{H}$ nur mit PhMgCl entstanden sind, ist davon auszugehen, dass die Wasserstoffeinheiten aus dem organischen Rest des Transmetallierungsreagenzes stammten. Diese Annahme deckt sich mit den zahlreichen Hinweisen auf C-H-Aktivierungsprozesse bei Transmetallierungen mit aromatischen Metallorganen in vorherigen Untersuchungen. Als weitere Nebenprodukte konnten die quasi-neutralen Spezies $(\text{Styr}^+)\text{R}'_2$ und $[(\text{Styr}^+)\text{R}'_3\text{-H}]$ detektiert werden, die durch Übertragung mehrerer organischer Reste auf das Styrolsubstrat entstanden sind. Im Rahmen der vorherigen Untersuchungen konnte die Bedeutung von Ein-Elektronen-Prozessen in der Cobalt/Diphosphan-Chemie verdeutlicht werden. OSHIMA und Mitarbeiter haben für den mechanistischen Ablauf der Cobalt-katalysierten Heck-artigen Reaktion mit Diphosphan-Liganden entsprechend den Angriff eines Radikals $\text{R}'^\bullet$ aus dem Organylhalogenid $\text{R}'\text{X}$ auf das Styrolsubstrat Styr unter Bildung eines Radikals $[(\text{Styr})\text{R}']^\bullet$ postuliert, welches an ein Cobalt-Zentrum koordiniert.^[4b] Die Befunde aus der ESI-massenspektrometrischen Analyse sind mit einem solchen Reaktionsablauf in voller Übereinstimmung. Denn ausgehend von einem durch Anlagerung des Radikals $[(\text{Styr}^+)\text{R}']^\bullet$ an ein Cobalt-Zentrum gebildeten Komplex lässt sich sowohl die

Entstehung des Produktes $[(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{-H}]$ als auch der Nebenprodukte $(\text{Styr}^+)\text{R}'_2$ und $(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{H}$ erklären. Aus einem solchen Komplex kann durch β -Hydrideliminierung das gewünschte Produkt gebildet werden, während andererseits als Konkurrenzreaktion durch reduktive Eliminierung die Nebenprodukte entstehen können (Schema 55).

Schema 55: Darstellung der Konkurrenz zwischen β -Hydrideliminierung und reduktiver Eliminierung in Cobalt-katalysierten Heck-artigen Reaktionen, die entweder zum Produkt $[(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{-H}]$ oder zu den Nebenprodukten $(\text{Styr}^+)\text{R}'_2$ und $(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{H}$ führt.

Auffällig ist, dass das Produkt $[(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{-H}]$ nicht seinerseits in Konkurrenz zum Substrat Styr^+ im Rahmen einer weiteren Heck-artigen Umsetzung ein H-Atom gegen einen organischen Rest R' substituiert. Das entsprechende Produkt $[(\text{Styr}^+)\text{R}'_2\text{-2H}]$ konnte nicht detektiert werden. Stattdessen lief nach Anlagerung eines Radikals R' an $[(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{-H}]$ und Koordination an ein Cobalt-Zentrum ausschließlich reduktive Eliminierung des Anlagerungsproduktes mit einem weiteren Rest R' unter Freisetzung von $[(\text{Styr}^+)\text{R}'_3\text{-H}]$ ab. Der direkte ESI-massenspektrometrische Nachweis des von OSHIMA und Mitarbeitern postulierten Radikals $[(\text{Styr}^+)\text{R}']^\bullet$ wurde durch die Tatsache behindert, dass der entsprechende Peak isobar mit dem ^{13}C -Peak des Produktes $[(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{-H}]$ war. Cobalt-Komplexe, die als potentielle Intermediate des Katalysezyklus in Frage kommen, konnten auch bei Einsatz des geladenen Styrolsubstrates nicht detektiert werden. Möglicherweise zersetzten sich die betreffenden Komplexe aufgrund ihrer Labilität während des ESI-Prozesses.

Gasphasenfragmentierungsexperimente. Die Spezies $(\text{Styr}^+)n\text{PrH}$ und $(\text{Styr}^+)n\text{Pr}_2$ fragmentierten in der Gasphase unter Verlust von Propylradikalen. Der Verlust einer $n\text{Pr}$ -Einheit aus $(\text{Styr}^+)n\text{Pr}_2$ führte dabei in Umkehrung der Bildungsreaktion zur Entstehung des Radikalkations $[(\text{Styr}^+)n\text{Pr}]^\bullet$, das von OSHIMA und Mitarbeitern als Intermediat der Kreuzkupplungsreaktion postuliert wurde.^[4b]

Katalysezyklus. Auf der Basis der hier vorgestellten Untersuchungen sowie aus der Literatur bekannter Ergebnisse kann ein mechanistischer Vorschlag für den Ablauf Cobalt-katalysierter Heck-artiger Reaktionen mit Phosphan-Liganden vorgestellt werden (Schema 56).^[4b] Da sich die bei Heck-artigen Reaktionen und den entsprechenden klassischen Kreuzkupplungen eingesetzten Verbindungsklassen (CoCl_2/L , RMgCl , $\text{R}'\text{X}$) nur durch die Addition der Styrolsubstrate (Styr) unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass es große Übereinstimmungen zwischen den zugrunde liegenden Mechanismen der beiden Reaktionstypen gibt. Es konnte gezeigt werden, dass in der Cobalt/Diphosphan-Chemie Elektronen-Prozesse von zentraler Bedeutung sind. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Bildung von Radikalen $\text{R}'^\bullet$ auch bei Heck-artigen Abläufen entscheidend ist. Da nach der Zugabe des neutralen Styrolsubstrates außer L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2) kaum kationische Cobalt-Spezies detektiert werden konnten, ist anzunehmen, dass die Heck-artigen Reaktionen hauptsächlich über Neutralspezies verlaufen und somit das $\text{Co}(0)$ - $\text{Co}(+II)$ -Redoxpaar den entscheidenden Beitrag zur Produktbildung liefert, während das $\text{Co}(+I)$ - $\text{Co}(+III)$ -System nur von untergeordneter Bedeutung ist. Die Aktivierung des CoCl_2 /Diphosphan-Präkatalysators in Cobalt-katalysierten Heck-artigen Reaktionen führt analog zu den entsprechenden klassischen Kreuzkupplungsreaktionen durch Transmetallierung, reduktive Eliminierung und Disproportionierung zu aktiven Spezies der Form L_nCo und L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2). Der $\text{Co}(0)$ -Komplex wird durch Übertragung eines Elektrons auf das elektrophile Substrat $\text{R}'\text{X}$ zur entsprechenden $\text{Co}(+I)$ -Verbindung oxidiert. Das entstehende Radikalanion $\text{R}'\text{X}^{\bullet-}$ zerfällt in das Radikal $\text{R}'^\bullet$ und das Anion X^- . $\text{R}'^\bullet$ addiert an das Styrolsubstrat unter Bildung eines stabilisierten benzyliischen Radikals $[(\text{Styr})\text{R}']^\bullet$. Diese offenschalige Spezies koordiniert an einen Cobalt-Komplex L_nCoR , der durch Übertragung eines organischen Restes aus dem Transmetallierungsreagenz auf L_nCo^+ gebildet wird. Der entstandene $\text{Co}(+II)$ -Komplex fragmentiert unter β -Hydrideliminierung, wobei das Kreuzkupplungsprodukt und der Komplex L_nCoRH erzeugt werden. Reduktive Eliminierung von RH führt zur Regeneration der aktiven Katalysatorspezies L_nCo (Schema 56).

Es ist davon auszugehen, dass die Abläufe in Heck-artigen Reaktionen durch die Neigung von Cobalt-Zentren zu Redoxdisproportionierungen komplexer sind. Ein Teil der Radikale $\text{R}'^\bullet$ koordiniert unmittelbar an die Cobalt-Zentren, ohne zuvor an das Styrolsubstrat zu addieren. Aus solchen Komplexen kommt es zur reduktiven Eliminierung von $(\text{Styr})\text{R}'_2$ als Nebenreaktion zur eigentlichen Produktbildung.

Schema 56: CoCl_2 /Diphosphan-katalysierte Heck-artige Reaktion zwischen Styrol und Alkylhalogeniden $\text{R}'\text{X}$. Als Additive werden Grignardreagenzien RMgCl eingesetzt. ESI-massenspektrometrisch direkt nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet.

Dieser Mechanismus der Nebenreaktion scheint wahrscheinlicher als die direkte Radikalkombination zwischen $[(\text{Styr})\text{R}]^\bullet$ und $\text{R}'^\bullet$, da so auch die nur bei Verwendung von PhMgCl beobachtete Entstehung des Nebenproduktes $(\text{Styr}^+)\text{R}'\text{H}$ erklärt werden kann.

4.2.3. Kreuzkupplungsreaktionen mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden

Eine wichtige Ligandklasse im Rahmen von Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen stellen *N*-heterocyclische Carbene dar.^[28] Zur Untersuchung des Einflusses dieser Liganden auf die Art der entstehenden Cobalt-organischen Komplexe wurden Transmetallierungen von CoCl_2 mit Grignard- und Organolithiumverbindungen RMgCl und RLi ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-Tol, Me) in Gegenwart der NHC-Liganden IPr, IMes und BenIm durchgeführt und die Reaktionslösungen ESI-massenspektrometrisch analysiert (Abbildung 50). Die Reaktivität der Komplexe gegenüber Organylhalogeniden $\text{R}'\text{X}$ wurde durch Zugabe von Chlorbenzol und 1-Brompropan getestet.

Abbildung 50: Strukturformeln der eingesetzten NHC-Liganden 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IPr), 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes) und 1,3-Bis(isopropyl)benzimidazol-2-yliden (BenIm).

4.2.3.1. Transmetallierung

R = Ph, *p*-Tol. Bei der Untersuchung einer Reaktionslösung aus CoCl_2 , $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ (2 Äq.) und PhMgCl (4 Äq.) konnten Cobalt-Komplexe sowohl im Anionen- als auch im Kationenmodus in hohen Intensitäten nachgewiesen werden. In allen beobachteten Spezies war der Ligand inkorporiert. Das Anionenspektrum wurde vom Peak der dinuklearen $\text{Co}(+I)$ -Spezies $(\text{IPr})\text{Co}_2\text{Ph}_3^-$ dominiert. Daneben entstanden mit $(\text{IPr})\text{CoPh}_2^-$ und $(\text{IPr})\text{Co}_3\text{Ph}_4^-$ weitere Komplexe mit (mittleren) Oxidationsstufen der Cobalt-Zentren von +I. In geringer Intensität konnten zudem die $\text{Co}(+II)$ -Spezies $(\text{IPr})\text{CoPh}_3^-$ sowie weitere mehrkernige Cobaltate ($(\text{IPr})\text{Co}_2\text{Ph}_2^-$, $(\text{IPr})\text{Co}_3\text{Ph}_3^-$, $(\text{IPr})\text{Co}_3\text{Ph}_5^-$) in gemischten Oxidationsstufen beobachtet werden. Diese stabilisierende Wirkung des NHC-Liganden auf Cobalt-Komplexe der Oxidationsstufe +I konnte auch für die kationischen Spezies beobachtet werden. Im Positiv-Ionenmodus ging der Basispeak auf die Spezies $(\text{IPr})_2\text{Co}^+$ zurück. In geringer Intensität konnten zudem die mononuklearen Komplexe $(\text{IPr})\text{CoPh}_2^+$ und $(\text{IPr})_2\text{CoPh}^+$ beobachtet

werden, in denen Co(+III)- und Co(+II)-Zentren vorlagen. Außerdem wurden mit $(\text{IPr})_2\text{Co}_2^+$ und $(\text{IPr})_2\text{Co}_2\text{Ph}_2^+$ zweikernige Komplexe gebildet.

Die Wiederholung dieses Experimentes mit dem Grignardreagenz *p*-TolMgCl lieferte qualitativ übereinstimmende Ergebnisse. Allerdings konnten die anionischen Spezies in diesem Fall nur in geringen Intensitäten nachgewiesen werden. Im Kationenspektrum konnten zusätzlich zu den Analoga der bereits beschriebenen Komplexe die Spezies $(\text{IPr})\text{CoTolH}^+$ und $(\text{IPr})\text{Co}_2\text{Tol}_2^+$ identifiziert werden. Ein Isotopenmarkierungsexperiment mit $\text{PhMgBr-}d_5$ deutet darauf hin, dass die H-Einheit in $(\text{IPr})\text{CoTolH}^+$ nicht auf eine C-H-Aktivierung des Arylrestes zurückging, sondern vermutlich von der Deprotonierung des eingesetzten Imidazoliumsalzes $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ durch das Transmetallierungsreagenz herrührte. Somit ist für die Spezies $(\text{IPr})\text{CoRH}^+$ von einer π -Koordination der Aromaten RH an ein Co(+I)-Zentrum auszugehen, wie es bereits bei Transmetallierungen mit aromatischen Transmetallierungsreagenzien in Gegenwart von Diphosphan-Liganden gezeigt wurde.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Metall des Transmetallierungsreagenzes auf die gebildeten Spezies hat, wurde die Transmetallierung von CoCl_2/IPr mit der aromatischen Organolithiumverbindung PhLi wiederholt. Dabei konnten sowohl anionische als auch kationische Cobalt-Komplexe nur in deutlich geringerer Intensität nachgewiesen werden. Im Anionenspektrum konnte die Co(+I)-Verbindung $(\text{IPr})\text{Co}_2\text{Ph}_3^-$ wiederum als dominierende Spezies beobachtet werden. Daneben entstanden mit $[(\text{IPr})\text{CoPh}_2\text{-H}]^-$, $[(\text{IPr})\text{CoPh}_3\text{-H}]^-$ und $[(\text{IPr})\text{Co}_2\text{Ph}_4\text{-H}]^-$ mehrere Komplexe, die Hinweise auf C-H-Aktivierungen lieferten. Im Gegensatz zur Umsetzung mit den aromatischen Grignardreagenzien konnten zudem Spezies beobachtet werden, die den IPr-Liganden nicht enthielten. Neben CoPh_3^- und CoPh_4^- waren die polynuklearen Spezies Co_5Ph_8^- und Co_6Ph_9^- detektierbar. Im Kationenmodus konnten nur die Spezies $(\text{IPr})\text{CoPhH}^+$, $(\text{IPr})_2\text{Co}^+$ und $(\text{IPr})_2\text{CoPh}^+$ beobachtet werden.

Bei der Umsetzung von CoCl_2 mit PhMgCl in Gegenwart des NHC-Liganden IMes konnte analog zur Situation mit IPr $(\text{IMes})\text{Co}_2\text{Ph}_3^-$ als Hauptspezies im Anionenmodus beobachtet werden. In geringerer Intensität traten zudem die Spezies $[(\text{IMes})\text{CoPh}_2\text{-H}]^-$, $[(\text{IMes})\text{CoPh}_3\text{-H}]^-$ und $(\text{IMes})\text{CoPh}_3^-$ auf (Abbildung 51). Im Kationenspektrum zeigte sich durch die Variation des NHC-Liganden kein wesentlicher Einfluss auf die Art der gebildeten Spezies, doch war ein deutlicher Trend hinsichtlich der relativen Intensitäten der Komplexe sichtbar (Abbildung 52). Bei der Transmetallierung in Gegenwart von IMes entstanden im Vergleich zu IPr die dinuklearen Komplexe in wesentlich höheren Intensitäten. Dieses

Phänomen kann auf den geringeren sterischen Anspruch von IMes zurückgeführt werden. Für Komplexe, die IPr-Liganden trugen, wurde die Aggregation durch die vergleichsweise voluminösen Isopropyleinheiten in *ortho*-Stellung verhindert. Der sterische Effekt der Liganden kam auch in der Tatsache zum Ausdruck, dass bei Verwendung von IMes der Co(+I) Komplex $(\text{IMes})_3\text{Co}^+$ mit drei Liganden gebildet wurde, während bei Einsatz von IPr nur die Anlagerung zweier Liganden beobachtet wurde.

Abbildung 51: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM), $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$ (2 Äq.) und PhMgCl (4 Äq.) in THF bei -78°C . Das $-\text{H}^-$ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.

Abbildung 52: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM), $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$ (2 Äq.) und PhMgCl (4 Äq.) in THF bei -78°C ; a = $(\text{IMes})\text{CoPhH}^+$, b = $(\text{IMes})_2^+$.

Die Umsetzung von $\text{CoCl}_2/\text{IMes}$ mit PhLi zeigte analog zum Experiment mit IPr im Anionenspektrum das Auftreten von Spezies mit H-Verlust ($[(\text{IMes})\text{CoPh}_2-\text{H}]^-$, $[(\text{IMes})\text{CoPh}_3-\text{H}]^-$), während im Kationenspektrum kaum Cobalt-Komplexe detektiert werden konnten.

Sowohl nach den Umsetzungen in Gegenwart von IPr als auch von IMes konnten kationische Dimere der Form $(\text{NHC})_2^+$ in relativ hohen Intensitäten detektiert werden. Bei diesen Spezies muss es sich um Radikalkationen handeln, deren Ursprung unklar ist. Möglicherweise kommt es während des ESI-Prozesses zu einer anodischen Oxidation der elektronenreichen NHCs zu den entsprechenden Radikalkationen und anschließender Reaktion mit einem neutralen NHC.

Zur weiteren Untersuchung des sterischen Einflusses der eingesetzten NHC-Liganden (Abbildung 53) wurden Transmetallierungen in Gegenwart des Liganden BenIm , der sich durch besonders geringen sterischen Anspruch auszeichnet, durchgeführt. Bei der Umsetzung von $\text{CoCl}_2/\text{BenIm}$ mit PhMgCl wurde im Anionenspektrum als beherrschende Spezies der $\text{Co}(+\text{II})$ -Komplex $(\text{BenIm})\text{CoPh}_3^-$ beobachtet. In geringer Intensität trat zudem der Komplex $(\text{BenIm})\text{Co}_2\text{Ph}_4^-$ auf. Der geringe sterische Anspruch von BenIm im Gegensatz zu den raumfüllenden Carben-Liganden IPr und IMes erlaubte dabei die Anlagerung von drei Phenylresten an einem Cobalt-Zentrum, sodass die anionische $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies in diesem Fall besonders stabil war. Im Kationenspektrum traten neben den $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplexen $(\text{BenIm})_n\text{Co}^+$ mit $n = 2 - 4$ die Spezies $(\text{BenIm})_3\text{CoPh}^+$ sowie $(\text{BenIm})_3\text{Co}_2\text{Ph}_2^+$ auf. Die Anlagerung von bis zu vier Ligandeneinheiten pro Cobalt-Zentrum in $(\text{BenIm})_n\text{Co}^+$ ist ebenfalls auf den geringeren sterischen Anspruch von BenIm zurückzuführen.

Abbildung 53: Gegenüberstellung der anionischen und kationischen Hauptspezies bei der Transmetallierung von CoCl_2 mit PhMgCl in Gegenwart verschiedener NHC-Liganden; VE = Valenzelektronen.

Gasphasenreaktivität. Bei der Untersuchung der unimolekularen Reaktivität ausgewählter Spezies durch Stoß-induzierten Zerfall wurde beobachtet, dass die Cobaltate $(\text{NHC})\text{Co}_2\text{Ph}_3^-$ ($\text{NHC} = \text{IPr}, \text{IMes}$) ihre Phenylreste im Rahmen von Benzolabspaltungen verlieren und keine Tendenz zu reduktiver Eliminierung mit Homokupplung zeigen. Das gleiche gilt für die Spezies $[(\text{IMes})\text{CoPh}_3\text{-H}]^-$. Die anionischen $\text{Co}(+\text{II})$ -Komplexe $(\text{NHC})\text{CoPh}_3^-$ ($\text{NHC} = \text{IMes}, \text{BenIm}$) zeigten ebenfalls keine Neigung zu reduktiver Eliminierung und fragmentierten stattdessen ausschließlich über den Verlust des NHC-Liganden. Die Gasphasenfragmentierungen der kationischen $\text{Co}(+\text{III})$ -Komplexe $(\text{NHC})\text{CoR}_2^+$ vollzogen sich für $\text{NHC} = \text{IPr}$ und $\text{R} = \text{Ph-}d5, p\text{-Tol}$ nicht unter Abspaltung des Homokupplungsproduktes. Für $\text{NHC} = \text{IMes}$ und $\text{R} = \text{Ph}$ jedoch konnte neben Zersetzungsreaktionen des Liganden die reduktive Eliminierung von Biphenyl zum Fragmention $(\text{IMes})\text{Co}^+$ in geringer Intensität beobachtet werden. Der entstehende 10-Valenzelektronen-Komplex $(\text{IMes})\text{Co}^+$ war so labil, dass er sich durch die Anlagerung eines Wassermoleküls aus dem Hintergrundwasser der Ionenfalle stabilisierte (Schema 57).

In hoher Intensität und ohne gleichzeitige Zersetzung der Liganden konnte die reduktive Eliminierung des Homokupplungsproduktes ausschließlich für Spezies der Zusammensetzung $(\text{NHC})_2\text{Co}_2\text{R}_2^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}$, IMes ; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{Ph-}d5$, $p\text{-Tol}$) beobachtet werden (Schema 58,

Abbildung 54). Für NHC = IPr und R = Ph, *p*-Tol zeigte sich als Nebenreaktion der Verlust eines intakten Liganden.

Schema 58: Fragmentierung der Komplexe $(\text{NHC})_2\text{Co}_2\text{R}_2^+$ in der Gasphase durch reduktive Eliminierung mit Homokupplung der organischen Reste R.

Abbildung 54: Massenspektrum von massenselektiertem $(\text{IMes})_2\text{Co}_2\text{Ph}_2^+$ (m/z 880) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.25$ V.

Für den kationischen Komplex $(\text{IMes})_2\text{Co}_2\text{Ph}^+$ mit nur einem organischen Rest konnte der Verlust von PhH beobachtet werden, während $(\text{IMes})_2\text{CoMe}^+$ die Abspaltung eines Methylradikals zeigte. Diese typischen Abspaltungen von Phenyl- und Methylresten deckten sich mit der Situation für ligandfreie Spezies und für Komplexe mit Phosphan-Liganden.

Die Co(+I)-Spezies $(\text{BenIm})_3\text{Co}^+$ fragmentierte hauptsächlich unter Verlust eines intakten Liganden. Als weiterer Fragmentierungskanal war die Abspaltung von Isopropylresten aus dem Ligandensystem zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigte der elektronenreichere Komplex $(\text{BenIm})_4\text{Co}^+$ keine Fragmentierung der NHC-Einheiten, sondern ausschließlich den Verlust von einem bzw. zwei intakten Liganden. Die erleichterte Abspaltung einer BenIm-Einheit aus $(\text{BenIm})_4\text{Co}^+$ im Vergleich zu $(\text{BenIm})_3\text{Co}^+$ kann durch die höhere sterische Abstoßung der Liganden erklärt werden.

werden kann, dass der Komplex mit Hydridsubstituent durch β -H-Eliminierung aus der Spezies mit zwei Propyleinheiten hervorgegangen ist. Zudem konnte die Spezies $(\text{IPr})_2\text{Co}_2\text{H}^+$ beobachtet werden (Abbildung 55). Bei Einsatz von IMes konnte vor allem die $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies $(\text{IMes})_2\text{Co}n\text{Pr}^+$ detektiert werden.

Abbildung 55: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM), $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ (2 Äq.), PhMgCl (4 Äq.) und $n\text{PrBr}$ (1 Äq.) in THF bei -78°C ; a = $(\text{IPr})_2\text{Co}_2\text{H}n\text{Pr}^+$.

Im Anionenmodus wurde sowohl für IPr als auch für IMes nach Zugabe von $n\text{PrBr}$ zu den Transmetallierungsprodukten jeweils das Cobaltat $\text{CoPh}_4n\text{Pr}_2^-$ detektiert. Es ist davon auszugehen, dass darin keine $\text{Co}(+\text{V})$ -Zentren vorlagen, sondern ein Teil der organischen Reste in Kupplungsprodukte integriert war, die durch π -Koordination an die Metallzentren zur Stabilisierung der Komplexe beitrugen.

R = Me. Die Zugabe von $n\text{PrBr}$ zu CoCl_2/NHC -Lösungen ($\text{NHC} = \text{IPr}, \text{IMes}$) nach Transmetallierung mit MeMgCl zeigte kaum Effekte. Im Falle von IPr konnte die Entstehung von $(\text{IPr})_2\text{Co}_2\text{Me}_2\text{Br}^+$ im Kationenmodus beobachtet werden. Die Anlagerung des Bromidions ohne den Propylrest kann als Hinweis darauf verstanden werden, dass die oxidative Addition des Organylhalogenids nicht in einem Schritt abläuft, sondern in einer konsekutiven Anlagerung des Halogenids und des Organylrestes. Im Anionenmodus konnten auch nach der Substratzugabe keine Cobaltat-Spezies nachgewiesen werden.

Die Zugabe von $n\text{PrBr}$ zu Lösungen der Transmetallierungsprodukte von CoCl_2/NHC ($\text{NHC} = \text{IPr}, \text{IMes}$) mit MeLi führte zur Entstehung von Spezies der Form $[(\text{NHC})_2\text{CoMenPr}_x-x\text{H}]^+$ ($x = 0 - 6$). In diesen Komplexen hatte ein Austausch von H-Atomen

des Liganden durch Propylreste stattgefunden. Dies wurde durch die Existenz einer Peakserie bestätigt, der die metallfreien Kationen $[(\text{NHC})\text{HnPr}_x-x\text{H}]^+$ ($x = 0 - 7$) zugrunde lagen. Da Cobalt-Komplexe mit NHC-Liganden in der Katalyse von C-H-Aktivierungsprozessen zum Einsatz kommen,^[51,54] kann angenommen werden, dass die Entstehung dieser Spezies auf eine C-H-Aktivierung der Katalysatorspezies selbst zurückzuführen ist.

Gasphasenreaktivität. Die Untersuchung der unimolekularen Reaktivität der Spezies $(\text{IPr})_2\text{Co}_2\text{PhTol}^+$ durch Stoß-induzierten Zerfall zeigte eine Fragmentierung durch reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes, bei der $(\text{IPr})_2\text{Co}_2^+$ als alleiniges Fragmention gebildet wurde (Abbildung 56).

Für die Spezies $(\text{IPr})_2\text{Co}_2\text{Me}_2\text{Br}^+$ konnte die reduktive Eliminierung des Homokupplungsproduktes beobachtet werden. Die Spezies der Zusammensetzung $[(\text{NHC})_2\text{CoMenPr}_x-x\text{H}]^+$ zeigten in allen untersuchten Fällen $x = 1 - 3$ ausschließlich den Verlust eines Methylradikals. Diese Tatsache untermauert die Annahme, dass die Propylreste nicht an das Cobalt-Zentrum gebunden vorlagen, sondern über σ -Bindungen in die Ligandsphäre integriert waren.

Abbildung 56: Massenspektrum von massenselektiertem $(\text{IPr})_2\text{Co}_2\text{PhTol}^+$ (m/z 1062) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.30$ V.

4.2.3.3. Katalysezyklus

Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Carben-Liganden werden nach NAKAMURA und Mitarbeitern vor allem zur Bildung von $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Bindungen eingesetzt.^[28] Zur Aufstellung eines Katalysezyklus auf der Basis der ESI-massenspektrometrisch

nachgewiesenen Cobalt-organischen Komplexe wurden daher in erster Linie die Experimente unter Einsatz von aromatischen Transmetallierungsreagenzien berücksichtigt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass im ersten Schritt der Katalysatoraktivierung eine doppelte Transmetallierung des Präkatalysators $(\text{NHC})_n\text{CoCl}_2$ ($n = 1$ oder 2) in Lösung erfolgt, wobei die Neutralspezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2$ gebildet wird, die ESI-massenspektrometrisch nicht nachweisbar war. Jedoch steht diese Spezies durch Übertragung eines weiteren organischen Restes im Gleichgewicht mit dem Cobaltat $(\text{NHC})_n\text{CoPh}_3^-$, das für $n = 1$ beobachtet werden konnte. Gleichzeitig befindet sich die Neutralspezies durch Adduktbildung mit dem Co(+I)-Komplex $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ im Gleichgewicht mit dem dinuklearen kationischen Komplex $(\text{NHC})_{2n}\text{Co}_2\text{R}_2^+$, der ebenfalls für $n = 1$ nachgewiesen werden konnte. Die Neutralspezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2$ geht durch reduktive Eliminierung des Homokupplungsproduktes in die aktive neutrale Katalysatorspezies $(\text{NHC})_n\text{Co}$ über, die sich massenspektrometrisch wiederum nicht beobachten ließ. Doch konnte dieser Schritt für das dinukleare Addukt $(\text{NHC})_2\text{Co}_2\text{R}_2^+$ in der Gasphase direkt verfolgt werden, wobei das Fragmentation $(\text{NHC})_2\text{Co}_2^+$ gebildet wurde, welches das Addukt der aktiven Katalysatorspezies $(\text{NHC})_n\text{Co}$ mit $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ für $n = 1$ darstellt. Inwiefern diese dinuklearen Spezies auch in Lösung vorlagen oder erst durch die Konzentrationserhöhung während des ESI-Prozesses erzeugt wurden, lässt sich nicht ohne Weiteres sagen. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die dinuklearen Spezies selbst die entscheidenden Intermediate bei der Katalysatoraktivierung darstellen. Falls die Neutralspezies, von deren Existenz aufgrund des Gleichgewichtes zwischen kationischen und anionischen Spezies ausgegangen werden kann, entscheidend sind, so konnte der zentrale Aktivierungsschritt durch die Kationisierung in Folge der Adduktbildung verfolgt werden. Die Neutralspezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2$ kann nicht nur das Homokupplungsprodukt eliminieren, sondern auch durch Ein-Elektronen-Transfer ohne Übertragung eines organischen Restes disproportionieren, wobei die Spezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2^-$ und $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2^+$ gebildet werden, die beide nachgewiesen werden konnten. Reduktive Eliminierung der beiden Arylreste ausgehend von diesen Spezies ergibt die Co(-I)- und Co(+I)-Komplexe $(\text{NHC})_n\text{Co}^-$ und $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ (Schema 60).

Schema 60: Schematische Darstellung der Abläufe während der Aktivierung des Präkatalysators in Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit NHC-Liganden. Die Adduktbildung geht vermutlich mit dem Verlust von Liganden einher. ESI-massenspektrometrisch nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet. Die aktive Katalysatorspezies ist rot umrahmt dargestellt. NHC = *N*-heterocyclischer Carben-Ligand; R = Arylrest; *n* = 1 oder 2.

Während der kationische Komplex in hohen Intensitäten beobachtet wurde, konnten $\text{Co}(-\text{I})$ -Spezies nicht nachgewiesen werden, was vermutlich der mangelnden Stabilität dieser Komplexe geschuldet war. Die Existenz der Komplexe $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ lässt sich alternativ auf eine Disproportionierung des aktiven Katalysators $(\text{NHC})_n\text{Co}$ zurückführen. Die Übertragung eines organischen Restes aus dem Transmetallierungsreagenz RMgCl auf die kationische Spezies $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ liefert die Neutralspezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}$, deren Existenz durch SET-Prozesse unter Bildung des entsprechend kationisierten $\text{Co}(+\text{II})$ -Komplexes $(\text{NHC})_n\text{CoR}^+$ nachgewiesen werden konnte.

Die Entstehung der Spezies $(\text{NHC})\text{Co}_2\text{R}_3^-$, die in den Anionenspektren meist sehr intensiv beobachtet wurden, kann durch verschiedene Aggregationsphänomene erklärt werden. Eine Anlagerung der Spezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}$ an die anionische Verbindung $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2^-$ unter Ligandabspaltung führt ebenso zu dieser dinuklearen Spezies wie eine Kombination aus dem aktiven Katalysator $(\text{NHC})_n\text{Co}$ und dem $\text{Co}(+\text{II})$ -Komplex $(\text{NHC})_n\text{CoR}_3^-$. Daneben ist theoretisch noch ein Aufbau aus den Spezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}^-$ und $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2$ sowie $(\text{NHC})_n\text{Co}^-$ und $(\text{NHC})_n\text{CoR}_3$ denkbar, wobei jedoch die potentiellen mononuklearen Anionen massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden konnten (Schema 61).

Schema 61: Mögliche Kombinationen von mononuklearen Komplexen zur Erklärung der Zusammensetzung der dinuklearen Spezies $(\text{NHC})\text{Co}_2\text{R}_3^-$. Die Adduktbildung geht vermutlich mit dem Verlust von Liganden einher. ESI-massenspektrometrisch nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet.

In Gegenwart eines Arylhalogenids $\text{R}'\text{X}$ reagiert die aktive Katalysatorspezies $(\text{NHC})_n\text{Co}$ unter oxidativer Addition des Substrates. Die Entstehung von Spezies der Zusammensetzung $(\text{NHC})_n\text{CoR}^{+}$ deutet darauf hin, dass der Addition des organischen Restes R' ein Ein-Elektronen-Transferprozess zugrunde liegt. Die Übertragung eines Elektrons von der aktiven Katalysatorspezies $(\text{NHC})_n\text{Co}$ auf das Organylhalogenid führt zur Bildung des Kations $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ und des Radikalanions $\text{R}'\text{X}^{\cdot-}$. Letzteres zerfällt in das Radikal $\text{R}'^{\cdot}$ und das Halogenid X^- . Durch die Anlagerung des Radikals $\text{R}'^{\cdot}$ an $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ entsteht die $\text{Co}(+II)$ -Spezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}^{+}$. Transmetallierung des organischen Restes R durch RMgCl auf das Cobalt-Zentrum liefert den $\text{Co}(+II)$ -Neutralkomplex $(\text{NHC})_n\text{CoRR}'$. Möglicherweise kommt es vor der Transmetallierung zur Anlagerung des Halogenids X^- an $(\text{NHC})_n\text{CoR}^{+}$, wodurch die Neutralspezies $(\text{NHC})_n\text{CoXR}'$ erzeugt wird. Als Neutralspezies wäre dieses Intermediat einer ESI-massenspektrometrischen Analyse nicht unmittelbar zugänglich. Es konnten auch keine geladenen Komplexe nachgewiesen werden, die als Addukte dieses möglichen Intermediates aufgefasst werden können. Die Zwischenstufe $(\text{NHC})_n\text{CoRR}'$ jedoch steht durch Transmetallierung eines weiteren organischen Restes R auf das Cobalt-Zentrum im Gleichgewicht mit der anionischen $\text{Co}(+II)$ -Spezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}_2\text{R}'^-$, die ESI-massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Durch Anlagerung der kationischen Spezies $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ bildet sich aus der Neutralverbindung $(\text{NHC})_n\text{CoRR}'$ der dinukleare Komplex $(\text{NHC})_{2n}\text{Co}_2\text{RR}'^{+}$, der aufgrund seiner positiven Ladung für $n=1$ ESI-massenspektrometrisch beobachtet werden konnte. Durch reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes geht der Komplex $(\text{NHC})_n\text{CoRR}'$ wieder in die aktive Katalysatorspezies über. Dieser zentrale Schritt der Produktbildung konnte für das dinukleare Addukt $(\text{NHC})_2\text{Co}_2\text{RR}'^{+}$ in der Gasphase direkt beobachtet werden, wobei die Spezies $(\text{NHC})_2\text{Co}_2^{+}$ entstand, die den aktiven Katalysator $(\text{NHC})_n\text{Co}$ enthielt (Schema 62).

Schema 62: Mechanistische Abläufe während der Cobalt-katalysierten Kreuzkupplung zwischen aromatischen Grignardreagenzien und Arylhalogeniden. Die Adduktbildung geht vermutlich mit dem Verlust von Liganden einher. ESI-massenspektrometrisch nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet. Die aktive Katalysatorspezies ist rot umrahmt dargestellt. NHC = *N*-heterocyclischer Carben-Ligand; R, R' = Arylrest; X = Halogen; *n* = 1 oder 2.

Analog zur Beschreibung der Prozesse bei der Katalysatoraktivierung gilt auch hier, dass nicht klar ist, ob die dinuklearen Komplexe auch in Lösung vorliegen oder Artefakte des ESI-Prozesses darstellen. Es ist auch denkbar, dass die dinuklearen Komplexe die eigentlich reaktiven Spezies in Lösung sind, während die einkernigen Komplexe nur untergeordnete Reaktivität aufweisen.

Alternativ zum beschriebenen Mechanismus ist auch denkbar, dass die oxidative Addition des Arylhalogenids in einem konzertierten Prozess erfolgt und die beobachteten Komplexe $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ sowie $(\text{NHC})_n\text{CoR}^{+}$ auf anderweitige Abläufe zurückzuführen sind. Während bei dem mechanistischen Vorschlag mit SET-Prozess und sukzessiver Addition instabile Arylradikale postuliert werden, würden derartige Spezies im Falle einer konzertierten Addition von $\text{R}'\text{X}$ nicht auftreten. Jedoch konnten ACKERMANN und Mitarbeiter bei der mechanistischen Untersuchung von C-H-Aktivierungsreaktionen mit einem vergleichbaren Katalysatorsystem ($\text{Co}(\text{acac})_2 + \text{IMes} \cdot \text{HCl}$) beim Einsatz von Arylhalogeniden den Ablauf von SET-Prozessen und die damit verbundene Entstehung von Arylradikalen durch Verwendung des Radikalfängers TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) beweisen.^[55f] Dies kann als deutlicher Hinweis darauf gewertet werden, dass auch im Falle der hier untersuchten Kreuzkupplungsreaktionen SET-Prozesse wirksam sind.

4.2.4. Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden

4.2.4.1. Transmetallierung

Anionische Spezies. Zur Untersuchung des Einflusses von Dien-Liganden auf die Entstehung und Stabilität von Cobaltat-Komplexen wurden Lösungen von CoCl_2 und Isopren in THF mit verschiedenen Grignardreagenzien RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, n\text{Dec}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{All}, \text{Bn}, \text{Ph}, p\text{-Tol}, \text{Mes},$) und Organolithiumverbindungen RLi ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{Ph}$) umgesetzt. Durch ESI-massenspektrometrische Analyse der Probelösungen konnte im Anionenmodus die Entstehung zahlreicher Cobaltate für nahezu alle Transmetallierungsexperimente nachgewiesen werden. Nur bei den Umsetzungen mit $n\text{BuMgCl}$ und $t\text{BuMgCl}$ war die Detektion negativ geladener Cobalt-Komplexe nicht möglich. Für alle untersuchten Systeme (außer $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{Mes}$) zeigten sich $\text{Co}(+I)$ -Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^I)_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ ($n = 2 - 4, x = 0 - 2$) als dominierende Spezies (Abbildung 57, Tabelle 9).

Abbildung 57: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit Isopren (4 Äq.; DE^I) und $t\text{BuLi}$ (4 Äq.) in THF bei -78 °C gemessen mit der CSI-Quelle ($T_{\text{Trockengas}} / T_{\text{Zerstäubergas}} = -30\text{ °C}$); $a = \text{Co}(\text{DE}^I)_3\text{H}_2^-$, $b = [\text{Co}(\text{DE}^I)_2t\text{Bu}_3\text{-H}]^-$, $c = \text{Co}(\text{DE}^I)_4\text{HtBu}^-$, $d = \text{LiCo}_2(\text{DE}^I)_4^-$, $e = [\text{Co}(\text{DE}^I)_3t\text{Bu}_3\text{-H}]^-$, $f = [\text{LiCo}_2(\text{DE}^I)_4t\text{Bu-H}]^- / \text{LiCo}_2(\text{DE}^I)_4\text{HtBu}^-$, $g = \text{LiCo}_2(\text{DE}^I)_4t\text{Bu}_2^- / \text{LiCo}_2(\text{DE}^I)_4\text{H}_2t\text{Bu}_2^-$. Spezies der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^I)_n\text{HtBu}^-$ sind rot markiert. Das „-H“ in den Summenformeln der Spezies b, e und f bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.^[104]

Komplexe dieser Art entsprechen der Stöchiometrie der von KAMBE und Mitarbeitern postulierten anionischen $\text{Co}(+I)$ -Intermediate in Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden, wobei die nachgewiesenen Cobaltate mit der Zusammensetzung $n = 3$ und $x = 1$ mit der Vorhersage KAMBES exakt übereinstimmen (Schema 63).^[20b]

Schema 63: KAMBE-Postulat für die Konstitution von anionischen Cobalt-Komplexen, die durch Transmetallierung von CoCl_2 mit Grignardreagenzien RMgX in Gegenwart von Buta-1,3-dien erzeugt werden.^[20b]

Tabelle 9: Durch Transmetallierung von $\text{CoCl}_2/\text{DE}^{\text{I}}$ mit RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) oder RLi erzeugte Organocobaltate: ,+‘ = in relevanter Intensität beobachtet; ,–‘ = nicht beobachtet; M = Metallzentrum.^[104]

	$\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$	$[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3\text{--H}]^-$	$\text{MCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{y-x}^-$		
			$y = 0$	2	4
MeLi	+	–	–	–	+
MeMgCl	+	–	–	–	–
<i>n</i> BuLi	+	–	+	+	+
<i>n</i> BuMgCl	–	–	–	–	–
<i>t</i> BuLi	+	+	+	+	+
<i>t</i> BuMgCl	–	–	–	–	–
<i>n</i> DecMgCl	+	–	–	–	–
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$	–	–	–	–	–
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$	–	–	–	–	–
$\text{AlIMgCl}^{[\text{a}]}$	+	–	–	–	–
BnMgCl	+	+	–	–	–
PhLi	+	+	–	+	+
PhMgCl	+	+	–	–	–
<i>p</i> -TolMgCl	+	+	–	–	–
MesMgBr	–	+	–	–	–

[a] All = Allyl

Aus der allgemeinen Formel der detektierten Komplexe $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ können die genauen Konstitutionen *a priori* nicht abgeleitet werden. Dabei sind entsprechend dem mechanistischen Vorschlag KAMBES zwei verschiedene Arten der Verknüpfung für die Dien-Liganden und die organischen Reste R bzw. H möglich. Zum einen können Dien-Ligand und organischer Rest als getrennte Einheiten verbleiben und jeweils über eine π - bzw. σ -Bindung an das Cobalt-Zentrum gebunden sein, zum anderen kann aus einer solchen Struktur heraus der Dien-Ligand in die Co-R- bzw. Co-H-Bindung migratorisch insertieren, wobei wiederum eine σ -Bindung ausgebildet wird und eventuelle Stabilisierung durch π -Wechselwirkung der neugebildeten Doppelbindung mit dem Cobalt-Zentrum auftritt.

Es gibt deutliche Hinweise darauf, dass für die beobachteten Co(+I)-Komplexe $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ beide Strukturelemente auftreten:

(a) So konnten nahezu keine dienfreien Co(+I)-Komplexe nachgewiesen werden. Die einzige Ausnahme bildete der Komplex CoAlI_2^- (AlI = Allyl). Diese Beobachtung spricht dafür, dass die Anwesenheit von π -gebundenen Dien-Liganden entscheidend zur Stabilisierung der niedervalenten Cobalt-Komplexe beiträgt. Es ist anzunehmen, dass dieser stabilisierende Effekt auf π -Rückbindungen zwischen den Dienen und den Cobalt-Zentren beruht, durch die Elektronendichte von den elektronenreichen Metallzentren auf die Liganden übertragen werden kann. Vergleichbare Wirkungen von diolefinischen oder aromatischen Systemen auf die Stabilität von Cobalt-Komplexen mit niedriger Oxidationsstufe des Zentralatoms sind in verschiedenen Fällen bekannt.^[6,106]

(b) Weitere Indizien für das Auftreten von π -gebundenen Dieneinheiten an den Cobalt-Zentren können aus den Ergebnissen von Gasphasenfragmentierungsexperimenten abgeleitet werden. So zeigte sich in einer Vielzahl von CID-Experimenten mit Komplexen der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2^-$ der Verlust genau einer Isopreneinheit (Schema 64, Abbildung 58).

Schema 64: Verlust einer Dieneinheit aus Komplexen der Form $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2^-$ durch Gasphasenfragmentierung.

Abbildung 58: Massenspektrum von massenselektiertem $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_3\text{Ph}_2^-$ (m/z 417) und seinen Fragmenten nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0.70$ V; $\text{DE}^{\text{I}} = \text{Isopren}$; a = $[\text{Co}, (\text{DE}^{\text{I}})_3, \text{Ph}, \text{H}, \text{O}_3]^-$.^[104]

Dieses Verhalten in der Gasphase spricht eher für die Abspaltung einer π -gebundenen Dieneinheit als für den Verlust eines Diens, das in das Produkt einer migratorischen Insertion inkorporiert ist. Gleichzeitig deutet die Tatsache, dass jeweils nahezu ausschließlich der Verlust lediglich einer Isopreneinheit in der Gasphase beobachtet werden konnte, darauf hin, dass die übrigen Dieneinheiten in einer nicht π -gebundenen Weise vorliegen.

(c) Die hohe Selektivität, mit der CoCl_2 /Dien-Systeme in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden können, deutet zudem darauf hin, dass der Großteil der organischen Reste R in direkter Co-R-Bindung an die Metallzentren gebunden sein muss, da andernfalls signifikante Mengen an Nebenprodukt durch Kreuzkupplung mit dem Produkt der migratorischen Insertion entstehen müssten.

(d) Das Auftreten von Spezies $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2^-$ (mit $\text{R} = n\text{Bu}, t\text{Bu}$) bei Einsatz der entsprechenden Organolithiumverbindungen RLi mit bis zu $n = 9$ Isopreneinheiten kann als deutlicher Hinweis auf das Auftreten von migratorischen Insertionsprozessen gewertet werden, da die Annahme einer so hohen Zahl an π -gebundenen Dieneinheiten schon aus sterischen Gründen unrealistisch erscheint.

Es kann nicht entschieden werden, inwiefern die als isolierte Einheiten koordinierten Dien-Liganden rein π -gebunden vorliegen oder ob zusätzlich Bindungsanteile einer Metallacyclopentenstruktur zu berücksichtigen sind (Abbildung 59).

Abbildung 59: Bindungsverhältnisse eines Cobalt-gebundenen Buta-1,3-dien-Liganden als Zwischenform aus rein π -gebundenem Dien und Metallacyclopentenstruktur.

Für die Komplexe der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ konnten die entsprechenden Vertreter mit $x = 0$ $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2^-$ und $x = 1$ $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{HR}^-$ in nahezu allen Fällen detektiert werden, während die entsprechenden Komplexe $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_2^-$ nur bei Einsatz der Transmetallierungsreagenzien $n\text{BuLi}$, $t\text{BuLi}$ und $n\text{DecMgCl}$ beobachtbar waren. Die Tatsache, dass letztere Spezies nur bei Verwendung von Transmetallierungsreagenzien erzeugt wurden, deren organische Reste über β -H-Atome verfügten, legt die Vermutung nahe, dass der Ursprung der Hydridsubstituenten in den Cobaltat-Komplexen in β -Hydrideliminierungen lag. Solche Prozesse sind auch von KAMBE und Mitarbeitern zur Erklärung der Existenz von Hydridsubstituenten an den Cobalt-Zentren postuliert worden.^[20b]

Um diese Annahme zu verifizieren, wurde im Rahmen eines Deuterierungsexperimentes die Transmetallierung von $\text{CoCl}_2/\text{Isopren}$ mit $n\text{BuLi}$ mit der entsprechenden deuterierten Verbindung $n\text{BuLi-d}_9$ wiederholt. Als einkernige Cobalt-Spezies konnten dabei neben $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n(\text{C}_4\text{D}_9)_2^-$ auch $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{D}(\text{C}_4\text{D}_9)^-$ nachgewiesen werden, wobei der D-Substituent an den Cobalt-Zentren eindeutig aus dem organischen Rest des Transmetallierungsreagenzes hervorgegangen sein musste (Abbildung 60). Ob die β -Eliminierung dabei auf der Ebene der anionischen Komplexe oder der neutralen Spezies abläuft, lässt sich nicht entscheiden (Schema 65).

Abbildung 60: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit Isopren (4 Äq.; DE^{I}) und $n\text{BuLi-d}_9$ (4 Äq.) in THF bei -78 °C ; a = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_2\text{H}(\text{C}_4\text{D}_9)^-$, b = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_3\text{H}(\text{C}_4\text{D}_9)^-$, c = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_3\text{D}(\text{C}_4\text{D}_9)^-$, d = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_3(\text{C}_4\text{D}_9)_2^-$, e = $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_7\text{D}(\text{C}_4\text{D}_9)^-$.^[104]

Schema 65: Entstehung von Spezies mit Co-D-Bindung durch β -D-Eliminierung auf der Ebene der At-Komplexe $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n(\text{C}_4\text{D}_9)_2^-$ und der Neutralspezies $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n(\text{C}_4\text{D}_9)$.

Neben den Cobaltaten $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{D}(\text{C}_4\text{D}_9)^-$ ($n = 2$ oder 3) ließen sich zudem die entsprechenden Spezies mit Hydridsubstituenten $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}(\text{C}_4\text{D}_9)^-$ in geringer Intensität nachweisen. Das Auftreten dieser Komplexe zeigt, dass neben der β -Hydrideliminierung ein zusätzlicher Mechanismus wirksam sein muss, bei dem der Hydridsubstituent nicht aus dem Transmetallierungsreagenz hervorgeht. Diese Annahme wird unterstützt durch die Detektion von Spezies der Form $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{HR}^-$ auch bei Verwendung von nichtaliphatischen Transmetallierungsreagenzien, deren organische Reste hohe energetische Barrieren für

β -Hydrideliminierungen besitzen (z. B. $R = \text{Ph}$ oder $p\text{-Tol}$) oder über kein β -H-Atom verfügen (z. B. $R = \text{Bn}$). Bei Einsatz von Transmetallierungsreagenzien der organischen Reste $R = \text{Ph}$, $p\text{-Tol}$, Mes und Bn , aber auch bei $t\text{BuLi}$ standen den Cobaltaten mit Hydridsubstituenten $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{HR}^-$ entsprechende Serien von Komplexen gegenüber, die H-Verluste aufwiesen $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3\text{-H}]^-$ ($n = 1$ oder 2). Für PhMgCl und $p\text{-TolMgCl}$ waren zudem die dinuklearen Spezies $[\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2\text{-3H}]^-$ ($n = 3$ oder 4) und $[\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3\text{-4H}]^-$ ($n = 3$ oder 4) sichtbar. Zur näheren Untersuchung wurde die Transmetallierung mit dem deuterierten Phenylgrignardreagenz $\text{PhMgBr-}d_5$ durchgeführt. Dabei zeigte sich neben anderen Komplexen die Bildung von $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_2(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{-H}]^-$, $[\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_4(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{-3H}]^-$ und $[\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{-4H}]^-$ ($n = 3$ oder 4) (Abbildung 61). Dieses Ergebnis beweist eindeutig, dass die fehlenden Wasserstoffatome aus dem Dien-Liganden und nicht aus dem Transmetallierungsreagenz stammten.

Abbildung 61: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit Isopren (4 Äq.; DE^{I}) und $\text{PhMgBr-}d_5$ (4 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_2\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5)_3^-$, b = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_3(\text{C}_6\text{D}_5)_2^-$.^[104]

Da der Verlust eines H-Atoms über C-H-Aktivierung eines π -gebundenen Dien-Liganden als sehr unwahrscheinlich anzusehen ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich der Wasserstoffverlust aus Dieneinheiten vollzieht, die zuvor migratorisch in eine Co-R-Bindung inseriert sind. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Insertion unter Beteiligung nur einer Doppelbindung des Diens als 3,4-Insertion erfolgt. Durch anschließende β -Hydrideliminierung kommt es zur Generierung einer Co-H-Bindung und gleichzeitig zur Bildung einer substituierten Dieneinheit $[(\text{DE}^{\text{I}})\text{R-H}]$. Durch Austausch des derivatisierten Dien-Liganden gegen eine unsubstituierte Dieneinheit kommt es schließlich

zur Bildung der komplementären Komplexe $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{HR}^-$ und $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3\text{-H}]^-$ (Schema 66). Es kann angenommen werden, dass dieser Prozess sowohl auf der Ebene der At-Komplexe als auch der Neutralspezies ablaufen kann. Wie die Ergebnisse des Transmetallierungsexperimentes mit $n\text{BuLi-}d_9$ zeigen, läuft dieser Mechanismus nicht nur bei Transmetallierungsreagenzien ab, deren organische Reste nicht oder kaum zu β -Hydrideliminierungen neigen, sondern auch für aliphatische Reste.

Schema 66: Bildung von Co-H-Spezies durch eine Abfolge von migratorischer 3,4-Insertion, β -Hydrideliminierung und Ligandenaustausch auf der Ebene von Neutralkomplexen.^[104]

Untermuert wird der vorgestellte Mechanismus durch die Ergebnisse von Gasphasenfragmentierungsexperimenten. So konnte bei der Stoß-induzierten Fragmentierung von $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_3\text{Ph}_2^-$ der Verlust eines Neutralteilchens der Zusammensetzung $[(\text{DE}^{\text{I}})\text{Ph-H}]$, das einer durch 3,4-Insertion und β -Hydrideliminierung entstandenen phenylsubstituierten Isopreneinheit entspricht, direkt nachgewiesen werden (Schema 67).

Schema 67: Fragmentierung von $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_3\text{Ph}_2^-$ in der Gasphase unter Freisetzung der phenylsubstituierten Isopreneinheit $[(\text{DE}^{\text{I}})\text{Ph-H}]$.

Für Spezies der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3\text{-H}]^-$ konnte der Verlust von $[(\text{DE}^{\text{I}})\text{R-H}]$ in Gasphasenfragmentierungen am Beispiel von $\text{R} = \text{Bn}$, $n = 1$ und 2 sogar als wichtigster bzw. alleiniger Fragmentierungskanal beobachtet werden. Die Tatsache, dass der Verlust von substituierten Dieneinheiten $[(\text{DE}^{\text{I}})\text{R-H}]$ sowohl bei Komplexen der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2^-$ als auch $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3\text{-H}]^-$ beobachtet werden konnte, zeigt, dass es sich bei den Spezies mit der Stöchiometrie $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2^-$ um ein Gemisch von Komplexen mit unterschiedlicher Konstitution handeln muss. Dabei sollten neben den Spezies mit zwei

σ -gebundenen Resten R und den durch migratorische Insertion von Dienen in die Co-R-Bindungen gebildeten Vertretern auch solche Komplexe vorliegen, die einen π -gebundenen substituierten Dien-Liganden und σ -gebunden jeweils einen R- und H-Substituenten aufweisen.

Neben den bisher betrachteten mononuklearen Cobaltaten konnten auch zahlreiche mehrkernige Spezies nachgewiesen werden. Bei diesen Cobalt-Komplexen konnte auf der Basis der durchgeführten Experimente nicht eindeutig entschieden werden, ob die betreffenden Spezies tatsächlich in Lösung vorlagen oder ob sie erst durch eine Verschiebung des Aggregationsgleichgewichtes durch die Konzentrationszunahme während des ESI-Prozesses erzeugt worden sind. Nur wenige der aggregierten anionischen Komplexe waren homonuklear, wobei vor allem Spezies der Form $\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{3-x}^-$ ($x = 0 - 2$) für R = Me, All und Bn detektiert werden konnten. Diese Spezies waren eng verwandt mit den entsprechenden mononuklearen Komplexen und wiesen ebenfalls Cobalt-Zentren in einer mittleren Oxidationsstufe von +I auf. Die Entstehung dieser dinuklearen Cobaltate kann beispielhaft für den Vertreter $\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3^-$ als Adduktbildung zwischen einem mononuklearen Cobaltat der Form $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_y\text{R}_2^-$ mit einem entsprechenden neutralen Co(+I)-Komplex der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_z\text{R}$ interpretiert werden. Somit kann die aggregierte Spezies als Indiz für in Lösung vorliegende Neutralteilchen $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_z\text{R}$ aufgefasst werden, die in ihrer nichtaggregierten Form für die ESI-massenspektrometrische Analyse unzugänglich waren (Schema 68).

Schema 68: Entstehung der dinuklearen Spezies $\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3^-$ durch Adduktbildung zwischen einem Neutralkomplex und einem einkernigen Cobaltat; $y + z = n$.

Vor allem für R = nDec konnten zusätzliche mehrkernige homonukleare Spezies nachgewiesen werden, deren mittlere Oxidationsstufen von +I abwichen. So zeigte $\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_2\text{R}^-$ Cobalt-Zentren in einer mittleren Oxidationsstufe von 0, während für die Serien von trinuklearen Spezies der Form $\text{Co}_3(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_{6-z}\text{R}_z^-$ ($n = 2$ und 3 , $z = 1 - 3$) Cobalt in einer mittleren Oxidationsstufe von +1.7 vorlag. Das gleichzeitige Auftreten dieser abweichenden Oxidationsstufen deutet auf Redoxdisproportionierungen in den Reaktionslösungen hin.

Es konnten zahlreiche heterobimetallische Spezies, die neben Cobalt-Zentren Li^+ -Ionen enthielten, detektiert werden. Heterobimetallische Verbindungen mit Mg-Zentren konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Es zeigt sich somit eine deutlich höhere Affinität der

dienstabilisierten Cobaltate zu Li-Kationen als zu entsprechenden Magnesium-Zentren MgCl^+ oder MgBr^+ , die über das HSAB-Konzept erklärt werden kann.^[107] Diese Affinität von Cobaltat-Zentren zu Lithium-Ionen kann mit der Beeinflussung der Reaktivität von Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden durch die Gegenwart von Li-Ionen in Verbindung gebracht werden. So wird in der von KAMBE und Mitarbeitern vorgestellten Kreuzkupplungsreaktion LiI als Additiv zur Erhöhung der Ausbeute eingesetzt.^[20b]

Bei den Transmetallierungsexperimenten von $\text{CoCl}_2/\text{Dien}$ mit Organolithiumreagenzien RLi konnten in nahezu allen Fällen Serien von heterobimetallischen Spezies der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{4-x}^-$ mit $x = 0 - 2$ detektiert werden. Diese Komplexe können als Lithium-verbrückte Dimere der mononuklearen Cobaltate $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ betrachtet werden und enthalten somit ebenfalls $\text{Co}(+\text{I})$ -Zentren. Auch die Lithium-verbrückten Dimere stellen Isomerengemische dar, bei denen die Dien-Liganden und die organischen Reste R bzw. H in verschiedenen Bindungsmotiven vorliegen können. Diese strukturelle Vielfalt der Spezies $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{4-x}^-$ konnte aus Gasphasenfragmentierungsexperimenten eindeutig abgeleitet werden. So zeigte sich für den Stoß-induzierten Zerfall von $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_4\text{Me}_4^-$ als wichtige Fragmentierungsreaktion die Bildung des mononuklearen $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_2\text{Me}_2^-$, wodurch dessen Konstitution als Lithium-verbrücktes Dimer verdeutlicht wurde. Als weiteres Fragmentation konnte $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_3\text{Me}_2^-$ detektiert werden, das durch den Verlust einer Isopreneinheit und zweier Methylgruppen aus dem Mutterion gebildet worden ist. Diese Fragmentierung entsprach vermutlich der reduktiven Eliminierung des Kupplungsproduktes zwischen einer Methylgruppe und einer Einheit, die durch migratorische Insertion eines Dien-Liganden in eine Co-Me-Bindung gebildet worden ist. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Fragmentierung durch Verlust von Isopren und Me_2 als getrennte Einheiten erfolgte. Die Dissoziation von zwei Isoprenmolekülen unterstreicht, dass ein wesentlicher Teil der Dieneinheiten als π -gebundene Liganden am Cobalt-Zentrum vorliegt. Ein zusätzlicher Zerfallskanal führte zum Verlust von MeH , was auf die reduktive Eliminierung einer Methylgruppe und eines Hydridsubstituenten am Cobalt-Zentrum hinweist. Die Co-H-Bindung kann beim hier untersuchten System mit Resten $\text{R} = \text{Me}$ nicht durch direkte β -Hydrideliminierung erklärt werden, sondern muss auf den bereits diskutierten Mechanismus aus migratorischer Insertion mit anschließender β -Hydrideliminierung zurückgeführt werden. Diese Annahme deckt sich mit der Beobachtung, dass als weiteres Fragmentation $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_3\text{HMe}_3^-$ detektiert werden konnte, das

durch den Verlust des substituierten Diens $[(DE^I)Me-H]$ aus dem Mutterion entstanden war (Abbildung 62, Schema 69).

Somit bieten die verschiedenen Fragmentierungskanäle einen Einblick in die Vielfalt der Bindungsverhältnisse von Isomeren der allgemeinen Form $LiCo_2(DE^I)_nH_xR_{4-x}^-$.

Abbildung 62: Massenspektrum von massenselektiertem $LiCo_2(DE^I)_4Me_4^-$ (m/z 457) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{exc} = 0.60$ V; $a = [Co(DE^I)_2Me-H]^-$, $b = LiCo_2(DE^I)_2H_2Me_3^-$, $c = LiCo_2(DE^I)_2HMe_3^-$, $d = LiCo_2(DE^I)_2Me_4^-$, $e = LiCo_2(DE^I)_3Me_2^-$, $f = LiCo_2(DE^I)_3Me_4^-$, $g = [LiCo_2(DE^I)_4Me-3H]^-$, $h = [LiCo_2(DE^I)_4Me_2-2H]^-$; DE^I = Isopren. Das „-xH“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust von H-Atomen.^[104]

Schema 69: Verschiedene Fragmentierungskanäle des Cobaltats $LiCo_2(DE^I)_4Me_4^-$ im Rahmen von Gasphasenfragmentierungsexperimenten.

Zudem konnten heterobimetallische mehrkernige Cobaltate, die der allgemeinen Zusammensetzung $LiCo_2(DE^I)_nH_xR_{2-x}^-$ mit $x = 0 - 2$ entsprachen, in nahezu allen Experimenten mit Organolithiumreagenzien detektiert werden, wobei die Cobalt-Zentren eine mittlere Oxidationsstufe von 0 aufwiesen. In CID-Experimenten konnte gezeigt werden, dass diese Spezies in ein anionisches $Co(+I)$ -Fragment und ein neutrales $Co(-I)$ -Fragment

zerfallen, sodass von einer Co(+I)/Co(–I)-Natur dieser heterobimetallischen Spezies statt einer Co(0)/Co(0)-Verteilung ausgegangen werden muss (Schema 70).

Schema 70: Fragmentierung von Spezies $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^{\neg-}$ in der Gasphase unter Verlust einer Co(–I)-Einheit.

Die Beschreibung der betrachteten Spezies als Co(+I)/Co(–I)-System wird gestützt durch die Tatsache, dass die Fähigkeit von π -gebundenen Dien-Liganden zur Stabilisierung von Co-Zentren in der Oxidationsstufe –I in der Literatur bekannt ist.^[6,106] Es kann davon ausgegangen werden, dass das Co(–I)-Zentrum durch reduktive Eliminierung ausgehend von der entsprechenden Spezies $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{4-x}^{\neg-}$ entstanden ist. Dass derartige Fragmentierungsprozesse bei solchen Systemen auftreten, konnte in Gasphasenexperimenten beispielsweise für $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_4\text{Me}_4^{\neg-}$ bewiesen werden.

Zudem konnten bei Transmetallierungen mit RLi (R = *n*Bu, *t*Bu, Ph) Komplexe mit H-Verlusten der allgemeinen Stöchiometrie $[\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_{2+x-x}\text{H}]^{\neg-}$ mit $x = 1$ und 2 beobachtet werden, was als weiterer Hinweis auf das Ablaufen von migratorischer Insertion und anschließender β -Hydrideliminierung anzusehen ist.

Ausschließlich bei Reaktionen mit den aliphatischen Organolithiumreagenzien *n*BuLi und *t*BuLi konnte $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{I}})_4^{\neg-}$ detektiert werden. Dieses Co(–I)/Co(–I)-System musste durch zweifache reduktive Eliminierung an den beiden Cobalt-Zentren entstanden sein. Die Tatsache, dass für Cobalt-Systeme mit den Resten R = *n*Bu und *t*Bu β -Hydrideliminierungen sehr verbreitet auftraten und gleichzeitig der obige Co(–I)/Co(–I)-Komplex nur für eben diese Systeme beobachtet werden konnte, zeigt an, dass im Rahmen der untersuchten Reaktion reduktive Eliminierungen mit Hydridsubstituenten besonders effizient ablaufen.

Nur in wenigen Fällen konnten ligandfreie Cobaltate beobachtet werden. Während für R = Me, All, Bn, Mes ligandhaltige und ligandfreie Komplexe gleichzeitig vorlagen, konnten für R = Me_3SiCH_2 ausschließlich Komplexe ohne Dien-Liganden nachgewiesen werden. Dabei zeigten sich als prominenteste Vertreter Co(+II)-Spezies der Form $\text{Co}_m\text{R}_{2m+1}^{\neg-}$ mit $m = 1 - 3$, die für R = Me, Me_3SiCH_2 , Bn und Mes nachweisbar waren. Zudem entstanden für R = Me, Me_3SiCH_2 , All und Bn die Co(+III)-Anionen $\text{CoR}_4^{\neg-}$, die vermutlich aus Redoxprozessen hervorgegangen waren.

Um den Einfluss des Cobalt-Vorläufers zu untersuchen, wurden Transmetallierungsexperimente mit $\text{Co}(\text{acac})_2$ statt CoCl_2 wiederholt. Dabei wurden für beide $\text{Co}(+\text{II})$ -Salze sehr ähnliche Ergebnisse erzielt, sodass der Einfluss des $\text{Co}(+\text{II})$ -Vorläufers auf die detektierten Spezies wie bei ligandfreien Transmetallierungen gering zu sein scheint. Außerdem wurden viele der beschriebenen Transmetallierungsexperimente wiederholt, bei denen Buta-1,3-dien statt Isopren als Dien-Ligand eingesetzt wurde. Auch in diesen Fällen entsprachen die beobachtbaren Spezies in ihrer Zusammensetzung weitgehend denjenigen für die entsprechenden Transmetallierungen von CoCl_2 /Isopren. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Generierung von Cobaltaten nicht auf den Präkatalysator CoCl_2 /Isopren beschränkt ist.

Quasi-neutrale Spezies. Da die ESI-Massenspektrometrie auf die Detektion von geladenen Spezies limitiert ist, wurde versucht, im Rahmen von *charge-tag*-Experimenten neutrale Intermediate durch die Implementierung einer Ladung in die entsprechenden Spezies nachweisbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde ein Butadienderivat (DE^{P}) synthetisiert, das durch den Einbau einer Phosphoniumgruppe in C1-Position kationisiert wurde (Abbildung 63). In Transmetallierungsexperimenten wurden Lösungen von CoCl_2 , Isopren und dem geladenen Buta-1,3-dien in THF mit Grignardreagenzien RMgCl und Organolithiumverbindungen RLi umgesetzt. Auf diesem Wege sollten sich quasi-neutrale Komplexe, die das geladene Buta-1,3-dienderivat inkorporiert hatten, im Positiv-Ionenmodus ESI-massenspektrometrisch nachweisen lassen.

Die Entstehung derartiger kationisierter Cobalt-Komplexe ließ sich bei Transmetallierungen mit den Organolithiumverbindungen MeLi und $t\text{BuLi}$ nicht beobachten. Bei Verwendung der Grignardreagenzien $t\text{BuMgCl}$ und PhMgCl hingegen konnten zahlreiche Cobalt-Komplexe identifiziert werden (Abbildung 63, Tabelle 10). Bei den detektierten Cobalt-haltigen Ionen handelte es sich in allen Fällen um mononukleare Komplexe, in denen die Metallzentren die Oxidationsstufen $-I$, 0 oder $+I$ trugen. Die beobachteten $\text{Co}(+I)$ -Ionen wiesen Zusammensetzungen der Form $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}$, $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}$ und $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{HR}^-$ mit $n = 0$ und 1 auf und besaßen jeweils eine Gesamtladung von $+1$. Der Aufbau des Ions $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}$ steht dabei in formaler Analogie zu einer von KAMBE und Mitarbeitern postulierten Neutralspezies, die als Intermediat bei der Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit Dien-Liganden durchlaufen wird.^[20b]

Abbildung 63: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit Isopren (6 Äq.; DE^{I}), 1-Butadienyltriphenylphosphoniumbromid $[(\text{DE}^{\text{P}})\text{Br}^+]$ (2 Äq.) und $t\text{BuMgCl}$ (4 Äq.) in THF bei -78°C ; a = $\text{Li}(\text{THF})_2^+$, b = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})(\text{DE}^{\text{I}})\text{H}$, c = $\text{Mg}_3\text{Cl}_3(\text{OMe})_2(\text{THF})_4^+$, d = $\text{Mg}_3\text{Cl}_3(\text{OMe})_2(\text{THF})_5^+$, e = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2t\text{Bu}^-$, f = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})^-$, g = $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})t\text{Bu}-\text{H}]^-$. Das „-H“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms. Die formalen Ladungen der Komplexe e - g sollen den At-Komplex-Charakter der Ionen hervorheben, die aufgrund der Inkorporation des positiv geladenen Dien-Liganden DE^{P} eine Gesamtladung von +1 tragen.^[104]

Die Neutralspezies $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_{n+1}\text{H}$ und $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_{n+1}\text{R}$ mit $n = 0$ und 1, auf deren Existenz in Lösung die entsprechenden quasi-neutralen, kationisierten Vertreter hindeuten, stehen in Zusammenhang mit den zahlreich detektierten Cobaltat-Komplexen $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_{n+1}\text{HR}^-$ und $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_{n+1}\text{R}_2^-$ mit $n = 0$ und 1. Erstere können als Vorläufer der Cobaltate angesehen werden, in die sie durch Übertragung eines organischen Restes aus einem Transmetallierungsreagenz überführt werden (Schema 71). Auch von KAMBE und Mitarbeitern wurde eine solche Reaktion als Teil des Katalysezyklus der Kreuzkupplungsreaktion vorgeschlagen.^[20b]

Schema 71: Entstehung der Cobaltate $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_2\text{HR}^-$ und $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_2\text{R}_2^-$ aus $\text{Co}(+\text{I})$ -Neutralspezies durch Umsetzung mit Grignardreagenzien RMgCl .

Die beobachteten Komplexe der Form $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{HR}^-$ mit $n = 0$ und 1 entsprechen formal den auf diese Weise gebildeten Cobaltaten $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_{n+2}\text{HR}^-$ mit $n = 0$ und 1, wobei sie durch den Einbau zweier positiv geladener Dien-Liganden kationisiert worden sind. Die Tatsache, dass diese Spezies durch zwei verschiedene Arten von Experimenten sowohl als Anionen als auch als kationisierte Spezies nachgewiesen werden konnten, unterstreicht die zentrale Bedeutung dieser $\text{Co}(+\text{I})$ -Spezies in den Reaktionslösungen. Ähnlich wie bei den

anionischen Spezies muss auch bei den quasi-neutralen Komplexen von verschiedenen Isomeren durch unterschiedliche Bindungssituationen ausgegangen werden.

Neben den beschriebenen Co(+I)-Spezies konnten Co(0)-Komplexe der Form $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})$ und $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2\text{tBu}^-$ beobachtet werden. Beide Spezies konnten nur in geringer Signalintensität nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass zudem entsprechende anionische Vertreter der Form $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_2\text{R}^-$ mit zwei neutralen Dien-Liganden bei den vorherigen Experimenten in keinem Fall auftraten, unterstreicht die untergeordnete Bedeutung solcher Co(0)-Spezies für die Abläufe in Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden.

Tabelle 10: Cobalt-Komplexe, die nach der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit Isopren (6 Äq.; DE^{I}), 1-Butadienyltriphenylphosphoniumbromid [$(\text{DE}^{\text{P}})\text{Br}^-$] (2 Äq.) und Grignardreagenzien RMgCl (4 Äq.) in THF im Kationenmodus nachgewiesen werden konnten. „+“ = in relevanter Intensität beobachtet; „-“ = nicht beobachtet.

	tBuMgCl		PhMgCl	
		n		n
$\text{Co}(0)(\text{DE}^{\text{P}})$	-		+	
$\text{Co}(+I)(\text{DE}^{\text{P}})(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}$	+	1	+	0 ; 1
$\text{Co}(+I)(\text{DE}^{\text{P}})(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}$	-		+	0 ; 1
$\text{Co}(-I)(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n^-$	+	0 ; 1	+	0
$\text{Co}(0)(\text{DE}^{\text{P}})_2\text{R}^-$	+		-	
$[\text{Co}(-I)(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R-H}]^-$	+	1	+	0 ; 1
$\text{Co}(+I)(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{HR}^-$	+	1	+	0

Co(-I)-Komplexe, die in Form von $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n^-$ und $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R-H}]^-$ mit $n = 0$ oder 1 als kationisierte Spezies auftraten, zeigten deutlich höhere Signalintensitäten als die Co(0)-Komplexe. Die Beobachtung von Co(-I)-Zentren auch bei Einsatz von geladenen Dien-Liganden deckt sich mit den Ergebnissen, die aus den ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen im Anionenmodus gewonnen werden konnten. Das Ion $\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2(\text{DE}^{\text{I}})_n^-$ ($n = 0$ oder 1) steht in formaler Übereinstimmung mit den entsprechenden Cobaltaten $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_{2+n}^-$ mit $n = 0$ oder 1, die bei den vorherigen Experimenten im Anionenmodus als Teil von Lithium-verbrückten heterobimetallischen Strukturen identifiziert werden konnten. Somit deuten auch diese Experimente für das betrachtete System auf eine starke Tendenz von Co(+I)-Spezies zu reduktiver Eliminierung hin, was als der wahrscheinlichste Ursprung der beobachteten Co(-I)-Spezies angenommen werden muss. Unterstützt wird diese Annahme durch die Beobachtung von organischen Spezies der Form $(\text{DE}^{\text{P}})\text{H}_2$, $(\text{DE}^{\text{P}})\text{HR}$ und $(\text{DE}^{\text{P}})\text{R}_2$, die als das Produkt einer migratorischen Insertion des geladenen Diens in eine Co-H- bzw.

Co-R-Bindung mit anschließender reduktiver Eliminierung angesehen werden können. Das Auftreten der Spezies $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{P}})_2\text{Ph-H}]^-$ bei der Umsetzung mit PhMgCl ist ein zusätzlicher Hinweis auf das Ablaufen von β -Hydrideliminierung nach der migratorischen Insertion eines Diens in eine Co-Ph-Bindung. Dabei war es aufgrund der positiven Ladung des Diens möglich, das substituierte Buta-1,3-dienderivat $[(\text{DE}^{\text{P}})\text{Ph-H}]$, welches als Produkt der β -Hydrideliminierung gebildet wurde, auch direkt im Kationenmodus nachzuweisen. Darüber hinaus ermöglichte der Einsatz des geladenen Dien-Liganden die Detektion des dimerisierten Diens $(\text{DE}^{\text{P}})(\text{DE}^{\text{I}})$. Das analoge Dimer wurde von KAMBE und Mitarbeitern bei der Untersuchung der Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit Dien-Liganden durch gaschromatographische Analyse als Nebenprodukt nachgewiesen.^[20b]

Kationische Spezies. Bei der Umsetzung von $\text{CoCl}_2/\text{Isopren}$ oder $\text{CoCl}_2/\text{Buta-1,3-dien}$ mit Grignardreagenzien RMgCl oder Organolithiumverbindungen RLi konnten in keinem Fall Cobalt-haltige Spezies im Kationenmodus nachgewiesen werden. Stattdessen wurden nur die für die entsprechenden Transmetallierungen typischen Lithium- und Magnesium-Aggregate $\text{Li}_x\text{Cl}_{x-1}(\text{THF})_n^+$ ($x = 1 - 5$; $n = 2 - 4$) bzw. $\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_n^+$ ($n = 3 - 6$), $\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{THF})_6^+$ und $\text{Mg}_3\text{Cl}_3(\text{OMe})_2(\text{THF})_n^+$ ($n = 3 - 5$) identifiziert.

4.2.4.2. Umsetzung Cobalt-organischer Zwischenstufen mit $\text{R}'\text{X}$

Anionische Spezies. Zur Untersuchung des Einflusses von Alkylhalogeniden auf die beobachteten Cobalt-Komplexe wurden Transmetallierungen von $\text{CoCl}_2/\text{Isopren}$ mit den metallorganischen Reagenzien $t\text{BuLi}$, AlMgCl , BnMgCl , PhMgCl und $p\text{-TolMgCl}$ vorgenommen und die entstandenen Lösungen mit den Organylhalogeniden EtBr , $n\text{BuBr}$, $n\text{BuI}$ und BnBr versetzt. Neben den typischerweise in Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungen mit Dien-Liganden eingesetzten Alkylhalogeniden wurden zu Vergleichszwecken auch die Arylbromide PhBr und $p\text{-TolBr}$ untersucht.

In allen Experimenten konnten die anionischen Komplexe, die bei den Untersuchungen ohne Zugabe von Alkylhalogeniden $\text{R}'\text{X}$ identifiziert wurden, nach wie vor beobachtet werden. Das Auftreten zusätzlicher Spezies jedoch, in welche die organischen Reste aus den Alkylhalogeniden inkorporiert waren, zeigt an, dass Prozesse unter Beteiligung der Alkylhalogenide abgelaufen sein mussten. Unter den beobachtbaren Spezies, die organische Reste aus den zugegebenen Alkylhalogeniden trugen, waren besonders $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplexe der

allgemeinen Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_y\text{R}'_{2-x-y}^-$ und $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_y\text{R}'_{3-y}-\text{H}]^-$ vertreten (Abbildung 64). Diese Anionen stehen in ihrem Aufbau in enger Analogie zu den Spezies $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ und $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_3-\text{H}]^-$, die ohne Zugabe von elektrophilen Substraten $\text{R}'\text{X}$ beobachtet werden konnten. Es kann davon ausgegangen werden, dass die für diese Komplexe diskutierten Bindungsverhältnisse auch bei den nach Zugabe von Alkylhalogeniden beobachteten Spezies vorherrschen. Diese Annahme kann durch die Ergebnisse von Gasphasenfragmentierungsexperimenten untermauert werden, in denen Komplexe des Aufbaus $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}_x\text{R}_y\text{R}'_{2-x-y}^-$ und $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_y\text{R}'_{3-y}-\text{H}]^-$ sowohl den Verlust einzelner Isopreneinheiten DE^{I} und substituierter Dienmoleküle $[(\text{DE}^{\text{I}})\text{R}-\text{H}]$ als auch den Ablauf von reduktiven Eliminierungen von Neutralteilchen der Form $(\text{DE}^{\text{I}})_x\text{HR}$, $(\text{DE}^{\text{I}})_x\text{HR}'$ und $(\text{DE}^{\text{I}})_x\text{RR}'$ mit $x = 0$ oder 1 zeigten.

Abbildung 64: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit Isopren (4 Äq.; DE^{I}), PhMgCl (4 Äq.) und $n\text{BuBr}$ (1 Äq.) in THF bei -78°C gemessen mit der CSI-Quelle ($T_{\text{Trockengas}} / T_{\text{Zerstäubergas}} = -30^\circ\text{C}$). Butyleinheiten sind rot markiert. Das „ $-x\text{H}^\cdot$ “ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust von H-Atomen.^[104]

Dieses Fragmentierungsverhalten beweist, dass neben π -gebundenen Dien-Liganden auch σ -gebundene Einheiten existieren, die aus migratorischer Insertion von Dienmolekülen in Co-R- bzw. Co-H-Bindungen hervorgegangen sind. Da die Metallzentren der detektierbaren Spezies, die die organischen Reste R' trugen, in der niedrigen Oxidationsstufe +I vorlagen, ist der Ablauf von oxidativen Additionen als Ursprung der entsprechenden Spezies unwahrscheinlich. Stattdessen ist von Metall-Halogen-Austauschprozessen auszugehen. Inwiefern diese Reaktionen über den direkten Austausch des organischen Restes zwischen einer Organocobalt-Spezies $[\text{Co}]-\text{R}$ und dem Elektrophil $\text{R}'\text{X}$ abliefen oder als Zwischenstufe

R'MgCl bzw. R'Li gebildet wurde, lässt sich auf der Basis der durchgeführten Experimente nicht entscheiden.

Cobalt-Spezies, die den organischen Rest R' trugen und in ihrem Aufbau von den diskutierten Co(+I)-Komplexen abwichen, konnten in hoher Intensität nur in Reaktionen mit BnBr nachgewiesen werden. So konnten bei der Addition von BnBr zu Lösungen von CoCl₂/Isopren mit RMgCl (R = All und Ph) dinukleare Cobaltate der Zusammensetzung Co₂(DE^I)₂H_xR_yBn_{4-x-y}⁻ beobachtet werden, in denen Cobalt eine mittlere Oxidationsstufe von +1.5 trug (Abbildung 65). Diese Tatsache spricht dafür, dass BnBr im Gegensatz zu den anderen untersuchten Elektrophilen eine besonders ausgeprägte Neigung zu Ein-Elektronen-Transferprozessen (SET) aufweist.

Abbildung 65: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl₂ (13 mM) mit Isopren (4 Äq.; DE^I), PhMgCl (4 Äq.) und BnBr (1 Äq.) in THF bei -78 °C gemessen mit der CSI-Quelle ($T_{\text{Trockengas}} / T_{\text{Zerstäubergas}} = -30$ °C); a = [Co(DE^I)₂Ph₃-H]⁻, b = [Co(DE^I)₂BnPh₂-H]⁻, c = Co₂(DE^I)₂HBnPh₂⁻, d = Co₂(DE^I)₂BnPh₃⁻. Das „-H“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.^[104]

Weitere Hinweise auf das Abläufen radikalischer Prozesse bei Zugabe von BnBr ergaben sich aus der Gasphasenreaktivität der dinuklearen Cobaltate. So konnte für Co₂(DE^I)₂HBn₂Ph⁻ und Co₂(DE^I)₂Bn₂Ph₂⁻ der Verlust von Benzylradikalen in der Gasphase direkt beobachtet werden (Schema 72).

Schema 72: Radikalische Gasphasenfragmentierung benzylhaltiger Cobaltate.

Neben der radikalischen Fragmentierung dieser Bn-haltigen Spezies konnte der Verlust von Radikalen $R^\bullet$ in der Gasphase für andere organische Reste R nur äußerst selten beobachtet werden, wobei das abweichende Verhalten für das Benzylsystem auf die verhältnismäßig hohe Stabilität des Benzylradikals zurückgeführt werden kann.^[98] Dies ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von KAMBE und Mitarbeitern, die im Rahmen ihrer mechanistischen Analysen bei der Verwendung von einfachen Alkylhalogeniden keine Hinweise auf den Ablauf von SET-Prozessen finden konnten.^[20b]

In den Anionenspektren konnten nach Zugabe der Organylhalogenide in keinem Fall Cobalt-Spezies in der Oxidationsstufe +III identifiziert werden. Das Entstehen derartiger Spezies wäre zu erwarten, wenn die Co(+I)-Komplexe in einer klassischen oxidativen Addition mit den Elektrophilen $R'X$ reagieren würden. Daher deutet die Tatsache, dass Co(+III)-Spezies nicht beobachtet werden konnten, darauf hin, dass andere Abläufe bei der Reaktion mit dem Substrat $R'X$ relevant sind. KAMBE und Mitarbeiter gehen ebenfalls nicht von oxidativen Additionsprozessen aus, sondern haben stattdessen zwei mögliche mechanistische Varianten vorgestellt. Entweder sollte dabei ein S_N2 -artiger Angriff des nukleophilen Cobalt-Zentrums auf das Elektrophil unter Ausbildung einer neutralen Co(+III)-Spezies oder aber ein direkter Angriff des organischen Restes am anionischen Cobalt-Intermediat auf das Elektrophil ohne Entstehung einer Zwischenstufe stattfinden.^[20b] Somit stehen die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen in keinem Widerspruch zu den von KAMBE und Mitarbeitern gemachten Annahmen.

Bei der Wiederholung ausgewählter Experimente mit Buta-1,3-dien statt Isopren wurden analoge Spezies detektiert. Als Kontrollexperiment wurde zudem der Präkatalysator $CoCl_2$ /Isopren ohne vorherige Zugabe eines Transmetallierungsreagenzes mit $tBuBr$ versetzt. Dabei konnten ausschließlich anorganische Co(+II)-Anionen detektiert werden.

Quasi-neutrale Spezies. Um die Detektion quasi-neutraler Intermediate nach der Zugabe von elektrophilen Substraten $R'X$ möglich zu machen, wurden erneut *charge-tag*-Experimente durchgeführt. In einer ersten Reihe von Experimenten wurde der geladene Dien-Ligand DE^P eingesetzt. Dabei wurden Lösungen aus $CoCl_2$, Isopren und geladenem Dien nach Zugabe eines Transmetallierungsreagenzes mit 2-(Bromethyl)benzol versetzt. Im Rahmen dieser Experimente konnten im Kationenmodus keine Cobalt-Spezies, in die der Ethylphenylrest inkorporiert war, nachgewiesen werden. Da der Einbau der Ladung in das elektrophile Substrat statt in den Liganden das Produkt der Kreuzkupplungsreaktion

massenspektrometrisch detektierbar macht, wurden in einer zweiten Versuchsreihe Untersuchungen von Reaktionslösungen nach Zugabe geladener Elektrophile durchgeführt. Experimente, bei denen zu einer Lösung aus CoCl_2 , Isopren und Transmetallierungsreagenzien Organylhalogenide zugegeben wurden, die durch Ammoniumgruppen oder Sulfonateinheiten geladen waren, erwiesen sich als nicht zielführend. Die eingesetzten geladenen Organylhalogenide zeigten dabei zu geringe Löslichkeit in THF und zu geringe Stabilität unter den herrschenden Reaktionsbedingungen. Da solche Schwierigkeiten beim Einsatz des durch Einbau einer Phosphoniumeinheit geladenen Buta-1,3-dienderivates nicht auftraten, wurden verschiedene Organylbromide mit Phosphoniumgruppen synthetisiert. Diese Verbindungen waren durch Umsetzung der entsprechenden Dibromide mit PPh_3 im Rahmen von nukleophilen Substitutionsreaktionen leicht zugänglich und zeichneten sich allesamt durch ausreichende Löslichkeit in THF sowie hinreichende Stabilität aus.

Nach der Zugabe der geladenen Elektrophile zu Lösungen der transmetallierten Cobalt-Intermediate konnten in nahezu allen Fällen die Produkte R^iR der entsprechenden Kreuzkupplungsreaktionen im Kationenmodus nachgewiesen werden (Tabelle 11, Abbildung 66). Darüber hinaus zeigten sich in vielen Fällen Ionen der Form R^iH , $\text{R}^i(\text{DE}^1)\text{H}$ und $\text{R}^i(\text{DE}^1)\text{R}$.

Tabelle 11: Geladene Elektrophile R^iBr (Gegenion: Br^-) und entstehende Produkte R^iR bzw. R^iH in CoCl_2 /Isopren-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen bei Einsatz verschiedener Transmetallierungsreagenzien; „+“ = in relevanter Intensität beobachtet; „–“ = nicht beobachtet.^[104]

Elektrophil	R^iBr	RM	R^iR	R^iH
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CCCCCCCCBr}$	R^1Br	$t\text{BuMgCl}$	–	+
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	R^2Br	$t\text{BuMgCl}$	+	–
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	R^3Br	$t\text{BuLi}$	+	–
		$t\text{BuMgCl}$	+	+
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$	R^4Br	$t\text{BuMgCl}$	+	+
		$n\text{DecMgCl}$	+	+
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	R^5Br	MeMgCl	+	+
		$t\text{BuMgCl}$	–	+

Die Existenz dieser Kationen deutet einmal mehr darauf hin, dass bei der Transmetallierung des Präkatalysators $\text{CoCl}_2/\text{Isopren}$ mit metallorganischen Reagenzien RMgCl und RLi nicht nur Spezies mit einfachen Co-R- und Co-H-Bindungen gebildet werden, sondern auch migratorische Insertionsprozesse des Dien-Liganden in diese Bindungen ablaufen, sodass durch Kupplung dieser Einheiten mit dem Elektrophil R^iBr das Auftreten der beobachteten Spezies $\text{R}^i(\text{DE}^{\text{I}})\text{R}$ und $\text{R}^i(\text{DE}^{\text{I}})\text{H}$ erklärt werden kann.

Neben diesen rein organischen Spezies konnten auch verschiedene Cobalt-Komplexe nachgewiesen werden. Mit besonders hoher Intensität ließ sich dabei die zweikernige Spezies $[\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_4\text{R}^3-\text{H}]$ beobachten. Bei diesem Komplex handelte es sich wahrscheinlich um die Co(0)-Spezies $\text{Co}_2(\text{DE}^{\text{I}})_4(\text{DE}^{\text{P}})$, bei der der DE^{P} -Ligand durch 1,4-Eliminierung von HBr aus R^3Br hervorgegangen war.

Abbildung 66: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit Isopren (8 Äq.; DE^{I}), $t\text{BuMgCl}$ (4 Äq.) und *trans*-4-Brom-but-2-enyl-1-triphenylphosphoniumbromid ($[\text{R}^3\text{Br}]\text{Br}$) (1 Äq.) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$; a = $\text{R}^3(\text{DE}^{\text{I}})\text{H}$, b = $[\text{R}^3(\text{DE}^{\text{I}})t\text{Bu}_2-\text{H}]$, c = $\text{Mg}_3\text{Cl}_3(\text{OMe})_2(\text{THF})_4^+$, d = $\text{Mg}_3\text{Cl}_3(\text{OMe})_2(\text{THF})_5^+$, e = $\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{THF})_5^+$, f = $\text{Mg}_3\text{BrCl}_4(\text{THF})_5^+$, g = $\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{THF})_6^+$, h = $\text{Mg}_3\text{BrCl}_4(\text{THF})_6^+$. Das „-H“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.^[104]

Außerdem konnten die Co(+I)-Komplexe CoR_2^{3-} und $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}^i$ mit $n = 0 - 3$ und $i = 1, 3, 4$ detektiert werden. Die Komplexe $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}^i$ entsprechen in ihrer Zusammensetzung den bereits diskutierten Co(+I)-Neutralspezies, die als Vorläufer der mononuklearen anionischen Co(+I)-Komplexe $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{R}_2^-$ identifiziert werden konnten. Allerdings stammte bei den hier beobachteten quasi-neutralen Spezies der organische Rest R aus dem Elektrophil und nicht aus dem Transmetallierungsreagenz. Die Konstitution des Komplexes CoR_2^{3-} kann nicht eindeutig bestimmt werden. Einerseits könnte es sich um ein Cobalt-Zentrum mit zwei

σ -gebundenen organischen Resten R^3 handeln, andererseits ist die Stöchiometrie dieser Spezies aber auch mit einer Zusammensetzung der Form $(DE^P)_2CoH_2^-$ vereinbar, bei der zwei Co-H-Bindungen und zwei π -gebundene Dien-Liganden DE^P vorliegen. In letzterem Fall müsste wiederum von einer HBr-Eliminierung aus dem elektrophilen Substrat R^3Br ausgegangen werden.

Es konnten in keinem der Experimente quasi-neutrale Co(+III)-Intermediate gefunden werden, die das Auftreten von S_N2 -artigen Reaktionen durch nukleophile Cobalt-Zentren angezeigt hätten. Die Tatsache, dass derartige Spezies nicht detektiert werden konnten, lässt zwei verschiedene Interpretationen zu. Einerseits kann es sein, dass Co(+III)-Intermediate während des Katalysezyklus durchlaufen werden, jedoch so kurzlebig sind, dass ihre Konzentration in Lösung sehr niedrig bleibt, oder so instabil sind, dass sie sich während des ESI-Prozesses zersetzen. Andererseits ist möglich, dass Co(+III)-Intermediate nicht gebildet werden, sondern die Produktbildung durch einen direkten nukleophilen Angriff des an das Cobalt-Zentrum gebundenen Organylrestes auf das Elektrophil erfolgt. Beide Alternativen implizieren, dass aromatische Organylhalogenide, die nur sehr schwer nukleophil angegriffen werden können, wenn sie nicht durch stark elektronenziehende Gruppen aktiviert sind, als Elektrophile für die hier betrachteten Kreuzkupplungsreaktionen ungeeignet sind. In der Tat zeigten die massenspektrometrischen Untersuchungen der Experimente mit R^5Br eine nur sehr geringe Reaktivität des aromatischen Elektrophils. Die Beobachtung, dass für die sp^3 -Elektrophile eine deutlich höhere Tendenz zur Bildung der Kreuzkupplungsprodukte festgestellt werden konnte als für sp^2 -Substrate, kann als zusätzlicher Hinweis angesehen werden, dass der Reaktionsmechanismus einen direkten S_N2 -artigen Angriff anstatt einer oxidativen Addition beinhaltet. Die Detektion geringer Mengen von R^5Me bei der Cobalt-katalysierten Umsetzung von $MeMgCl$ mit R^5Br zeigt jedoch, dass oxidative Additionsprozesse zumindest in geringem Ausmaß möglich sein müssen.

Kationische Spezies. Nach der Addition von elektrophilen Substraten $R'Br$ zu Lösungen von $CoCl_2$ /Isopren und Transmetallierungsreagenzien konnten keine Cobalt-haltigen Kationen registriert werden. Der einzige Unterschied zwischen den Kationenspektren vor und nach Zugabe der Elektrophile bestand in der Tatsache, dass der Einbau von Bromidionen in die Spezies $Li_2Br(THF)_n^+$ ($n = 2 - 4$) sowie $Mg_2BrCl_2(THF)_n^+$ ($n = 3 - 5$), $Mg_3BrCl_4(THF)_n^+$ ($n = 5$ und 6) und $Mg_3BrCl_2(OMe)_2(THF)_n^+$ ($n = 4$ und 5) beobachtet werden konnte. Die Anwesenheit von Bromidionen in diesen Spezies zeigt, dass es zum Verbrauch der Substrate und dem Bruch der C-Br-Bindungen gekommen sein muss. In Abwesenheit von

Transmetallierungsreagenzien konnten nach Zugabe von *t*BuBr zu CoCl₂/Isopren nur anorganische Co(+II)-Kationen identifiziert werden.

4.2.4.3. Katalysezyklus

Durch die Ergebnisse der ESI-massenspektrometrischen Analyse der Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden ist es möglich, einen Mechanismus für diesen Reaktionstyp aufzustellen, der sich im Wesentlichen mit den Grundannahmen von KAMBE und Mitarbeitern deckt (Schema 73).^[20b] Die Untersuchungen zeigten deutlich, dass es unter dem Einfluss von Transmetallierungsreagenzien RMgCl und RLi zu einer Reduktion des Co(+II)-Präkatalysators zu Co(+I)-Spezies kommt. Auf welchem genauen mechanistischen Weg diese Aktivierung vollzogen wird, konnte aus den hier vorgestellten Experimenten nicht ermittelt werden. KAMBE und Mitarbeiter haben ebenfalls eine Co(+I)-Spezies als aktivierten Katalysator postuliert, der über Transmetallierung und β -Hydrideliminierung in eine Cobalt-Hydrid-Spezies überführt werden sollte.^[20b] Über Isotopenmarkierungsexperimente konnte ein solcher Ablauf für aliphatische Transmetallierungsreagenzien bestätigt werden. Im Falle von Transmetallierungsreagenzien, deren organische Reste entweder keine β -H-Atome besitzen oder die nur sehr schwer β -Hydrideliminierungen eingehen, können trotzdem Co-H-Spezies gebildet werden. Dabei folgt auf die Transmetallierung die migratorische 3,4-Insertion eines Dien-Liganden in die Co-R-Bindung. Anschließende β -Hydrid-eliminierung führt zur Bildung der Co-H-Bindung und eines substituierten Dien-Liganden [(DE)R-H]. Entsprechend dem mechanistischen Vorschlag von KAMBE und Mitarbeitern führt migratorische Insertion von Dienmolekülen in die Co-H-Bindung und die Koordination eines weiteren π -gebundenen Liganden zur Bildung einer neutralen Co(+I)-Spezies als einem der zentralen Intermediate des Katalysezyklus.^[20b] Durch die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen konnte die Bildung dieser Spezies **A** nachgewiesen werden. Anschließend erfolgt die Transmetallierung dieser Spezies zum anionischen Co(+I)-Intermediat **B**. Im Gegensatz zu vielen anderen Kreuzkupplungsreaktionen liegt hier also ein Ablauf vor, bei dem die Transmetallierung vor der Reaktion mit dem elektrophilen Substrat abläuft, wodurch das Problem ungewollter β -Hydrideliminierungen des Alkylrestes aus dem Elektrophil umgangen werden kann. Migratorische Insertion von weiteren Dienmolekülen in die Co-C-Bindungen der Spezies **A** und **B** führt zu verwandten Spezies und sorgt, wie aus den massenspektrometrischen Untersuchungen klar hervorgeht, für eine beträchtliche Komplexität des Systems. KAMBE und Mitarbeiter nehmen an, dass die anionische Natur des Intermediates

B seine Nukleophilie soweit erhöht, dass ein S_N2 -artiger Angriff auf das elektrophile Substrat möglich wird.^[20b] Die ESI-massenspektrometrische Analyse lieferte deutliche Indizien dafür, dass für aliphatische Elektrophile ein solcher Angriff entweder direkt oder über ein kurzlebiges $\text{Co}(+III)$ -Intermediat **C** abläuft. Entsprechende Intermediate **C** konnten jedoch massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Sollten sie intermediär entstanden sein, unterliegen sie schneller reduktiver Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes unter Rückbildung der $\text{Co}(+I)$ -Neutralspezies **A**. Der hier dargestellte Mechanismus für Alkylhalogenide kann für Arylhalogenide in der Form nicht ablaufen. In Fällen von aromatischen Elektrophilen, die nur sehr schwache Reaktivität gezeigt haben, müssen zumindest in geringem Umfang oxidative Additionsprozesse ablaufen.

Schema 73: Mechanismus für Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden. ESI-massenspektrometrisch nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet; R, R', R'' = organische Reste; M = Li, MgX; X = Cl, Br.^[104]

4.2.5. Vergleich des Einflusses der unterschiedlichen Liganden

Die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen erlauben es, den Einfluss der verschiedenen Ligandentypen (Diamine, Phosphane, *N*-heterocyclische Carbene, Diene) auf die Art und Reaktivität der gebildeten Cobalt-Komplexe zu vergleichen.

Transmetallierungsreaktionen von CoCl_2 in Gegenwart der bidentaten Phosphane dppe, dppp und dppbz sowie der NHC-Liganden IPr, IMes und BenIm zeigen deutliche Analogien in der Art und der Zusammensetzung der entstehenden Cobalt-Komplexe. So bewirkt die Anwesenheit von Vertretern *L* aus diesen Ligandfamilien, dass neben anionischen auch kationische Cobalt-Komplexe detektiert werden können. Es ließen sich jeweils kationische mononukleare $\text{Co}(+I)$ - und $\text{Co}(+III)$ -Komplexe der Zusammensetzung L_2Co^+ und LCoR_2^+ detektieren, wobei die Basispeaks der Kationenspektren für die meisten Liganden und Transmetallierungsreagenzien auf die $\text{Co}(+I)$ -Spezies zurückgingen. Trotz der analogen Zusammensetzung der Hauptspezies unterscheiden sich die jeweiligen Komplexe aufgrund der verschiedenen Zähigkeit der Liganden in ihrer Gesamtelektronenzahl. So stellen die bidentaten Phosphane 4-e^- -Donoren dar, während die untersuchten NHCs 2-e^- -Donoren sind, was dazu führt, dass die Hauptspezies L_2Co^+ für $\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppbz}$ als 16-Valenzelektronen-Komplex anzusehen ist und für $\text{L} = \text{IPr}, \text{IMes}, \text{BenIm}$ einen 12-Valenzelektronen-Komplex darstellt. Für beide Ligandsysteme konnten zudem die neutralen $\text{Co}(0)$ -Spezies L_nCo ($n = 1$ oder 2) sowie die $\text{Co}(+II)$ -Spezies LCoR_2 als Addukte mit Kationen (Li^+ oder LCo^+) im Positiv-Ionenmodus nachgewiesen werden. Deutliche Unterschiede zeigten sich bezüglich der gebildeten Cobaltate. Für $\text{L} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppbz}$ waren für die meisten Transmetallierungsreagenzien $\text{Co}(-I)$ -Spezies der Form L_2Co^- dominant, während im Falle der NHC-Liganden hauptsächlich LCo_2R_3^- ($\text{L} = \text{IPr}, \text{IMes}$) mit Cobalt-Zentren in einer mittleren Oxidationsstufe von $+I$ bzw. die $\text{Co}(+II)$ -Spezies $(\text{BenIm})\text{CoR}_3^-$ detektierbar waren. Sowohl in Anwesenheit von NHCs als auch von bidentaten Phosphanen konnte ein Katalysezyklus mit einem $\text{Co}(0)$ - $\text{Co}(+II)$ -Redoxsystem über neutrale und kationische Intermediate aufgestellt werden, wobei im Falle der bidentaten Phosphane deutliche Hinweise auf ein zusätzliches $\text{Co}(+I)$ - $\text{Co}(+III)$ -Redoxsystem mit kationischen Zwischenstufen existieren.

Die Analogie in der Zusammensetzung der in Transmetallierungsreaktionen gebildeten Cobalt-Komplexe und deren Reaktivität korreliert mit der Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in Metall-Phosphan- bzw. Metall-NHC-Strukturen. So stellen sowohl Phosphane als auch NHCs verhältnismäßig starke σ -Donoren dar und besitzen gleichzeitig

leere antibindende Orbitale zur π -Rückbindung.^[103,108] Die σ -Donation erfolgt dabei jeweils über sp^2 - (NHCs) bzw. über sp^3 -Orbitale (Phosphane), während die π -Rückbindung in beiden Fällen in die antibindenden σ -Orbitale der C-Heteroatom-Bindungen ($\sigma^*(NC)$, $\sigma^*(PC)$) erfolgen kann. Den NHCs stehen durch das π -System der Ringstruktur zudem noch p_π - und p_π^* -Orbitale für zusätzliche π -Wechselwirkungen zur Verfügung (Abbildung 67).^[109]

Abbildung 67: Darstellung der Bindungsverhältnisse zwischen NHC- bzw. Phosphan-Liganden und Cobalt-Zentren auf Orbitalebene.^[103,109]

Die Entstehung von kationischen Komplexen in Anwesenheit von NHCs und Phosphanen ist vermutlich auf die hohe σ -Donorfähigkeit dieser Liganden zurückzuführen. Dabei wird durch die Erhöhung der Elektronendichte an den Cobalt-Zentren deren Lewis-Acidität verringert, was die Tendenz zur Bildung kationischer Spezies erhöht. Ein Vergleich der absoluten Intensitäten der gebildeten Spezies L_2Co^+ nach der Transmetallierung von $CoCl_2$ mit $PhMgCl$ in Gegenwart von NHCs (IPr, IMes) bzw. bidentaten Phosphanen (dppe, dppp, dppbz) ergibt, dass die entsprechenden Komplexe in Anwesenheit der NHCs in einer um ein bis zwei Größenordnungen höheren absoluten Intensität beobachtet werden können. Dies korreliert mit der Tatsache, dass die NHCs stärkere σ -Donorfähigkeit besitzen.^[108] Allerdings muss bei diesem Vergleich berücksichtigt werden, dass eventuell unterschiedliche ESI-Aktivitäten der Komplexe ebenfalls einen Einfluss auf die absolute Intensität der Komplexe ausüben. Es kann

zudem angenommen werden, dass die Tendenz zur Bildung kationischer Komplexe durch den hohen sterischen Anspruch der eingesetzten NHCs und bidentaten Phosphane unterstützt wird, da die Cobalt-Zentren durch die Anlagerung der voluminösen Liganden von Transmetallierungsprozessen abgeschirmt werden.

Die Beobachtung, dass im Gegensatz zu den NHCs beim Einsatz der bidentaten Phosphane (dppe, dppp, dppbz) Co(–I)-Zentren in Cobaltaten L_2Co^- stabilisiert werden, könnte durch eine höhere π -Akzeptorfähigkeit der Phosphan-Liganden erklärt werden. Eine solche Annahme wäre in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LAMMERTSMA und Mitarbeitern, die auf der Basis von DFT-Rechnungen verwandten NHC-Liganden hohe σ -Donor- und schwache π -Akzeptoreigenschaften zuschreiben.^[110] Außerdem ist zu berücksichtigen, dass es sich bei dppe, dppp und dppbz um zweizählige Liganden handelt, während die eingesetzten Carbene einzählige Liganden darstellen. So kann das niedervalente Cobalt-Zentrum in den Komplexen L_2Co^- (L = dppe, dppp, dppbz) Elektronendichte an vier Phosphaneinheiten über π -Rückbindungen abgeben, während in einem hypothetischen Komplex L_2Co^- (L = IPr, IMes, BenIm) dem Cobalt-Zentrum nur zwei Carbeneinheiten zur Abgabe von Elektronendichte zur Verfügung stünden. Es ist anzunehmen, dass diese Tatsache den Ausschlag dafür gibt, dass eine Stabilisierung von Co(–I)-Spezies mit NHC-Liganden nicht beobachtet werden konnte. Dies wird untermauert durch die Beobachtung, dass beim Einsatz des entsprechenden monodentaten Phosphan-Liganden PPh_3 ebenfalls nahezu keine Co(–I)-Spezies nachgewiesen werden konnten. Stattdessen wurde bei der Transmetallierung von $CoCl_2$ mit $PhMgCl$ sowohl in Gegenwart von IPr und IMes als auch von PPh_3 das Cobaltat $LCO_2Ph_3^-$ (L = IPr, IMes, PPh_3) als Hauptspezies detektiert.

Die im Falle von Transmetallierungen des Systems $CoCl_2/PPh_3$ gebildeten Spezies L_nCo^+ ($n = 2$ oder 3) waren nur in deutlich niedrigerer Intensität nachweisbar als die entsprechenden Komplexe L_2Co^+ mit NHC-Liganden bzw. bidentaten Phosphan-Liganden. Diese Tatsache spiegelt die geringere σ -Donorfähigkeit der Phosphane bzw. den Unterschied in der Zähligkeit der Liganden und damit eine insgesamt geringere Fähigkeit der monodentaten Phosphane zur Erhöhung der Elektronendichte an den Cobalt-Zentren wider. Außerdem ist die Stabilisierung der kationischen Spezies durch den sterischen Abschirmungseffekt der Liganden beim monodentaten Phosphan im Vergleich zu den bidentaten Phosphanen und NHCs deutlich geringer. Dies beruht einerseits darauf, dass PPh_3 insgesamt kleiner ist als die übrigen eingesetzten Liganden. Andererseits zeigt ein Vergleich der räumlichen Stellung der Reste R, dass diese im Falle der NHCs auf das Metallzentrum hinweisen und dieses somit

teilweise einhüllen, während die Reste R beim Phosphan vom Metallzentrum wegzeigen, was eine eher kegelartige Struktur des Liganden und damit ein geringeres abgeschirmtes Volumen bewirkt (Abbildung 68).^[103,108,111] Somit zeigt ein Vergleich der Spezies $(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{Co}^+$ ($n = 2$ oder 3) mit L_2Co^+ ($\text{L} = \text{IPr}$, IMes bzw. dppe, dppp, dppbz), dass die geringere Intensität ersterer Spezies sowohl durch elektronische Eigenschaften (niedrigere Elektronendichteübertragung durch geringere σ -Donorfähigkeit bzw. geringere Zähnigkeit von Ph_3P) als auch durch sterische Aspekte (geringere Abschirmung des Metallzentrums durch Ph_3P) gedeutet werden kann.

Abbildung 68: Abschirmung der Metallzentren durch die Koordination von NHC- bzw. Phosphan-Liganden in Cobalt-Komplexen.^[108]

Der Einfluss von Dien-Liganden (Isopren, Buta-1,3-dien) wich deutlich von demjenigen der NHC- und Phosphan-Liganden ab. Bei der Untersuchung von Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden konnten fast ausschließlich anionische $\text{Co}(+I)$ -Komplexe beobachtet werden. Zudem wurde durch *charge-tag*-Experimente die Existenz von neutralen Zwischenstufen mit $\text{Co}(+I)$ -Zentren nachgewiesen. Kationische Cobalt-Komplexe waren in keinem Fall detektierbar. Es gab deutliche Hinweise darauf, dass im Gegensatz zu Kreuzkupplungsreaktionen mit NHC- und bidentaten Phosphanliganden die Produktbildung nicht durch oxidative Addition von $\text{R}'\text{X}$ und anschließende reduktive Eliminierung von RR' erfolgt, sondern als $\text{S}_{\text{N}}2$ -artiger Angriff des Cobaltats $\text{Co}(\text{DE})_n\text{HR}^-$ auf das Elektrophil $\text{R}'\text{X}$ abläuft, wobei es entweder zu einer direkten Produktbildung kommt oder intermediär eine $\text{Co}(+III)$ -Spezies gebildet wird. Indizien für SET-Prozesse konnten bei der Untersuchung von Kreuzkupplungen mit Dien-Liganden anders als für entsprechende Reaktionen mit NHC- oder bidentaten Phosphan-Liganden nur in sehr seltenen Fällen gefunden werden.

Der im Vergleich zu NHC- und Phosphan-Liganden abweichende Effekt von Dien-Liganden korreliert mit unterschiedlichen Bindungsverhältnissen. So stehen in den Dienen keine nichtbindenden Elektronenpaare in sp^2 - oder sp^3 -Hybridorbitalen zur Verfügung, die als starke σ -Donoren wirken könnten. Stattdessen erfolgt nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell*^[112] die gesamte Elektronendichteübertragung von den Liganden auf die Cobalt-Zentren ausschließlich aus dem konjugierten π -Orbitalsystem (Abbildung 69).^[113] Offensichtlich ist diese Übertragung weniger effektiv, sodass die Elektronendichte an den

Cobalt-Zentren nicht so weit erhöht wird, dass es zur Bildung von kationischen Komplexen kommt. Während die π -Rückbindung im Falle von Phosphanen ausschließlich und bei NHCs teilweise in σ^* -Orbitale erfolgt, stehen dafür in den Dienen π^* -Orbitale zur Verfügung. Es kann angenommen werden, dass diese π^* -Orbitale energetisch niedriger liegen als die σ^* -Orbitale in den untersuchten Phosphanen und NHCs, sodass die π -Rückbindung in den Dien-Komplexen begünstigt verlaufen sollte.

Abbildung 69: Darstellung der Bindungsverhältnisse zwischen Dien-Liganden und Cobalt-Zentren auf Orbitalenebene.^[113]

Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass es durch die Anwesenheit der Diene zu einer besonders effektiven Stabilisierung von elektronenreichen Cobalt-Zentren in der niedrigen Oxidationsstufe +I kommt. Zudem ermöglicht die Anwesenheit der Dien-Liganden auch die Stabilisierung von Spezies mit Co(–I)-Zentren. Insgesamt erlauben die sterischen und elektronischen Einflüsse der NHC- und Phosphan-Liganden eine deutlich größere Vielfalt an verschiedenen Oxidationsstufen der beteiligten Cobalt-Komplexe.

Die Stabilisierung von Cobalt-Zentren auch in höheren Oxidationsstufen durch die relativ starken σ -Donoreigenschaften von NHC-Liganden und bidentaten Phosphan-Liganden erlaubt für diese Systeme mechanistische Abläufe von Kreuzkupplungsreaktionen über oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen, bei denen es zu einem Wechsel der Oxidationsstufen von ± 2 kommt. Gleichzeitig erleichtert die effektive Stabilisierung höherer Oxidationsstufen in diesen Systemen die Abgabe einzelner Elektronen durch SET-Prozesse, die im Rahmen der Katalysezyklen bei Einsatz dieser Liganden eine zentrale Rolle einnehmen. Die besonders effektive Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen durch Dien-

Liganden, die auf deren geringe σ -Donorfähigkeit bei gleichzeitiger hoher π -Akzeptorfähigkeit zurückzuführen ist, bewirkt hingegen eine abweichende Produktbildung in Kreuzkupplungsreaktionen. Die Tatsache, dass für Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen in Gegenwart von Dien-Liganden nahezu keine Hinweise auf SET-Prozesse gefunden wurden, korreliert ebenfalls mit der geringeren Fähigkeit der Diene Metallzentren in erhöhten Oxidationsstufen zu stabilisieren.

Die Gegenwart des Diamin-Liganden TMEDA zeigte bei Transmetallierungen von CoCl_2 keinen Einfluss auf die Art und Zusammensetzung der entstehenden Cobalt-Spezies. Stattdessen wurden die gleichen anionischen Cobalt-organischen Verbindungen beobachtet, die bei entsprechenden ligandfreien Experimenten detektiert werden konnten. Während eine Inkorporation des Diamin-Liganden in die Cobalt-Komplexe nicht nachgewiesen werden konnte, zeigte sich die Anlagerung des Liganden an die aus den Transmetallierungsreagenzien stammenden Li- und Mg-Ionen. Somit kann von einer Beeinflussung des Ablaufs entsprechender Kreuzkupplungsreaktionen durch Wechselwirkung der Diamine mit den Transmetallierungsreagenzien ausgegangen werden. Die Tatsache, dass TMEDA mit den Alkali- und Erdalkalitionen wechselwirkt, während beispielsweise die Phosphane an die Cobalt-Zentren koordinieren, kann durch das HSAB-Konzept erklärt werden. So besitzt der vergleichsweise harte N-Ligand^[114] TMEDA eine höhere Affinität zu den harten Lithium- und Magnesium-Zentren ($\eta(\text{Li}^+) = 35.12$; $\eta(\text{Mg}^{2+}) = 32.55$; $\eta = \text{absolute Härte}$)^[115], während die weicheren P-Liganden^[114] an die weichen bzw. weniger harten Cobalt-Zentren ($\eta(\text{Co}^+) = 4.60$; $\eta(\text{Co}^{2+}) = 8.22$; $\eta(\text{Co}^{3+}) = 8.90$)^[115] koordinieren.

4.3. Polymerisationsreaktionen

Das analytische Potential der ESI-Massenspektrometrie zur *In situ*-Untersuchung von kationischen^[69] und radikalischen^[116] Polymerisationsprozessen ist bereits bekannt. Im Folgenden wird eine Ausweitung des methodischen Anwendungsbereichs von ESI-MS auf das Feld der anionisch-koordinativen Polymerisationen am Beispiel von Cobalt-katalysierten Dien-Polymerisationen vorgestellt. Als Modellsystem dient dabei die Polymerisation von Buta-1,3-dien und Isopren mit CoCl_2 und den Organolithiumreagenzien RLi ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, \text{Ph}$) in THF, da bereits bei der ESI-massenspektrometrischen Analyse von Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden für diese Systeme deutliche Hinweise auf den Ablauf von Oligomerisierungsprozessen gefunden werden konnten. Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden am micrOTOF-QII-Massenspektrometer durchgeführt.

4.3.1. Dien-Polymerisationen mit CoCl_2/RLi ($\text{R} = \text{Alkyl}$)

Bei der ESI-massenspektrometrischen Untersuchung einer Probelösung von CoCl_2 , MeLi und Buta-1,3-dien in THF im Anionenmodus konnten verschiedene Serien von äquidistanten Peaks beobachtet werden, wobei die Massendifferenz ($\Delta m = 54$) zwischen benachbarten Peaks der gleichen Serie genau einer Monomereinheit entsprach. Mit zunehmender Beobachtungszeit war eine Verschiebung der Peakverteilung hin zu höheren m/z -Verhältnissen zu erkennen, was dem sukzessiven Einbau von Monomereinheiten in die untersuchten polymeren Strukturen entsprach (Abbildung 70). Analoges Verhalten konnte für die entsprechende Reaktion mit Isopren beobachtet werden.

Die ESI-massenspektrometrische Analyse ermöglichte nicht nur die zeitaufgelöste Beobachtung des Reaktionsfortschritts, sondern auch die genaue Charakterisierung der aktiven Spezies des Polymerisationsvorganges. Für das untersuchte System konnte die intensitätsstärkste Peakserie Vertretern der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{R}_4^-$ ($\text{DE} = \text{Dieneinheit}$, $\text{R} = \text{Organylrest}$) zugeordnet werden. Spezies vergleichbarer Zusammensetzung sind bereits bei der Untersuchung der Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden beschrieben worden und können entsprechend auch hier als Lithium-verbrückte Dimere von $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplexen mit der Stöchiometrie $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_2^-$ interpretiert werden. Diese mononuklearen Spezies konnten in der Reaktionslösung ebenfalls in geringer Intensität direkt nachgewiesen werden.

Abbildung 70: ESI-Massenspektren (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit MeLi (4 Äq.) und Buta-1,3-dien (20 Äq., DE^{B}) in THF bei Raumtemperatur nach Reaktionszeiten von 1, 15 und 30 min. Einschub: Vergrößerte Darstellung (m/z 1200 - 1600) des nach 30-minütiger Reaktionszeit aufgenommenen Massenspektrums.

Es ist davon auszugehen, dass das Intensitätsverhältnis zwischen den Peaks der mononuklearen Komplexe und der entsprechenden Lithium-verbrückten Dimere nicht die tatsächlichen Verhältnisse in Lösung widerspiegelt. Denn für das Ausmaß der Dimerbildung ist nicht nur die Konzentration der Probelösungen relevant, sondern auch der Transfer der Ionen in die Gasphase während des ESI-Prozesses. Dabei kommt es im Elektrospray durch Verdampfung des Lösungsmittels zu einem starken Anstieg der effektiven Konzentrationen, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Aggregation der Ionen erhöht wird. Neben den bereits beschriebenen $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplexen konnten mit $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_4^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{R}_6^-$ auch Cobalt-Spezies in höheren Oxidationsstufen nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung der entsprechenden Polymerisationsreaktionen mit $n\text{BuLi}$ und $t\text{BuLi}$ konnten ebenfalls mononukleare und heterobimetallische $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplexe als Träger der Polymerketten beobachtet werden. Diese zeigten im Vergleich zum System $\text{CoCl}_2/\text{MeLi}$ in vielen Fällen den Austausch von Organylresten durch Hydridsubstituenten und wiesen allgemeine Zusammensetzungen der Form $\text{Co}(\text{DE})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{H}_x\text{R}_{4-x}^-$ auf (Abbildung 71). Als Ursprung der H-Substituenten kann der Ablauf von β -Hydrideliminierungen angenommen werden. Dieser Reaktionstyp konnte bei der mechanistischen Untersuchung von Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden für vergleichbare Spezies direkt nachgewiesen werden. Auch die Tatsache, dass H-Substituenten

nur beim Einsatz der zur β -Hydrideliminierung neigenden Reste $R = n\text{Bu}$ und $t\text{Bu}$ beobachtet werden konnten, nicht jedoch bei $R = \text{Me}$, kann als Indiz dafür gewertet werden, dass dieser Reaktionstyp das Auftreten der Hydridsubstituenten bewirkt hat.

Abbildung 71: Einhüllende für die Peaks verschiedener Serien anionischer Polymere im ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit $n\text{BuLi}$ (4 Äq.) und Buta-1,3-dien (20 Äq., DE^{B}) in THF bei Raumtemperatur nach einer Reaktionszeit von 30 min.

Neben diesen Cobaltaten konnten bei der Untersuchung von Polymerisationen mit $\text{CoCl}_2/n\text{BuLi}$ und $\text{CoCl}_2/t\text{BuLi}$ Vertreter des Aufbaus $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ mit einer mittleren Oxidationsstufe der Cobalt-Zentren von 0 in hohen Intensitäten nachgewiesen werden. Die Entstehung von Fragmentionen $\text{Co}(\text{DE})_{n-z}\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ unter Verlust von $\text{LiCo}(\text{DE})_z^-$ in Gasphasenfragmentierungsexperimenten beweist den Aufbau dieser Systeme als $\text{Co}(-\text{I})/\text{Co}(+\text{I})$ -Struktur. Unterstützt wird diese Zuordnung durch die direkte Beobachtung von $\text{Co}(-\text{I})$ -Spezies der Form $\text{Co}(\text{DE})_n^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n^-$ mit $n = 2 - 8$ nach längeren Reaktionszeiten. Diese niedervalenten Cobalt-Komplexe resultierten offensichtlich aus Prozessen, die zum Abbruch der Polymerketten von den Cobalt-Zentren führten und gleichzeitig eine Reduktion der Metallzentren bewirkten.

Die Tatsache, dass Spezies der Form $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{H}_2^-$ detektiert werden konnten, zeigt, dass die beobachteten Polymerisationen mechanistisch unter Einbeziehung der Cobalt-Zentren verlaufen sind und es nicht zu einer rein anionischen Polymerisation des Diens durch überschüssiges RLi und anschließende Transmetallierung der Polymerketten auf die Cobalt-Zentren gekommen ist. In letzterem Fall müsste der organische Rest R am Ende der Polymerketten erhalten geblieben sein.

4.3.2. Dien-Polymerisationen mit CoCl_2/RLi ($\text{R} = \text{Aryl}$)

Bei der Analyse der durch $\text{CoCl}_2/\text{PhLi}$ katalysierten Dien-Polymerisationen konnten als wichtigste Spezies wiederum die bereits beschriebenen $\text{Co}(+I)$ -Komplexe $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_2^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{R}_4^-$ identifiziert werden. Dabei konnte bei der Polymerisation von Isopren der Komplex $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_2^-$ als nahezu einziger Träger des Polymerisationsvorganges beobachtet werden (Abbildung 72). Bei der entsprechenden Polymerisation von Buta-1,3-dien konnten zusätzlich in geringerer Intensität Komplexe nachgewiesen werden, die Hydridsubstituenten trugen oder auf reduktive Prozesse zurückzuführen waren.

Abbildung 72: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM) mit PhLi (4 Äq.) und Isopren (20 Äq., DE^I) in THF bei Raumtemperatur nach einer Reaktionszeit von 30 min. Die Ziffern geben die Anzahl n der Isopreneinheiten in den entsprechenden Komplexen an.

Für das Katalysatorsystem $\text{CoCl}_2/\text{PhLi}$ wurde die Copolymerisation von Isopren und Buta-1,3-dien untersucht. Dazu wurden Lösungen von CoCl_2 und PhLi jeweils für 0, 15 und 30 min bei Raumtemperatur mit Isopren (10 Äq.) zur Reaktion gebracht, bevor Buta-1,3-dien (10 Äq.) zugegeben wurde. Bei der anschließenden ESI-massenspektrometrischen Analyse konnten nach einer zusätzlichen Reaktionszeit von 30 min im Anionenmodus Spezies der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE}^B)_n(\text{DE}^I)_z\text{R}_2^-$ mit ($n = 0 - 15$, $z = 0 - 14$), die beide Dienvertreter enthielten, detektiert werden. Dabei zeigte sich in allen Fällen eine breite Verteilung der beiden unterschiedlichen Dienmonomere in den beobachteten Komplexen, die keinen Hinweis auf das Ablaufen von Block-Copolymerisationen lieferte, sondern eher als Indiz für eine Reversibilität der Reaktion gedeutet werden muss.

4.3.3. Gasphasenreaktivität

ESI-Massenspektrometrie eignete sich nicht nur zur *In situ*-Analyse von anionisch-koordinativen Polymerisationsprozessen in Echtzeit, sondern zudem konnten im Rahmen von Gasphasenfragmentierungsexperimenten in der Kollisionszelle des Massenspektrometers Informationen über die Konstitution und die unimolekulare Reaktivität der beobachteten polymerisationsaktiven Spezies gewonnen werden. Im Folgenden wird das Potential der Gasphasenfragmentierungsexperimente zur Analyse der Cobalt-gebundenen Polymere exemplarisch für Vertreter der Co(+I)-Spezies $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_2^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{R}_4^-$ beleuchtet. Komplexe der Zusammensetzung $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{R}_4^-$ zeigten nach Stoßaktivierung in der Gasphase die Dissoziation in zwei einkernige Cobaltate, sodass auf diesem Weg der Strukturvorschlag für die heterobimetallischen Spezies als Lithium-verbrückte Dimere untermauert werden kann (Schema 74, Abbildung 73).

Schema 74: Zerfall von Spezies der Zusammensetzung $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{R}_4^-$ im Rahmen von Gasphasenfragmentierungsexperimenten.

Abbildung 73: Massenspektrum von massenselektiertem $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_9\text{Ph}_4^-$ (m/z 919) und seinen Fragmentionen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $E_{\text{LAB}} = 12$ eV; a = $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_3\text{Ph}-\text{H}]^-$, b = $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_4\text{Ph}-\text{H}]^-$, c = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_3\text{Ph}_2^-$, d = $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_5\text{Ph}-\text{H}]^-$, e = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_4\text{Ph}_2^-$, f = $[\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_6\text{Ph}-\text{H}]^-$, g = $\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_5\text{Ph}_2^-$, h = $[\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_7\text{Ph}_3-\text{H}]^-$, i = $[\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_8\text{Ph}_3-\text{H}]^-$, j = $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_7\text{Ph}_4^-$, k = $[\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_9\text{Ph}_3-\text{H}]^-$. Das „-H“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.

Dabei wurden für die mononuklearen Fragmentionen $\text{Co}(\text{DE})_{n-z}\text{R}_2^-$ jeweils Peakserien beobachtet, die die unterschiedliche Anzahl an Dieneinheiten in den Fragmentionen widerspiegeln. Dieses Fragmentierungsverhalten zeigt die statistische Verteilung der

Dieneinheiten auf die beiden Cobalt-Zentren in den Komplexen $\text{LiCo}_2(\text{DE})_n\text{R}_4^-$ und beweist somit, dass sich die Polymerisation in den heterobimetallischen Spezies an beiden Cobalt-Zentren vollziehen muss.

Bei den Fragmentierungsexperimenten von Cobaltaten der Form $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_2^-$ konnte der Verlust jeweils einer Dieneinheit als wichtiger Zerfallskanal beobachtet werden (Schema 75).

Schema 75: Fragmentierung der Spezies $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_2^-$ in der Gasphase unter Verlust einer Monomereinheit.

In keinem Fall jedoch konnte der Abbruch längerer Polymerketten detektiert werden. Diese Tatsache zeigt die hohe Stabilität, mit der die Polymerketten an die Cobalt-Zentren gebunden sind. Der bereits bei niedrigen Anregungsenergien ablaufende Verlust jeweils einer Dieneinheit spricht dafür, dass diese Monomere nicht in die Polymerketten eingebaut waren, sondern π -gebunden an den Cobalt-Zentren vorlagen. Die Fähigkeit von Dien-Liganden zur Stabilisierung niedervalenter Cobalt-Zentren durch π -Rückbindungen ist in der Literatur bekannt und wurde bereits bei der Untersuchung von Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Dien-Liganden diskutiert.^[6,106] Neben dem Verlust von einzelnen Dienmolekülen konnte der Abbruch von RH-Einheiten häufig beobachtet werden (Schema 76). Diese Fragmentierungsreaktion ist entweder auf den Abbruch von Endgruppen in den wachsenden Polymerketten zurückzuführen oder auf den Verlust von organischen Resten, die direkt an ein Cobalt-Zentrum gebunden waren.

Schema 76: Fragmentierung von $\text{Co}(\text{DE})_n\text{R}_2^-$ durch Stoß-induzierten Zerfall (CID) unter Verlust einer RH-Einheit.

4.3.4. Mechanismus

Aufgrund der ESI-massenspektrometrischen Experimente kann davon ausgegangen werden, dass der Existenz eines π -gebundenen Dien-Liganden bei der Polymerisation essentielle Bedeutung zukommt. Dieser wird durch migratorische Insertion in eine an das Cobalt-Zentrum gebundene Polymerkette eingebaut, die somit um eine Monomereinheit verlängert wird. Am Metallzentrum entsteht dadurch eine freie Koordinationsstelle, die wiederum durch ein freies Dienmolekül besetzt werden kann (Schema 77). Die Tatsache, dass in Gasphasen-

fragmentierungsexperimenten der schrittweise Verlust von Monomereinheiten aus den polymeren Strukturen beobachtet werden konnte, lässt eine Reversibilität des Insertionsschrittes vermuten. Die Polymerisation sollte an jedem Cobalt-Zentrum ausgehend von beiden organischen Resten R stattfinden, sodass pro Cobalt-Zentrum zwei Polymerketten entstehen. Es ist nicht anzunehmen, dass mehr als jeweils ein Dien-Ligand π -gebunden an den Cobalt-Zentren vorliegt, da einerseits in Gasphasenfragmentierungsexperimenten nur der Verlust je einer Monomereinheit in hoher Intensität beobachtet werden konnte und andererseits bei der Koordination von mehr als einem Dien-Liganden Cobalt-Zentren mit mehr als 18 Valenzelektronen gebildet werden würden. Letzteres gilt unter der Annahme, dass die Dieneinheiten als 4-Elektronen-Donoren aufgefasst werden können.

Schema 77: Mechanistischer Vorschlag für die Polymerisation von Isopren durch CoCl_2/RLi ; R = Me, *n*Bu, *t*Bu, Ph.

Zur Aufklärung der Mikrostruktur der entstandenen Polymere, die mit den hier vorgestellten ESI-massenspektrometrischen Methoden nicht möglich war, wurden 2-dimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde durch Reaktion von Isopren mit $\text{CoCl}_2/\text{PhLi}$ Polyisopren hergestellt. Die Polymerisation wurde nach 30-minütiger Reaktionszeit durch Zugabe von Methanol beendet und das entstandene Polymergemisch isoliert.

Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum zeigten sich breite Signale im typischen Bereich des Spektrums für aromatische, olefinische und aliphatische Protonen. Durch ein ^1H , ^{13}C -HSQC-Experiment konnten die olefinischen Protonen im Wesentlichen Methyleinheiten zugeordnet werden (Abbildung 74). Für die entsprechenden ^{13}C -Signale wurde dies durch ein DEPT-135-Experiment unabhängig bestätigt. Damit konnte eine 1,4-Verknüpfung der Isopreneinheiten im Polymer ausgeschlossen werden, da bei einer solchen Verknüpfungsstruktur ausschließlich olefinische Protonen als Teil von Methineinheiten vorliegen würden. Durch zusätzliche ^1H , ^1H -COSY- und ^1H , ^1H -NOESY-Experimente konnte

festgestellt werden, dass die untersuchten Polymere hauptsächlich 3,4-Verknüpfungen und zu einem geringen Anteil 1,2-Verknüpfungen der Monomereinheiten aufweisen.

Abbildung 74: ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum von Polyisopren in CDCl_3 ; blau: CH, CH_3 , grün: CH_2 . Polyisopren wurde durch Reaktion von CoCl_2 (13 mM) mit PhLi (4 Äq.) und Isopren (20 Äq.) in THF bei Raumtemperatur hergestellt.

4.3.5. Quantitative Auswertung

Die durch ESI-Massenspektrometrie gewonnenen Daten ermöglichten nicht nur die Charakterisierung der aktiven Spezies und die zeitaufgelöste Beobachtung des Polymerisationsverlaufs, sondern auch die Bestimmung wichtiger Größen der statistischen Analyse, wie der Molmassenverteilung ($\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$), der Polydispersität ($\mathcal{D}_M$) und des mittleren Polymerisationsgrades ($\bar{X}_n$). Zur Überprüfung der Validität der durch ESI-massenspektrometrische Untersuchungen bestimmten Größen wurden die entsprechenden Werte mit den Ergebnissen von MALDI-Experimenten verglichen. MALDI-massenspektrometrische Untersuchungen sind eine in der Polymeranalyse weitverbreitete und etablierte Methode zur statistischen Analyse.^[117] Zum Vergleich der beiden Methoden wurde einerseits isoliertes Polyisopren, das durch 30-minütige Reaktion von Isopren mit $\text{CoCl}_2/\text{PhLi}$ erzeugt wurde, mittels MALDI-MS analysiert und andererseits die entsprechende Reaktion nach einem Zeitverlauf von 30 Minuten per ESI-Massenspektrometrie untersucht. Im MALDI-Massenspektrum konnten Polymere $\text{Ph}(\text{DE}^{\text{I}})_n\text{H}$ bis zu einer maximalen Kettenlänge von $n = 24$ beobachtet werden. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit der Tatsache, dass bei der ESI-massenspektrometrischen Untersuchung $\text{Co}(\text{DE}^{\text{I}})_{37}\text{Ph}_2^-$ als schwerstes Anion

nachgewiesen wurde, wobei zu berücksichtigen ist, dass am Cobalt-Zentrum zwei σ -gebundene Polymerketten mit $36-n$ und n Monomereinheiten vorlagen. Bei der statistischen Auswertung der jeweiligen Spektren konnte eine hohe Übereinstimmung der mit MALDI-MS und ESI-MS ermittelten Werte für die Molmassenverteilung, die Polydispersität und den mittleren Polymerisationsgrad festgestellt werden (Tabelle 12). Die hohe Validität der durch ESI-Massenspektrometrie ermittelten Werte für die statistische Analyse wurde in diesem Fall vermutlich durch den vergleichsweise begrenzten m/z -Bereich begünstigt, wodurch Massendiskriminierungseffekte reduziert wurden. Gleichzeitig konnte aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit der einzelnen anionischen Polymere, die sich nur in der Länge der Polymerketten unterschieden, von vergleichbaren ESI-Aktivitäten ausgegangen werden, was für eine aussagekräftige statistische Auswertung von zentraler Bedeutung ist.

Tabelle 12: Statistische Eigenschaften von Polyisopren^[a] auf der Basis von MALDI^[b]- und ESI^[c]-massenspektrometrischer Untersuchung.

	$\bar{M}_n$, ^[d,e]	$\bar{M}_w$, ^[d,f]	$\bar{X}_n$, ^[d,g]	$\bar{D}_M$, ^[d,h]
MALDI-MS	540	608	7.9	1.13
ESI-MS	553	614	8.1	1.11

[a] Hergestellt durch Reaktion von Isopren (20 Äq.) mit CoCl_2 (13 mM) und PhLi (4 Äq.) in THF bei Raumtemperatur. [b] Analyse des isolierten Produktes mit AgNO_3 als Additiv. [c] *In situ*-Analyse. [d] Bestimmt im m/z -Bereich 500 - 2000. [e] Zahlenmittel der Molmasse. [f] Massenmittel der Molmasse. [g] Mittlerer Polymerisationsgrad. [h] Polydispersität.

Die Bestimmung des Polymerisationsgrades nach verschiedenen Reaktionszeiten erlaubte die zeitaufgelöste Quantifizierung des Reaktionsablaufs auf der Basis von *In situ*-Untersuchungen. Beim Vorliegen verschiedener aktiver Spezies ließ sich so der fortschreitende Polymerisationsgrad für jede Spezies isoliert betrachten, wodurch Erkenntnisse über die jeweilige Reaktivität der untersuchten Spezies gewonnen werden konnten (Abbildung 75). So zeigte sich bei der Buta-1,3-dien-Polymerisation mit $\text{CoCl}_2/\text{MeLi}$ eine vergleichbare Reaktivität für die heterobimetallischen Cobaltate $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_n\text{Me}_2^-$ und $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_n\text{Me}_4^-$, während für die mononukleare $\text{Co}(+\text{III})$ -Spezies $\text{Co}(\text{DE}^{\text{B}})_n\text{Me}_4^-$ zu späteren Reaktionszeiten eine deutlich höhere Reaktivität festgestellt werden konnte.

Abbildung 75: Mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{X}_n'$ der an unterschiedlichen Cobalt-Spezies gebildeten Polymere für die Reaktion von CoCl_2 (13 mM) mit MeLi (4 Äq.) und Buta-1,3-dien (20 Äq.) in THF bei Raumtemperatur zu verschiedenen Reaktionszeiten.

Die durch ESI-Massenspektrometrie erhaltenen Daten ermöglichten die zeitaufgelöste Darstellung der Intensitätsverläufe für die verschiedenen Vertreter einer reaktiven Spezies. Diese zeitaufgelösten Intensitätsprofile konnten zur kinetischen Modellierung des Reaktionsverlaufes herangezogen werden (Abbildung 76). So konnte durch den Vergleich mit GEPASI-Simulationen^[118] für die ersten Propagationsschritte der Butadien-Polymerisation mit $\text{CoCl}_2/\text{MeLi}$ in THF bei Raumtemperatur eine effektive Geschwindigkeitskonstante von $0.04 - 0.08 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden.

Abbildung 76: Zeitaufgelöste ESI-massenspektrometrische Intensitätsprofile verschiedener Anionen der Zusammensetzung $\text{LiCo}_2(\text{DE}^{\text{B}})_n\text{Me}_4^-$ für die Reaktion von CoCl_2 (13 mM) mit MeLi (4 Äq.) und Buta-1,3-dien (20 Äq.) in THF bei Raumtemperatur.

4.4. Hydrierungsreaktionen

4.4.1. ESI-Massenspektrometrische Untersuchungen

Von WOLF, JACOBI VON WANGELIN und Mitarbeitern wurden verschiedene anionische Co(–I)-Katalysatoren zur Hydrierung von olefinischen Doppelbindungen mit H₂ unter milden Bedingungen in THF vorgestellt.^[6] Zur genaueren Untersuchung wurden Hydrierungsreaktionen mit den Katalysatoren [K(dme)₂][Co(η⁴-Anth)₂] **1** (Anth = Anthracen, C₁₄H₁₀) und [K([18]Krone-6)][Co(η⁴-Naph)(η⁴-COD)] **2** (Naph = Naphthalin, C₁₀H₈; COD = Cycloocta-1,5-dien, C₈H₁₂) ESI-massenspektrometrisch analysiert (siehe *Kapitel 1.3.2.*). Dabei wurden Analysen der Lösungen von **1** und **2** vor und nach Zugabe der Substrate Styrol (Styr, C₈H₈) und 1-Dodecen (Dodec, C₁₂H₂₄) durchgeführt. Weitere Untersuchungen folgten, nachdem die Reaktionslösungen 20 min einer Wasserstoffatmosphäre (2 bar) ausgesetzt worden waren. Zum Vergleich wurden zudem die Katalysatoren [K(THF)_x][Co(η⁴-COD)₂] **3** (x = 0.2) und [K([18]Krone-6)][Co(η⁴-COD)(η²-Styr)₂] **4** ESI-massenspektrometrisch untersucht.

Bei der Untersuchung einer Lösung des Bis(η⁴-anthracen)cobaltat-Komplexes **1** in THF konnte das Anion Co(η⁴-Anth)₂[–] in hoher Signalintensität beobachtet werden. In deutlich geringerer Intensität konnte zusätzlich das Kalium-verbrückte Dimer K[Co(η⁴-Anth)₂]₂[–] nachgewiesen werden. Dabei ist anzunehmen, dass dieses Dimer in Lösung nicht präsent war, sondern als Artefakt während der Konzentrationszunahme unter den Bedingungen des ESI-Prozesses gebildet wurde. Vergleichbares Verhalten wurde bereits für entsprechende Lithium-verbrückte Cobaltate diskutiert. Bei der ESI-massenspektrometrischen Untersuchung einer Lösung des heteroleptischen Cobalt-Katalysators **2** konnte neben dem zu erwartenden Anion Co(η⁴-Naph)(η⁴-COD)[–] und dessen Kalium-verbrücktem Dimer zusätzlich die homoleptische Spezies Co(η⁴-COD)₂[–] mit zwei COD-Liganden beobachtet werden. Das Auftreten dieser Spezies deutet auf den Ablauf von intermolekularen Ligandenaustauschprozessen in Lösung hin. Die ESI-massenspektrometrische Untersuchung des homoleptischen COD-Komplexes **3** zeigte das einkernige Cobaltat Co(η⁴-COD)₂[–], während das Kalium-verbrückte Dimer nicht detektiert werden konnte. Die homoleptische Spezies Co(η⁴-COD)₂[–] konnte auch bei der Untersuchung des heteroleptischen Komplexes **4** zusätzlich zum einkernigen Anion Co(η⁴-COD)(η²-Styr)₂[–] nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich neben diesen 18-Valenzelektronen-Cobaltaten der Komplex Co(η⁴-COD)(η²-Styr)[–] mit 16 Valenzelektronen, der vermutlich im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Komplex mit zwei Styrol-Liganden stand.

Zur Untersuchung der Reaktivität der Hydrierungskatalysatoren in Gegenwart von Substraten wurden die Probelösungen der Komplexe **1** und **2** jeweils mit einem Überschuss Styrol umgesetzt. Dabei wurde durch ESI-massenspektrometrische Untersuchung die Bildung der Cobaltate **5** und **6** beobachtet, in denen jeweils einer der beiden ursprünglich gebundenen aromatischen Liganden durch zwei Moleküle Styrol ersetzt worden war (Abbildungen 77 und 78; Schemata 78 und 79).

Abbildung 77: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $[\text{K}(\text{dme})_2][\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2]$ **1** (Anth = Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$; 7.5 mM) mit Styrol (Styr, C_8H_8 ; 20 Äq.) in THF bei Raumtemperatur; a = $[\text{Co}(\text{Anth})(\text{Styr})_2\text{-}2\text{H}]^-$, b = $\text{K}[\text{Co}(\text{Anth})(\text{Styr})][\text{Co}(\text{Anth})(\text{Styr})_2]^-$, c = $\text{K}[\text{Co}(\text{Anth})(\text{Styr})_2]^-$. Das „-2H“ in der Summenformel von Spezies a bezeichnet den Verlust zweier H-Atome.^[6b]

Schema 78: Austausch eines Anthracen-Liganden des Cobaltats $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2^-$ (Anth = Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) durch zwei Substrateinheiten zum Bis(η^2 -alken)cobaltat-Komplex **5** ($\text{R} = \text{Ph}$) bzw. **7** ($\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$).

Zusätzlich konnten in beiden Fällen die entsprechenden 16-Valenzelektronen-Komplexe mit nur einer Styroleinheit nachgewiesen werden. Im Falle des heteroleptischen Komplexes **2** zeigte sich, dass nur Naphthalin durch das Substrat Styrol ausgetauscht wurde. Komplexe, die aus einem Austausch des COD-Liganden gegen Styrol resultieren, konnten nicht detektiert

werden. Diese Beobachtung spiegelt die höhere Bindungsenergie zwischen dem Co(-I)-Zentrum und Cycloocta-1,5-dien im Vergleich zu Naphthalin wider.

Abbildung 78: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $[K([18]\text{Krone-6})][\text{Co}(\eta^4\text{-Naph})(\eta^4\text{-COD})]$ **2** (Naph = Naphthalin, C_{10}H_8 ; COD = Cycloocta-1,5-dien, C_8H_{12} ; 7.5 mM) mit Styrol (Styr, C_8H_8 ; 10 Äq.) in THF bei Raumtemperatur; a = $[\text{Co}(\text{COD})(\text{Styr})_2 - 2\text{H}]^-$. Das „-2H“ in der Summenformel von Spezies a bezeichnet den Verlust zweier H-Atome.^[6b]

Schema 79: Austausch des Naphthalin-Liganden von $\text{Co}(\eta^4\text{-Naph})(\eta^4\text{-COD})^-$ (Naph = Naphthalin, C_{10}H_8 ; COD = Cycloocta-1,5-dien, C_8H_{12}) durch zwei Styroleinheiten zum Bis(η^2 -styrol)cobaltat-Komplex **6**.

Bei der Umsetzung des Bis(η^4 -anthracen)cobaltat-Komplexes **1** mit Styrol konnte zusätzlich zur heteroleptischen Spezies **5** die Entstehung eines homoleptischen Komplexes $\text{Co}(\eta^2\text{-Styr})_3^-$ mit drei Styrol-Liganden in geringer Intensität nachgewiesen werden. Ein entsprechender Komplex $\text{Co}(\eta^2\text{-Styr})_4^-$, der aus dem Austausch beider Anthracen-Liganden durch jeweils zwei Styroleinheiten resultiert, konnte nicht beobachtet werden, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein entsprechendes Cobaltat in Lösung vorlag, jedoch aufgrund seiner Labilität beim Übergang in die Gasphase unter den Bedingungen des ESI-Prozesses zersetzt wurde.

Zur Untersuchung der Reaktivität des Bis(η^4 -anthracen)cobaltat-Komplexes **1** gegenüber weiteren Substraten wurde eine Lösung des Komplexes **1** mit einem Überschuss 1-Dodecen (Dodec, $C_{12}H_{24}$) versetzt. Dabei konnte der Austausch eines Anthracen-Liganden gegen zwei Olefineinheiten beobachtet werden. Zusätzlich konnte auch hier der entsprechende 16-Valenzelektronen-Komplex mit nur einem Dodecensubstrat nachgewiesen werden. Im Vergleich zur Umsetzung mit Styrol entstanden dabei die substrathaltigen Cobaltate in wesentlich niedrigerer Intensität (Abbildung 79). Diese Beobachtung korrespondiert mit der deutlich geringeren Reaktivität von 1-Dodecen in Hydrierungsreaktionen, die durch WOLF, JACOBI VON WANGELIN und Mitarbeiter in synthetischen Studien erkannt wurde.^[6b]

Abbildung 79: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von $[K(dme)_2][Co(\eta^4\text{-Anth})_2]$ **1** (Anth = Anthracen, $C_{14}H_{10}$; 7.5 mM) mit 1-Dodecen (Dodec, $C_{12}H_{24}$; 20 Äq.) in THF bei Raumtemperatur; a = $[Co(Anth)(Dodec)_2-2H]^-$. Das „-2H“ in der Summenformel von Spezies a bezeichnet den Verlust zweier H-Atome.^[6b]

In den Experimenten zur Umsetzung der Hydrierungskatalysatoren **1** und **2** mit den Substraten Styrol und 1-Dodecen konnten neben den Komplexen **5**, **6** und **7**, die durch den Austausch eines aromatischen Liganden mit zwei Substrateinheiten entstanden waren, Spezies nachgewiesen werden, die jeweils ein um zwei Einheiten verringertes m/z -Verhältnis besaßen. Dehydrierungsreaktionen können als Ursprung dieser Cobaltate angenommen werden. Diese Annahme ist im Einklang mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, nach dem die Hydrierungskatalysatoren auch katalytische Aktivität in Dehydrierungsreaktionen aufweisen sollten. Da entsprechende Komplexe mit um 4 Einheiten verringerten m/z -Verhältnissen nicht beobachtet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Dehydrierung mit einer Kupplung zweier Substratmoleküle einhergeht. Diese Annahme wird durch die Tatsache untermauert, dass für die entsprechenden 16-Valenzelektronen-Komplexe mit nur einem

Substratmolekül keine Spezies mit um zwei Einheiten verringerten m/z -Werten beobachtet werden konnten. Vermutlich erfolgt die Bildung der Substratdimere durch Dehydrierung einer Cobalt-gebundenen Substrateinheit unter Ausbildung einer C-C-Dreifachbindung und anschließende Addition eines zweiten Substratmoleküls an das Alkin. Die katalytische Aktivität von niedervalenten Cobalt-Komplexen in vergleichbaren C-H-Aktivierungsprozessen ist bekannt.^[119]

Nachdem die Lösungen der Komplexe **1** und **2** mit den Substraten versetzt worden waren, wurden sie für 20 min einer Wasserstoffatmosphäre (2 bar) ausgesetzt. Bei der anschließenden ESI-massenspektrometrischen Analyse konnten keine Cobalt-Hydrido-Komplexe nachgewiesen werden.

4.4.2. Gasphasenreaktivität

Die Untersuchung der unimolekularen Reaktivität der Cobaltate im Rahmen von Gasphasenfragmentierungsexperimenten zeigte für das massenselektierte homoleptische Cobaltat $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2^-$ den Verlust eines Anthracen-Liganden unter Bildung des 14-Valenzelektronen-Fragmentions $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})^-$. Der heteroleptische Komplex $\text{Co}(\eta^4\text{-Naph})(\eta^4\text{-COD})^-$ fragmentierte in zwei Zerfallskanälen, wobei einerseits COD und andererseits Naphthalin abgespalten wurde (Schema 80). Dabei traten unter den CID-Bedingungen die beiden Fragmentionen $\text{Co}(\eta^4\text{-Naph})^-$ und $\text{Co}(\eta^4\text{-COD})^-$ in vergleichbarer Intensität auf.

Schema 80: Fragmentierung der Cobaltate $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2^-$ (Anth = Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) und $\text{Co}(\eta^4\text{-Naph})(\eta^4\text{-COD})^-$ (Naph = Naphthalin, C_{10}H_8 ; COD = Cycloocta-1,5-dien, C_8H_{12}) in der Gasphase.

Die heterobimetallischen Komplexe $\text{K}[\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2]_2^-$ und $\text{K}[\text{Co}(\eta^4\text{-COD})_2]_2^-$ zeigten als einzige Fragmentionen die entsprechenden mononuklearen Cobaltate $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2^-$ und $\text{Co}(\eta^4\text{-COD})_2^-$, wodurch die Konstitution der heterobimetallischen Spezies als Kalium-verbrückte Dimere bestätigt wurde.

Die nach der Umsetzung von Lösungen der Komplexe **1** und **2** mit Styrol gebildeten Cobaltate **5** und **6** zeigten im CID-Experiment als einzigen Zerfallsweg jeweils den Verlust einer Styroleinheit (Schema 81).

Schema 81: Fragmentierung der Cobaltate $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})(\eta^2\text{-Styr})_2^{\ominus-}$ **5** (Anth = Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$; Styr = Styrol, C_8H_8) und $\text{Co}(\eta^4\text{-COD})(\eta^2\text{-Styr})_2^{\ominus-}$ **6** (COD = Cycloocta-1,5-dien, C_8H_{12}) in der Gasphase.

4.4.3. Mechanismus

Durch ESI-massenspektrometrische Analysen konnte gezeigt werden, dass die $\text{Co}(-\text{I})$ -Präkatalysatoren in Lösung als mononukleare Komplexe vorliegen. In Gegenwart des olefinischen Substrates kommt es durch Austausch eines aromatischen Liganden gegen zwei Substrateinheiten zur Bildung der entsprechenden $\text{Bis}(\eta^2\text{-alken})\text{cobaltat}$ -Komplexe. Diese stellen vermutlich Zwischenstufen dar, aus denen die katalytisch aktive Spezies durch Verlust eines Substratmoleküls hervorgeht (Schema 82). Es kann als wahrscheinlich angesehen werden, dass die resultierenden 16-Valenzelektronen-Cobaltat-Spezies katalytische Fähigkeit zur H_2 -Aktivierung besitzen, wenngleich entsprechende Hydrido-Komplexe ESI-massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden konnten. Die Tatsache, dass Cobalt-Hydrido-Komplexe nicht beobachtet wurden, kann möglicherweise auf eine zu hohe Reaktivität dieser Spezies zurückgeführt werden und korrespondiert mit der Tatsache, dass WOLF, JACOBI VON WANGELIN und Mitarbeiter in NMR-spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls keine Signale im für Hydrid-Substituenten typischen Hochfeldbereich identifizieren konnten.^[6b]

Durch die ESI-massenspektrometrische Analyse konnte die Aktivierung des Katalysators plausibel erklärt werden. Ebenso konnte die mutmaßlich aktive Spezies des eigentlichen Katalysezyklus nachgewiesen werden.

Schema 82: Katalysatoraktivierung und vereinfachter Katalysezyklus der Cobalt-katalysierten Olefinhydrierung am Beispiel des Präkatalysators $\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2^-$ (Anth = Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$). ESI-massenspektrometrisch beobachtete Spezies sind eingerahmt dargestellt; R = Ph, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$.^[6]

Da Cobalt-Hydrido-Komplexe jedoch nicht beobachtet werden konnten, kann nur vermutet werden, dass es zur H_2 -Aktivierung durch den 16-Valenzelektronen-Komplex mit Ausbildung von Co-H-Bindungen kommt, in die π -gebundene Substratmoleküle migratorisch insertieren. Durch reduktive Eliminierung eines H-Substituenten am Cobalt-Zentrum mit dem migratorisch insertierten Substrat könnte anschließend die Produktbildung erfolgen. Dass vergleichbare Abläufe aus migratorischer Insertion und reduktiver Eliminierung in der Cobalt-Dien-Chemie eine zentrale Rolle spielen, konnte an anderer Stelle bereits gezeigt werden (siehe Kapitel 4.2.4.).^[104]

4.5. C-H-Aktivierungsreaktionen

Bereits die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen von Transmetallierungsreaktionen in den vorangegangenen Kapiteln lieferten zahlreiche Hinweise auf C-H-Aktivierungsprozesse. Vor allem bei der Analyse von Transmetallierungen mit aromatischen metallorganischen Reagenzien (RMgCl und RLi) wurden diverse anionische und kationische Spezies mit H-Verlust ($[\text{L}_n\text{Co}_m\text{R}_x\text{-H}]^{+/-}$) und H-Überschuss ($[\text{L}_n\text{Co}_m\text{R}_x\text{H}]^{+/-}$; L = Ligand) detektiert. Weitere Hinweise auf C-H-Aktivierungen in Cobalt-organischen Komplexen ergaben sich durch RH -Verluste in Gasphasenfragmentierungen, die ebenfalls hauptsächlich bei aromatischen Resten R beobachtet wurden. In diesen Experimenten erfolgten die Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungen an organischen Resten, die über $\text{Co-C-}\sigma$ -Bindungen an die Metallzentren koordiniert waren. Dabei lief die Aktivierung aus sterischen Gründen wahrscheinlich stets in *ortho*-Position zum Cobalt-gebundenen Kohlenstoffatom ab. Für den Ablauf der betrachteten C-H-Aktivierungen bei aromatischen Resten R war es essentiell, dass diese bereits als Bestandteile metallorganischer Strukturen vorlagen. Synthetisch von weitaus größerer Relevanz jedoch sind C-H-Aktivierungen an weitgehend unreaktiven, rein organischen Substraten.

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf der Untersuchung von C-H-Aktivierungsreaktionen entsprechender Substrate, wobei als Modellverbindung 2-Phenylpyridin (PhPy) herangezogen wurde. Analysiert wurden C-H-Aktivierungen unter Einsatz von *N*-heterocyclischen Carben-Liganden ($\text{NHC} = \text{IPr}$, IMes , BenIm) (siehe *Kapitel 4.2.3.*). Die betrachteten Reaktionen wurden in drei Stufen ESI-massenspektrometrisch bei schrittweiser Zugabe der Komponenten untersucht: zunächst nach Transmetallierung der Präkatalysatoren $\text{CoCl}_2/\text{NHC} \cdot \text{HCl}$ mit RMgX ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{Ph-}d_5$, Neopentyl; $\text{X} = \text{Cl}$, Br); anschließend nach Zugabe des Substrates 2-Phenylpyridin und schließlich nach der Addition von Chlorbenzol bzw. *n*-Octylchlorid zu den Probelösungen.

Transmetallierung. Die Resultate der Transmetallierung von $\text{CoCl}_2/\text{NHC} \cdot \text{HCl}$ mit RMgX ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{Ph-}d_5$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) wurden bereits in *Kapitel 4.2.3.1.* bei der Untersuchung von Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden diskutiert. Bei der Transmetallierung von $\text{CoCl}_2/\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ mit RMgBr ($\text{R} = \text{Neopentyl}$) konnten im Kationenmodus keine Cobalt-haltigen Spezies detektiert werden, während das Anionenspektrum Co(II) -Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Co}_m\text{R}_{2m}\text{Br}^-$ ($\text{R} = \text{Neopentyl}$; $m = 1 - 3$) zeigte. Die Entstehung ligandfreier Cobaltate mit Metallzentren in höheren

Oxidationsstufen konnte auch bei der Transmetallierung von CoCl_2 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in Gegenwart von Phosphan-Liganden beobachtet werden. Das ähnliche Verhalten korreliert mit der strukturellen Analogie zwischen RMgBr ($\text{R} = \text{Neopentyl}$) und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$, wobei der hohe sterische Anspruch der organischen Reste vermutlich die Anlagerung von Liganden an die Cobalt-Zentren unterdrückt.

Umsetzung mit 2-Phenylpyridin. Nach der Zugabe von 2-Phenylpyridin (PhPy) zu den mit PhMgCl umgesetzten Lösungen von $\text{CoCl}_2/\text{NHC} \cdot \text{HCl}$ konnten im Kationenmodus in teils hohen Intensitäten $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies der Zusammensetzung $[(\text{NHC})_n\text{Co}(\text{PhPy})-\text{H}]^+$ ($n = 1$ und 2 ; $\text{NHC} = \text{IPr}$, IMes , BenIm) detektiert werden, in denen das Substrat C-H-aktiviert vorlag (Abbildung 80).

Abbildung 80: ESI-Massenspektrum (positiver Ionenmodus) einer Lösung der Produkte aus der Umsetzung von CoCl_2 (13 mM), $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$ (2 Äq.) und PhMgCl (4 Äq.) mit 2-Phenylpyridin (PhPy; 8 Äq.) in THF bei -78°C ; $\text{a} = [(\text{IMes})\text{Co}(\text{PhPy})-\text{H}]^+$, $\text{b} = (\text{IMes})\text{Co}(\text{PhPy})\text{H}^+$, $\text{c} = [(\text{IMes})\text{CoPh}(\text{PhPy})-\text{H}]^+ / (\text{IMes})\text{CoPh}(\text{PhPy})^+ / (\text{IMes})\text{CoPh}(\text{PhPy})\text{H}^+$, $\text{d} = [(\text{IMes})\text{Co}(\text{PhPy})_2-\text{H}]^+$, $\text{e} = (\text{IMes})_2\text{Co}_2\text{H}^+$, $\text{f} = (\text{IMes})_2\text{Co}_2\text{Ph}_2^+$, $\text{g} = [(\text{IMes})_2\text{Co}_2\text{Ph}(\text{PhPy})-\text{H}]^+$, $\text{h} = [(\text{IMes})_2\text{Co}_2\text{Ph}_2(\text{PhPy})-\text{H}]^+$. Das „-H“ in den Summenformeln einiger Spezies bezeichnet den Verlust eines H-Atoms.

Als weitere Komplexe, die durch H-Verluste auf die Anwesenheit von C-H-aktiviertem 2-Phenylpyridin hindeuteten, konnten die einkernigen Spezies $[(\text{NHC})\text{CoPh}(\text{PhPy})-\text{H}]^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}$, IMes) und $[(\text{NHC})\text{Co}(\text{PhPy})_2-\text{H}]^+$ ($\text{NHC} = \text{IMes}$) sowie die dinuklearen Verbindungen $[(\text{NHC})_2\text{Co}_2\text{Ph}_x(\text{PhPy})-\text{H}]^+$ ($x = 1$ oder 2 ; $\text{NHC} = \text{IPr}$, IMes) in meist nur niedrigen Intensitäten beobachtet werden.

Daneben wurden auch Komplexe der Stöchiometrie $(\text{NHC})\text{Co}(\text{PhPy})^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}$, IMes) und $(\text{NHC})_2\text{Co}(\text{PhPy})^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}$) detektiert. Ob in diesen Spezies C-H-aktivierte Substrate

vorlagen, kann auf der Grundlage der Zusammensetzung der Komplexe nicht entschieden werden. Die Verbindungen können einerseits als Co(+I)-Komplexe diskutiert werden, an die das intakte Substrat ausschließlich über das N-Atom gebunden ist, und andererseits als Co(+III)-Spezies mit C-H-aktiviertem Substrat, wobei das abstrahierte H-Atom an das Cobalt-Zentrum koordiniert (Abbildung 81). Vergleichbare Spezies, die das Substrat enthielten, ohne H-Verluste aufzuweisen, wurden in geringem Umfang detektiert: $(\text{NHC})\text{CoPh}(\text{PhPy})^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}, \text{IMes}$) und $(\text{NHC})_3\text{Co}_2(\text{PhPy})^+$ ($\text{NHC} = \text{BenIm}$).

Abbildung 81: Mögliche Strukturen der Komplexe $(\text{NHC})_n\text{Co}(\text{PhPy})^+$; links: Co(+I)-Komplex mit nicht aktiviertem Substrat; rechts: Co(+III)-Komplex mit aktiviertem Substrat.

Darüber hinaus konnten mit $(\text{NHC})\text{Co}(\text{PhPy})\text{H}^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}, \text{IMes}$), $(\text{NHC})\text{CoPh}(\text{PhPy})\text{H}^+$ ($\text{NHC} = \text{IMes}$) und $(\text{NHC})_2\text{Co}_2\text{H}^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}, \text{IMes}$) in einigen Fällen Cobalt-Komplexe beobachtet werden, die einen Überschuss an H-Atomen zeigten, wobei vor allem die dinukleare Spezies in nahezu allen Experimenten nachgewiesen wurde.

Anionische Spezies mit inkorporiertem Substrat 2-Phenylpyridin konnten in keinem Fall beobachtet werden. Während bei Verwendung von IPr und IMes ausschließlich Magnesate sichtbar waren, zeigte sich bei Einsatz von BenIm die Spezies $(\text{BenIm})\text{CoPh}_3^-$, die auch vor der Zugabe von 2-Phenylpyridin detektiert wurde.

Umsetzung mit elektrophilen Substraten $\text{R}'\text{Cl}$ ($\text{R}' = \text{Ph}, n\text{Oct}$). Die Umsetzung von Lösungen aus CoCl_2 , $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$, PhMgCl und 2-Phenylpyridin mit elektrophilen Substraten $\text{R}'\text{Cl}$ ($\text{R}' = \text{Ph}, n\text{Oct}$) führte zur Entstehung von kationischen Co(+III)-Komplexen $[(\text{IPr})\text{CoR}'(\text{PhPy})\text{H}]^+$, die sowohl das C-H-aktivierte Substrat als auch den organischen Rest R' des Organylhalogenids trugen. Außerdem wurden durch die Zugabe der elektrophilen Substrate die Co(+II)-Spezies $(\text{IPr})_2\text{CoR}^{+}$ gebildet. Die Entstehung dieser Komplexe, bei denen nur der jeweilige organische Rest R' des Organylchlorids auf ein Cobalt-Zentrum übertragen wurde, deutet auf den Ablauf von Ein-Elektronen-Transferprozessen hin. So kann

die Bildung des Co(+II)-Komplexes durch die Anlagerung eines Radikals $R^\bullet$ an den ebenfalls in hohen Intensitäten detektierten Co(+I)-Komplex $(NHC)_2Co^+$ erklärt werden.

Die genaue Konstitution sowie die Oxidationsstufe der Kationen $(IPr)CoR'(PhPy)^+$, die ebenfalls nach Zugabe von $R'Cl$ beobachtet werden konnten, lässt sich aus den m/z -Verhältnissen nicht ableiten. Diese Spezies könnten als Co(+II)-Komplexe mit Co- R' -Bindungen und nicht aktiviertem Substrat oder mit Co-H-Bindungen und N -koordinierten Produkten $[(PhPy)R'-H]$ vorgelegen haben. Zudem ist eine weitere Konstitution als Co(+IV)-Komplexe mit aktiviertem Substrat sowie H- und R' -Substituenten an den Cobalt-Zentren denkbar (Abbildung 82).

Abbildung 82: Mögliche Konstitutionen von Komplexen der Stöchiometrie $(IPr)CoR'(PhPy)^+$.

Gasphasenfragmentierungsexperimente. Der Stoß-induzierte Zerfall der Spezies $[(NHC)_2Co(PhPy)-H]^+$ ($NHC = IMes, BenIm$) zeigte als Hauptfragmentierungskanal den Verlust einer Ligandeneinheit NHC . Zusätzlich wurde in geringerer Intensität die Dissoziation des C-H-aktivierten Substrates beobachtet. Wie es bei der Abspaltung einzelner organischer Reste von Cobalt-Zentren in CID-Experimenten stets beobachtet wurde, erfolgte auch hier der Verlust des Substrates unter Mitnahme eines H-Atoms als $PhPy$ (Schema 83).

Schema 83: Fragmentierung der Spezies $[(NHC)_2Co(PhPy)-H]^+$ in der Gasphase; $NHC = IMes, BenIm$.

Katalysezyklus. Es ist davon auszugehen, dass die Prozesse der Katalysatoraktivierung in C-H-Aktivierungsreaktionen mit Co(+II)/NHC-Systemen analog zu den Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungen mit Carben-Liganden über Transmetallierung durch $RMgCl$, reduktive Eliminierung und Redoxdisproportionierung verlaufen. Als aktive Katalysatorspezies wird dabei das Co(+I)-Kation $(NHC)_nCo^+$ ($n = 1$ oder 2) gebildet. Die Transmetallierung eines

organischen Restes R auf das Co(+I)-Zentrum führt zur Entstehung der neutralen Spezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}$. Durch Anlagerung und C-H-Aktivierung des Substrates 2-Phenylpyridin (PhPy) kommt es zur Bildung einer Co(+III)-Spezies $[(\text{NHC})_n\text{CoRH(PhPy)}-\text{H}]$. Die reduktive Eliminierung des organischen Restes R mit dem durch die C-H-Aktivierung entstandenen Hydridsubstituenten führt zur Bildung der Co(+I)-Neutralspezies $[(\text{NHC})_n\text{Co(PhPy)}-\text{H}]$. Dieser Komplex wird durch Ein-Elektronen-Übertragung auf das elektrophile Substrat $\text{R}'\text{X}$ zur entsprechenden Co(+II)-Verbindung $[(\text{NHC})_n\text{Co(PhPy)}-\text{H}]^+$ oxidiert. Das gebildete Radikalanion $\text{R}'\text{X}^{\cdot-}$ zerfällt in das Organylradikal $\text{R}'^\cdot$ und das Halogenid X^- . Die Anlagerung des Radikals $\text{R}'^\cdot$ an $[(\text{NHC})_n\text{Co(PhPy)}-\text{H}]^+$ führt zur Entstehung des Co(+III)-Komplexes $[(\text{NHC})_n\text{CoR}'(\text{PhPy})-\text{H}]^+$. Anschließend bewirkt eine reduktive Eliminierung die Freisetzung des Produktes $[(\text{PhPy})\text{R}'-\text{H}]$ unter gleichzeitiger Regenerierung der aktiven Katalysatorspezies (Schema 84).

Schema 84: Postulierter Mechanismus für die Cobalt/NHC-katalysierte C-H-Aktivierung des Substrates 2-Phenylpyridin und anschließende Umsetzung mit dem Organylhalogenid $\text{R}'\text{X}$. ESI-massenspektrometrisch direkt nachgewiesene Spezies sind durch Umrahmung gekennzeichnet; $n = 1$ oder 2 .

Die relativ geringe Signalintensität der Spezies $[(\text{NHC})\text{CoR}'(\text{PhPy})\text{--H}]^+$ ($\text{NHC} = \text{IPr}$; $\text{R}' = \text{Ph}$, $n\text{Oct}$) ist möglicherweise durch die Tatsache bedingt, dass nach dem Zerfall des Radikalanions $\text{R}'\text{X}^{\bullet-}$ nicht nur das Radikal $\text{R}'^{\bullet}$ auf das Cobalt-Zentrum übertragen wird, sondern auch das entstehende Halogenid X^- an das Metall koordinieren kann. Dadurch käme es zur Entstehung von Neutralspezies der Form $[(\text{NHC})_n\text{CoXR}'(\text{PhPy})\text{--H}]$, die ESI-massenspektrometrisch nicht mehr nachweisbar wären. Andererseits könnte die niedrige Signalintensität auch auf eine geringe Stabilität der Spezies $[(\text{NHC})_n\text{CoR}'(\text{PhPy})\text{--H}]^+$ und rasche reduktive Eliminierung des Produktes hindeuten.

Die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen, dass außer dem beschriebenen Katalysezyklus diverse Nebenreaktionen ablaufen können. So wurde die $\text{Co}(+\text{II})$ -Spezies $(\text{NHC})_n\text{CoR}^+$ beobachtet, deren Entstehung vermutlich auf die Abgabe eines Elektrons durch $(\text{NHC})_n\text{CoR}$ auf ein anderes Cobalt-Zentrum oder das elektrophile Substrat zurückzuführen ist. Außerdem ist anzunehmen, dass der $\text{Co}(+\text{III})$ -Komplex $[(\text{NHC})_n\text{CoRH}(\text{PhPy})\text{--H}]$ nicht nur RH reduktiv eliminiert, sondern in Konkurrenz auch die Eliminierung von $[(\text{PhPy})\text{R--H}]$ als Nebenprodukt in geringem Umfang möglich ist. Möglicherweise ist die bevorzugte reduktive Eliminierung von RH darauf zurückzuführen, dass dabei je nach Anzahl n der NHC -Liganden 14- ($n = 1$) bzw. 16-Valenzelektronen-Komplexe ($n = 2$) gebildet werden, während bei der reduktiven Eliminierung von $[(\text{PhPy})\text{R--H}]$ elektronenärmere 12- bzw. 14-Valenzelektronen-Spezies entstehen. Die reduktive Eliminierung von $[(\text{PhPy})\text{R--H}]$ aus $[(\text{NHC})_n\text{CoRH}(\text{PhPy})\text{--H}]$ würde zu einem $\text{Co}(+\text{I})$ -Komplex $(\text{NHC})_n\text{CoH}$ führen, der als Addukt mit $(\text{NHC})_n\text{Co}^+$ ESI-massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Das beobachtete Aggregat $(\text{NHC})_2\text{Co}_2\text{H}^+$ mit seinem Hydridsubstituenten deutet eher darauf hin, dass der eigentliche C-H-Aktivierungsschritt des Substrates als oxidative Addition verläuft, da es bei einer C-H-Aktivierung durch σ -Bindungsmetathese oder elektrophile Substitution nicht zu einer direkten Übertragung des H-Atoms auf das Metallzentrum kommt. Um zu verifizieren, dass der Hydridsubstituent tatsächlich aus dem Substrat hervorgegangen ist, kann die Umsetzung von CoCl_2 und $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$ mit Grignardreagenzien in Abwesenheit von 2-Phenylpyridin herangezogen werden. Dabei konnten entsprechende hydridhaltige Komplexe nicht beobachtet werden (siehe Kapitel 4.2.3.1.), während sie nach Zugabe von 2-Phenylpyridin detektiert werden konnten.

Insgesamt sind die ESI-massenspektrometrischen Befunde in hoher Übereinstimmung mit den mechanistischen Erkenntnissen und Vorschlägen von YOSHIKAI und GAO sowie ACKERMANN und Mitarbeitern.^[51,55f,55j,57] So decken sich die Ergebnisse mit der Annahme einer Abfolge

von Cyclometallierung, Ein-Elektronen-Transfer auf das elektrophile Substrat $R'X$, Radikalanlagerung von $R^\bullet$ an das Cobalt-Zentrum, reduktiver Eliminierung des Produktes und Transmetallierung. Außerdem konnten die postulierten Zwischenstufen $[(NHC)_nCoX(Substrat)-H]$ und $[(NHC)_nCoXR'(Substrat)-H]$ als entsprechende kationische Komplexe ohne Inkorporation des Halogenids X^- direkt nachgewiesen werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, durch ESI-massenspektrometrische Untersuchungen einen vertieften Einblick in die mechanistischen Details verschiedener Reaktionsklassen mit homogenen Cobalt-Katalysatoren zu gewinnen. Dabei waren Kreuzkupplungs-, Polymerisations-, Hydrierungs- und C-H-Aktivierungsreaktionen Gegenstand der Untersuchung. In zahlreichen Fällen konnte die Bedeutung von kationischen und anionischen Intermediaten in den zugrunde liegenden Katalysezyklen festgestellt werden.

Charakterisierung der experimentellen Bedingungen. Da die massenspektrometrische Untersuchung empfindlicher metallorganischer Verbindungen besonders schonende Bedingungen erfordert, wurde zunächst untersucht, ob durch den Einsatz von Cryospray-Ionisation mildere Verhältnisse erzielt werden können als durch klassische Elektrospray-Ionisation. Analysen des Fragmentierungsgrades von Benzylpyridiniumsalzen und erstmals als Thermometerionen eingesetzten mikrosolvatisierter Alkalimetallkationen zeigten, dass durch Cryospray-Ionisation keine signifikante Verringerung der durchschnittlichen inneren Energie E_0 der Analytionen erzielt werden kann. Stattdessen erwiesen sich die geeignete Wahl der Messparameter und die Verringerung des Inertgasdruckes in der Iontentransferregion des Massenspektrometers als effektivere Mittel, um möglichst milde Messbedingungen zu erzeugen.

Kreuzkupplungsreaktionen. Während der systematischen Untersuchung der durch Transmetallierung verschiedener ligandfreier Cobalt-Vorläufer mit unterschiedlichen Transmetallierungsreagenzien RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und RLi gebildeten Cobalt-organischen Verbindungen konnten zahlreiche anionische Cobalt-Spezies nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Zusammensetzung und der beteiligten Oxidationsstufen der beobachteten Komplexe von der Art der eingesetzten Transmetallierungsreagenzien. Während beispielsweise für den voluminösen Rest $\text{R} = \text{Mes}$ ausschließlich die mononukleare Co(II) -Spezies CoMes_3^- beobachtet werden konnte, zeigten sich für den kleinen Methylrest auch zahlreiche polynukleare Aggregate. In vielen Fällen kam es trotz der reduzierenden Reaktionsbedingungen beim Einsatz von Co(II) -Vorläufern zur Bildung von Co(III) -Komplexen CoR_4^- . Die Entstehung dieser Komplexe kann durch Redoxdisproportionierungsprozesse von Co(II) -Komplexen CoR_3^- erklärt werden. Dieser Erklärungsansatz wird durch die Beobachtung der entsprechenden Co(I) -Komplexe CoR_2^-

untermauert. Das Auftreten heterobimetallischer Spezies kann mit der Empfindlichkeit der Spezies für Hydrolysereaktionen in Verbindung gebracht werden. So zeigten heterobimetallische Komplexe, die neben Cobalt Lithium- oder Magnesium-Zentren enthielten, besondere Anfälligkeit für Hydrolyseprozesse, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass es zunächst zur Anlagerung eines Wassermoleküls an das Alkali- oder Erdalkalizentrum kommt und anschließend die hydrolytische Spaltung einer Co-R-Bindung erfolgt. Die Zugabe von Additiven und Liganden führte zum Teil zu einer erheblichen Beeinflussung der durch Transmetallierung gebildeten Cobalt-Spezies. Während nach Zugabe von TMEDA keine Veränderungen der Cobalt-Komplexe erkennbar waren, führte die Gegenwart von bidentaten Phosphan-Liganden L (L = dppe, dppp, dppe, dppbz) in vielen Fällen zur Stabilisierung anionischer Co(-I)-Spezies und zur Entstehung kationischer Cobalt-Komplexe, wobei vor allem Co(+I)- und Co(+III)-Spezies der Form L_nCo^+ ($n = 1$ oder 2) und $LCoR_2^+$ sichtbar waren. Adduktbildung mit Li^+ machte zusätzlich neutrale Co(0)- und Co(+II)-Komplexe sichtbar. Die Bildung analoger kationischer Komplexe wurde auch mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden beobachtet. Im Anionenspektrum zeigte sich mit NHC-Liganden vor allem die Bildung von Co(+I)-Komplexen $(NHC)Co_2R_3^-$ oder Co(+II)-Komplexen $(NHC)CoR_3^-$. Die Anwesenheit von Dien-Liganden (Isopren, Buta-1,3-dien) führte zur Stabilisierung von mononuklearen Co(+I)-At-Komplexen der Form $Co(DE)_nH_xR_{2-x}^-$ ($n = 2 - 4$, $x = 0 - 2$). Positive Cobalt-Komplexe konnten beim Einsatz von Dien-Liganden nicht beobachtet werden.

Nach Zugabe von Organylhalogeniden $R'X$ als elektrophilen Reaktionspartnern ergaben sich zahlreiche Hinweise auf den Ablauf von Ein-Elektronen-Transferprozessen. Die Inkorporation der organischen Reste R' konnte je nach untersuchtem System sowohl in anionische (ohne Ligand, NHC-Liganden, Dien-Liganden) als auch in kationische Cobalt-Komplexe (Phosphan-Liganden, NHC-Liganden) beobachtet werden.

Im Rahmen von Stoß-induzierten Zerfallsreaktionen wurde die unimolekulare Gasphasenreaktivität ausgewählter Cobalt-Komplexe untersucht. Dabei konnten verschiedene charakteristische Fragmentierungskanäle identifiziert werden. Reduktive Eliminierungen konnten sowohl als Homokupplungen der organischen Reste R als auch als Kreuzkupplungen von R und R' in der Gasphase direkt verfolgt werden. Letztere Fragmentierungsreaktionen können als zentrale Elementarschritte der Produktbildung in den zugrunde liegenden Kreuzkupplungsreaktionen angesehen werden. Neben Verlusten von Spezies RH , die auf den Ablauf von C-H-Aktivierungsprozessen hindeuten, wurden außerdem Fragmentierungen unter

Dissoziation von Radikalspezies $R^\bullet$ beobachtet. Diese unterstreichen die Bedeutung von Ein-Elektronen-Prozessen in der Cobalt-Chemie.

Durch den Einsatz von geladenen Substraten und Liganden konnten neutrale Spezies kationisiert und somit der ESI-massenspektrometrischen Detektion zugänglich gemacht werden. Außerdem war es im Rahmen der Untersuchung Cobalt-katalysierter Heck-artiger Reaktionen möglich, auf diesem Wege die Produktbildung zeitaufgelöst zu verfolgen.

Auf der Basis der ESI-massenspektrometrischen Analysen konnten mechanistische Vorschläge für synthetisch wertvolle Cobalt-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen gemacht werden. Im Folgenden werden die zentralen Ergebnisse für den Ablauf der eigentlichen Katalysezyklen ohne Berücksichtigung der oft komplexen Prozesse während der Katalysatoraktivierung zusammengefasst. In Kreuzkupplungsreaktionen mit CoCl_2 /Diphosphan-Katalysatoren nach OSHIMA und Mitarbeitern^[20,25,101] tragen demnach vermutlich sowohl ein $\text{Co}(+I)\text{-Co}(+III)$ - als auch ein $\text{Co}(0)\text{-Co}(+II)$ -Redoxsystem zur Produktbildung bei, wobei jeweils kationische und neutrale Intermediate durchlaufen werden. An der entsprechenden von OSHIMA und Mitarbeitern vorgestellten Heck-artigen Reaktion^[4] sind neutrale und kationische Spezies in Oxidationsstufen von $\text{Co}(0)$, $\text{Co}(+I)$ und $\text{Co}(+II)$ beteiligt. Die von NAKAMURA und Mitarbeitern publizierte CoCl_2 /NHC-katalysierte Kreuzkupplung^[28] verläuft über ein $\text{Co}(0)\text{-Co}(+II)$ -Redoxpaar mit neutralen Intermediaten. Kreuzkupplungen mit Dien-Liganden nach KAMBE und Mitarbeitern^[20b] laufen über Neutralspezies und anionische Intermediate ab, wobei das Produkt entweder im Rahmen eines $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Angriffs des $\text{Co}(+I)$ -At-Komplexes auf das elektrophile Substrat $R'X$ unter zwischenzeitlicher Entstehung einer neutralen $\text{Co}(+III)$ -Verbindung gebildet wird oder durch direkte C-C-Bindungsknüpfung zwischen dem organischen Rest R des At-Komplexes und dem Substrat $R'X$.

Polymerisationsreaktionen. Während der ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen von CoCl_2 /Dien-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zeigte sich, dass die durch Transmetallierung von CoCl_2 mit Organolithiumverbindungen RLi ($R = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, \text{Ph}$) gebildeten Cobaltate die Polymerisation der Dieneinheiten bewirken. Dabei wurden hauptsächlich Spezies der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{DE})_n\text{H}_x\text{R}_{2-x}^-$ ($x = 0 - 2$) und Lithium-verbrückte Dimere dieser Spezies beobachtet, die die wachsenden Polymerketten trugen. Die entsprechenden anionisch-koordinativen Polymerisationsreaktionen konnten ESI-massenspektrometrisch *in situ* zeitaufgelöst analysiert werden. Dabei war nicht nur die

Identifikation der Zusammensetzung der aktiven Spezies möglich, sondern durch Gasphasenfragmentierungsexperimente konnten zudem Rückschlüsse auf deren Konstitution und Reaktivität gezogen werden. Die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen boten Zugang zu näherungsweise *In situ*-Bestimmungen statistischer und kinetischer Parameter der Reaktionsabläufe zu verschiedenen Reaktionszeiten. Neben dem Massen- und Zahlenmittel der Molmasse ($\bar{M}_w$ und $\bar{M}_n$) konnten die Polydispersität ($\mathcal{D}_M$) und der mittlere Polymerisationsgrad ($\bar{X}_n$) der entstehenden Polymere ermittelt werden. Entsprechende quantitative Auswertungen auf der Basis von MALDI-massenspektrometrischen Untersuchungen der isolierten Polymere zeigten hohe Übereinstimmung mit den durch ESI-Massenspektrometrie erhaltenen Werten. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen von isoliertem Polyisopren konnte festgestellt werden, dass die Mikrostruktur hauptsächlich 3,4-Verknüpfungen und zu einem geringen Anteil 1,2-Verknüpfungen der Monomereinheiten aufweist.

Hydrierungsreaktionen. Die von WOLF, JACOBI VON WANGELIN und Mitarbeitern vorgestellten homogenen Co(-I)-Hydrierungskatalysatoren $[\text{K}(\text{dme})_2][\text{Co}(\eta^4\text{-Anth})_2]$ **1** (Anth = Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{Co}(\eta^4\text{-Naph})(\eta^4\text{-COD})]$ **2** (Naph = Naphthalin, C_{10}H_8 ; COD = Cycloocta-1,5-dien, C_8H_{12}), $[\text{K}(\text{THF})_x][\text{Co}(\eta^4\text{-COD})_2]$ **3** ($x = 0.2$) und $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{Co}(\eta^4\text{-COD})(\eta^2\text{-Styr})_2]$ **4** (Styr = Styrol, C_8H_8) zeichneten sich durch hervorragende ESI-Aktivitäten aus und lagen hauptsächlich als einkernige Cobaltate vor.^[6] Es konnte gezeigt werden, dass es nach Zugabe der olefinischen Substrate Styrol und 1-Dodecen zu Lösungen der Komplexe **1** und **2** zum Austausch jeweils eines aromatischen Liganden gegen zwei Substrateinheiten kommt, was zur Bildung von Bis(η^2 -alken)cobaltat-Komplexen mit 18 Valenzelektronen führt. In geringer Intensität konnten jeweils die entsprechenden Mono(η^2 -alken)cobaltat-Komplexe detektiert werden. Diese 16-Valenzelektronen-Komplexe stellen vermutlich die katalytisch relevante Spezies für die Aktivierung des Wasserstoffs dar. Komplexe mit Hydridsubstituenten konnten für die entsprechenden Reaktionen unter H_2 -Atmosphäre nicht nachgewiesen werden, was wahrscheinlich auf die hohe Geschwindigkeit der H_2 -Aktivierung und -Übertragung auf das Substrat zurückzuführen ist.

C-H-Aktivierungsreaktionen. Vor allem bei Umsetzungen von Cobalt-Salzen mit aromatischen Transmetallierungsreagenzien konnten diverse Spezies mit H-Verlusten ($[\text{L}_n\text{Co}_m\text{R}_x\text{-H}]^{+/-}$) und H-Überschuss ($[\text{L}_n\text{Co}_m\text{R}_x\text{H}]^{+/-}$; L = Ligand) detektiert werden, die auf den Ablauf von C-H-Aktivierungsprozessen hindeuteten. Die zugrunde liegenden C-H-

Aktivierungen liefen an organischen Resten ab, die zuvor über Transmetallierungsreagenzien auf die Cobalt-Zentren übertragen worden waren.

In einer systematischen Untersuchung wurden C-H-Aktivierungen an rein organischen Substraten analysiert. Als Modellsystem wurden Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen des Substrates 2-Phenylpyridin mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden (NHC = IPr, IMes, BenIm) ESI-massenspektrometrisch untersucht. Dabei konnten unter anderem kationische Co(+II)-Spezies mit C-H-aktiviertem Substrat in teils hohen Intensitäten detektiert werden. Für die entsprechende Aktivierungsreaktion und die anschließende Umsetzung mit Organylhalogeniden R'X als elektrophilen Substraten konnte auf der Basis der ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen ein Katalysezyklus aus neutralen und kationischen Co(+I)-, Co(+II)- und Co(+III)-Intermediaten aufgestellt werden.

Ausblick. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch den Nachweis zahlreicher Intermediate das Potential ESI-massenspektrometrischer Analysen zur mechanistischen Aufklärung Cobalt-vermittelter Reaktionen unter Beweis gestellt werden. Somit bildet die ESI-Massenspektrometrie auch für zukünftige Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet der Cobalt-Katalyse ein wirkungsvolles Instrument der Analytik. Es bietet sich an, diese Methode auch auf die mechanistische Untersuchung Cobalt-katalysierter Reaktionsklassen auszudehnen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit unberücksichtigt geblieben sind. So erscheinen Cycloadditionsreaktionen in diesem Zusammenhang als vielversprechendes Anwendungsgebiet. Auf dem Feld der Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen konnten im Rahmen dieser Arbeit nur erste Einblicke gewonnen werden. Für ein tieferes und vollständigeres Verständnis dieses Reaktionstyps sind weitere Experimente und ESI-massenspektrometrische Untersuchungen erforderlich. Insbesondere ist dabei die Analyse auf andere Substrate und zusätzliche Folgereaktionen auszuweiten. Der Einsatz von isotoopenmarkierten Substraten kann dabei zusätzliche Erkenntnisse liefern. Der Ansatz, durch Verwendung geladener Substrate neutrale Reaktionsintermediate ESI-massenspektrometrisch detektierbar zu machen, sollte weiter verfolgt werden, um die Bedeutung von Neutralspezies in der Cobalt-Katalyse umfassender auszuloten. Entsprechend ausgerüstete ESI-Massenspektrometer bieten die Möglichkeit, Komplexe in der Gasphase mit elektrophilen Substraten umzusetzen und so die bimolekulare Reaktivität der Spezies zu testen. Eine Anwendung dieser Methode auf Cobalt-organische Verbindungen hat bis jetzt noch nicht stattgefunden. Ionenmobilitätsmessungen könnten Aufschluss über die räumliche Struktur der durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesenen Spezies geben.^[120] Zudem besitzt die

Kombination von ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen mit weiteren analytischen Methoden wie UV-Vis-, ESR- und NMR-Spektroskopie möglicherweise das Potential zu vertieften Einblicken in die mechanistischen Abläufe von Cobalt-katalysierten Reaktionen. Neben den beschriebenen experimentellen Ansätzen sollten als weitere Herangehensweise theoretische Rechnungen dazu beitragen, die mechanistischen Vorschläge zu untermauern sowie das Wissen über die Natur und die Reaktivität Cobalt-organischer Verbindungen zu erweitern.

6. Experimenteller Teil

6.1. Materialien und Methoden

6.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der untersuchten metallorganischen Verbindungen erfolgte die Probenpräparation standardmäßig unter Schlenk-Bedingungen,^[121] wobei Argon (99.999 %) als Inertgas eingesetzt wurde. Die Herstellung der Proben erfolgte stets in 10-mL-Schlenkkolben, die vor ihrer Verwendung jeweils dreimal bis zum Feinvakuum evakuiert und anschließend mit Inertgas geflutet wurden. Während des Evakuierens wurden die Kolben auf 250 °C erhitzt. Die Zugabe von Flüssigkeiten in die Reaktionskolben erfolgte unter Verwendung von Einmalspritzen und Hamiltonspritzen, die vor ihrer Verwendung mit Inertgas gespült wurden. Feststoffe wurden im Argongegenstrom in die Reaktionskolben eingefüllt. Die stark oxidationsempfindlichen Hydrierungskatalysatoren **1** - **4** sowie die Liganden dppe, dppe und dppbz wurden in der Glovebox unter Argonatmosphäre in die Reaktionskolben überführt.

6.1.2. Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien wurden größtenteils kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Das Lösungsmittel THF wurde vor Verwendung über Natrium/Benzophenon getrocknet, frisch destilliert und anschließend unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Pentan wurde über Natrium getrocknet und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Acetonitril wurde durch Destillation über P₄O₁₀ getrocknet und anschließend über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt.

CoCl₂ wurde aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften vor Verwendung für 5 min im Feinvakuum auf 250 °C erhitzt. Die Hydrochloride der Carben-Liganden IPr, IMes und BenIm wurden vor ihrem Einsatz für 3 min bei 100 °C im Feinvakuum erhitzt. Buta-1,3-dien wurde als 2-molare Lösung in THF verwendet.

Neben den kommerziell erworbenen Chemikalien wurden 1,3-Diphenyl-2-propanon-tosylhydrazon^[122], diverse Transmetallierungsreagenzien,^[63e,123] ein Ligand und Substrate mit geladenen Seitengruppen^[124] sowie Benzylpyridiniumsalze^[125] synthetisiert. Dabei wurde auf literaturbekannte Syntheseprozesse zurückgegriffen.

6.1.3. Konzentrationsbestimmung metallorganischer Reagenzien

6.1.3.1. Iodometrische Titration^[126]

Die Konzentrationsbestimmung aller eingesetzten Grignardreagenzien und der Lithiumorganischen Verbindungen MeLi und PhLi erfolgte gemäß der Vorschrift von KRASOVSKIY und KNOCHEL. Dabei wurde Iod (50 - 70 mg, 0.20 - 0.28 mmol) vorgelegt und in einer 0.5-molaren Lithiumchlorid-Lösung in trockenem THF (4 mL) gelöst. Anschließend wurde die rot-braune Lösung auf 0 °C gekühlt und mit der Lösung des jeweiligen metallorganischen Reagenzes bis zur vollständigen Entfärbung titriert. Dabei entsprach ein Äquivalent Iod einem Äquivalent des Transmetallierungsreagenzes.

6.1.3.2. Titration mit 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon^[122]

Die Bestimmung der Konzentrationen von *n*BuLi, *n*BuLi-*d*9 und *t*BuLi wurde gemäß der Vorschrift von LIPTON und SHAPIRO durchgeführt. Dabei wurde eine Lösung von 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon (100 mg, 0.264 mmol) in trockenem THF (4 mL) auf 0 °C gekühlt. Die farblose Lösung wurde mit der Lösung der jeweiligen Organolithiumverbindung bis zum Auftreten einer orangenen Färbung titriert. Dabei entsprach ein Äquivalent 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon zwei Äquivalenten des Transmetallierungsreagenzes.

6.2. Synthesen

6.2.1. Synthese metallorganischer Reagenzien

6.2.1.1. Synthese von Grignardreagenzien^[63e]

Die Synthese der Grignardreagenzien *n*DecMgCl (1.0 M), Me₃SiCH₂MgCl (0.8 M), BnMgCl (0.5 M), PhMgBr-*d*5 (1.2 M) und MesMgBr (1.0 M) wurde nach folgender allgemeiner Vorschrift durchgeführt: Magnesiumspäne (0.681 g, 28.0 mmol, 1.12 Äq.) wurden bei 300 °C unter Vakuum erhitzt (3 × 10 min). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde THF (20 mL) unter Argonatmosphäre zugegeben, bevor das Organylhalogenid (25 mmol, 1.0 Äq.) unter Rühren zugetropft wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

6.2.1.2. Synthese von *n*BuLi-*d*9 (1.3 M)^[123]

Zu Lithium-Granalien (4 - 10 Mesh (Partikelgröße); 0.19 g, 27 mmol) wurde unter Argonatmosphäre frisch destilliertes Pentan (6 mL) zugegeben. Nach Rühren der Mischung für 10 min wurde das Pentan entfernt und anschließend frisches Pentan (6 mL) hinzugegeben. Die Mischung wurde auf 0 °C gekühlt und 1-Brombutan-*d*9 über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

6.2.2. Synthese von Polyisopren

Eine Lösung von CoCl₂ (13 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in THF (8 mL) wurde bei –78 °C mit PhLi (0.40 mmol, 4.0 Äq.) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurde Isopren (0.14 g, 2.0 mmol, 20 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30 min wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol (20 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch eine Glasfritte (P40) filtriert und das Filtrat mit Pentan (3 × 10 mL) extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Trocknung des Produktes im Feinvakuum konnte Polyisopren als klebriger Feststoff isoliert werden.

6.2.3. Weitere Synthesen**6.2.3.1. 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon**^[122]

Eine mit HCl (konz., 0.2 mL) angesäuerte Lösung von Tosylhydrazin (1.9 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) in Ethanol (25 mL) wurde bei 50 °C unter Rühren mit 1,3-Diphenyl-2-propanon (2.1 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht bei 0 °C aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit auf 0 °C gekühltem Ethanol (3 × 5 mL) gewaschen und schließlich im Vakuum

getrocknet. Das Produkt (3.0 g, 7.9 mmol, 79 %) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.50 (s, 3 H, CH_3), 3.43 (s, 2 H, CH_2), 3.54 (s, 2 H, CH_2), 7.75-6.81 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.97-7.02 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.17-7.33 (m, 8 H, CH_{arom}), 7.63-7.68 (m, 2 H, CH_{arom}).

6.2.3.2. (4-Brombut-2-en-1-yl)triphenylphosphoniumbromid^[124a]

Zu einer Lösung von 1,4-Dibrombut-2-en (6.42 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (10 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Triphenylphosphan (7.87 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (10 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen ($3 \times 5 \text{ mL}$) und im Vakuum getrocknet. Das Produkt (11.6 g, 24.4 mmol, 81 %) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

MS (ESI^+ , THF): $m/z = 395.4 [\text{M}-\text{Br}]^+$.

6.2.3.3. ((E)-1-Buta-1,3-dienyl)triphenylphosphoniumbromid^[124b]

Eine Lösung von (4-Brombut-2-en-1-yl)triphenylphosphoniumbromid (4.76 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in Chloroform (30 mL) wurde mit wasserfreiem Natriumcarbonat (3.18 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des Reaktionsgemisches wurde das Filtrat unter vermindertem Druck eingedunstet. Der Rückstand wurde aus Chloroform und Diethylether umkristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff (3.36 g, 8.51 mmol, 85 %) isoliert werden.

MS (ESI^+ , H_2O): $m/z = 315.4 [\text{M}-\text{Br}]^+$.

6.2.3.4. (6-Bromhexan-1-yl)triphenylphosphoniumbromid^[124c]

Eine Lösung aus 1,6-Dibromhexan (10.0 g, 41.0 mmol, 1.00 Äq.) und Triphenylphosphan (2.15 g, 8.20 mmol, 0.200 Äq.) wurde 5 h bei 90 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Toluol (3 × 5 mL) und Diethylether (3 × 5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt (3.40 g, 6.72 mmol, 82 %) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

MS (ESI⁺, H₂O): $m/z = 427.1$ [M-Br]⁺.

6.2.3.5. (4-Brombenzyl)triphenylphosphoniumbromid^[124d]

Zu einer Lösung von 1-Brom-4-(bromomethyl)benzol (2.50 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF wurde Triphenylphosphan (3.00 g, 11.4 mmol, 1.14 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether (3 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt (4.20 g, 8.20 mmol, 82 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

MS (ESI⁺, H₂O): $m/z = 433.1$ [M-Br]⁺.

6.2.3.6. (4-(Brommethyl)benzyl)triphenylphosphoniumbromid^[124e]

Zu einer Lösung von α,α' -Dibrom-*p*-xylol (1.06 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (10 mL) wurde eine Lösung von Triphenylphosphan (1.05 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (5 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Toluol (3 $\times$ 5 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt (1.62 g, 3.08 mmol, 77 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

MS (ESI⁺, H₂O): $m/z = 447.1$ [M–Br]⁺.

6.2.3.7. (4-(Bromethyl)benzyl)triphenylphosphoniumbromid^[124e]

Zu einer Lösung von 1-(2-Bromethyl)-4-(brommethyl)benzol (111 mg, 0.400 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von Triphenylphosphan (105 mg, 0.400 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (5 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Toluol (5 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt (167 mg, 0.309 mmol, 79 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

MS (ESI⁺, MeOH): $m/z = 461.1$ [M–Br]⁺.

6.2.3.8. [(4-Ethenylphenyl)methyl]triphenylphosphoniumchlorid^[124f]

Eine Lösung aus 4-Vinylbenzylchlorid (2.00 g, 13.1 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Dichlormethan (30 mL) wurde mit Triphenylphosphan (3.10 g, 11.8 mmol, 0.900 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der entstandene Feststoff mit Essigsäureethylester (3×5 mL) gewaschen. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet. Die Zielverbindung (3.57 g, 8.61 mmol, 73 %) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

MS (ESI⁺, THF): $m/z = 379.2$ [M-Cl]⁺

6.2.3.9. [(4-Ethenylphenyl)methyl]triphenylphosphoniumtetraphenylborat^[124g]

Eine Lösung von [(4-Ethenylphenyl)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (2.00 g, 4.82 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem Ethanol (75 mmol) wurde mit einer Lösung von Natriumtetraphenylborat (1.65 g, 4.82 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem Methanol (75 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit entgastem Ethanol (3×5 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt (2.61 g, 3.74 mmol, 78 %) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

MS (ESI⁻, THF): $m/z = 319.2$ [BPh₄]⁻

(ESI⁺, THF): $m/z = 379.2$ [M-BPh₄]⁺

6.2.3.10. Benzylpyridiniumchloride^[125]

Eine Lösung von Pyridin (151 mmol [R = H, Me], 38.3 mmol [R = OMe], 1.20 Äq.) in trockenem Acetonitril (20 mL [R = H, Me]; 5.0 mL [R = OMe]) wurde mit einer Lösung des jeweiligen Benzylchlorids (126 mmol [R = H, Me], 31.9 mmol [R = OMe], 1.00 Äq.) in trockenem Acetonitril (10 mL [R = H, Me]; 2.5 mL [R = OMe]) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Zugabe von Diethylether (10 mL [R = H, Me]; 5.0 mL [R = OMe]) auskristallisierte Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan (10 mL [R = H, Me]; 5.0 mL [R = OMe]) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt (22.8 g, 111 mmol, 88 % [R = H]; 23.3 g, 106 mmol, 84 % [R = Me]; 6.47 g, 27.4 mmol, 86 % [R = OMe]) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

R = H

MS (ESI⁺, H₃CCN): $m/z = 170.1$ [M–Cl]⁺, 375.2 [M₂–Cl]⁺

R = Me

MS (ESI⁺, H₃CCN): $m/z = 184.1$ [M–Cl]⁺, 403.2 [M₂–Cl]⁺

R = OMe

MS (ESI⁺, H₃CCN): $m/z = 200.1$ [M–Cl]⁺, 435.2 [M₂–Cl]⁺

6.3. Probenvorbereitung

Die Präparation der Probelösungen erfolgte soweit nicht anders angegeben nach verschiedenen standardisierten Verfahren.

6.3.1. Thermometerionen

Die Alkalimetallsalze MBPh_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$; 0.008 mmol) sowie verschiedene Benzylpyridiniumsalze (0.008 mmol) wurden jeweils bei Raumtemperatur in einem Acetonitril/Dichlormethan-Gemisch (3 : 1; 8 mL) gelöst.

6.3.2. Kreuzkupplungsreaktionen und C-H-Aktivierungsreaktionen

Zu einer Lösung des Cobalt-Salzes (ca. 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in THF (8 mL) wurde der Ligand (bidentate Phosphan-Liganden: 1.2 Äq.; Ph_3P : 2.4 Äq.; Carben-Liganden: 2.0 Äq.; Dien-Liganden: 4.0 - 8.0 Äq.) hinzugegeben. Nach 10-minütigem Rühren wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und durch langsames Zutropfen mit einem Transmetallierungsreagenz (4.0 Äq.) umgesetzt. In zahlreichen Fällen wurden nach einer Reaktionszeit von ca. 20 min Organylhalogenide (0.50 - 10 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde die Probelösung in eine gasdichte Spritze überführt, wo sie sich auf Raumtemperatur erwärmte.

Bei der Untersuchung von Heck-artigen Reaktionen wurden die Reaktionslösungen nach der Zugabe der Organylhalogenide zusätzlich mit Styrolverbindungen (2.0 Äq.) umgesetzt.

Zur Analyse von C-H-Aktivierungsreaktionen wurden nach der Transmetallierung zunächst das Substrat 2-Phenylpyridin (8.0 Äq.) und anschließend Organylhalogenide (8.0 Äq.) zugegeben.

6.3.3. Polymerisationsreaktionen

Eine Lösung von CoCl_2 (ca. 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in THF (8 mL) wurde auf -78°C gekühlt und anschließend mit einer Organolithiumverbindung RLi ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, \text{Ph}$; 4.0 Äq.) umgesetzt. Nach 20-minütigem Rühren wurde das Diensubstrat (Isopren, Buta-1,3-dien; 20 - 30 Äq.) zugegeben, woraufhin die Reaktionslösung für weitere 5 min gerührt und anschließend in eine gasdichte Spritze überführt wurde.

6.3.4. Hydrierungsreaktionen

Die Hydrierungskatalysatoren wurden bei Raumtemperatur in THF gelöst (7.5 - 10 mM). Anschließend wurde das olefinische Substrat (Styrol, 1-Dodecen; 2.0 - 20 Äq.) zugegeben. Ausgewählte Reaktionslösungen wurden daraufhin für 20 min einer Wasserstoffatmosphäre (2 bar) ausgesetzt.

6.4. Analytische Methoden

6.4.1. ESI-Massenspektrometrie

6.4.1.1. HCT-Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer

Probelösungen zur Untersuchung von Kreuzkupplungsreaktionen, Hydrierungsreaktionen und C-H-Aktivierungsreaktionen wurden mithilfe einer 1-mL-Hamiltonspritze und einer Spritzenpumpe der Firma *KD Scientific* bei einer Flussrate von $5 \mu\text{L min}^{-1}$ in den Probeneinlass der ESI-Quelle eines HCT-Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometers der Firma *Bruker Daltonik* eingespeist. Das Gerät war mit einem Spraykopf der Firma *Agilent Technologies* ausgestattet. Die ESI-Quelle wurde mit einer Spannung von ± 3000 V betrieben, wobei Stickstoff als Trockengas (5 L min^{-1} , 60°C) und Zerstäubergas (0.7 bar) eingesetzt wurde. In einigen Experimenten wurde eine Cryospray-Ionisationsquelle der Firma *Bruker Daltonik* eingesetzt, um Trocken- und Zerstäubergas jeweils auf -30°C zu kühlen. Die Analytionen wurden nach dem Übergang in die Gasphase durch eine Glaskapillare (*Capillary Exit*: ± 20 V), einen Skimmer (± 20 V) und zwei Transferoktopole (± 4.0 V/ ± 1.7 V) in die Ionenfalle geleitet. Die heliumgefüllte Ionenfalle (Helium 99.9999 %) wurde bei einer *Trap Drive* von 40 betrieben, um eine möglichst effiziente Detektion der Ionen im untersuchten Massenbereich m/z 50 - 1200 zu gewährleisten. ESI-Massenspektren wurden über einen Zeitraum von 2 min gemittelt aufgenommen. Zur Untersuchung der unimolekularen Reaktivität wurden Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses in der Ionenfalle selektiert, für 40 ms mit einer Anregungsspannung V_{exc} beschleunigt und durch Stöße mit dem Heliumgas fragmentiert.

Zur Reinigung im Vorfeld der Messungen wurden die Probenzuleitung und die ESI-Quelle bei einer Trockengastemperatur von 300°C jeweils mit Methanol (5 mL) und trockenem THF (10 mL) gespült.

6.4.1.2. MicrOTOF-QII-Massenspektrometer

Probelösungen zur Untersuchung von Polymerisationsreaktionen wurden aus einer gasdichten Hamiltonspritze mit einer Flussrate von $5 \mu\text{L min}^{-1}$ in den Probeneinlass der ESI-Quelle eines micrOTOF-QII-Massenspektrometers der Firma *Bruker Daltonik* eingespeist. Die ESI-Quelle wurde bei einer Spannung von $\pm 3500 \text{ V}$ mit Stickstoff als Trockengas (5 L min^{-1} , 60°C) und Zerstäubergas (0.7 bar) betrieben. Die in die Gasphase überführten Ionen erreichten über zwei Ionentrichter und einen Hexapol, einen Quadrupol-Massenfilter und eine Quadrupol-Kollisionszelle den Flugzeit-Massenanalysator des Gerätes. Zur effizienten Detektion der Ionen im gemessenen m/z -Bereich (m/z 50 - 3000) wurde an der Quadrupol-Kollisionszelle eine Hochfrequenz mit einer *Peak-to-Peak*-Amplitude von 650 V angelegt. In Gasphasenfragmentierungsexperimenten wurden Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses massenselektiert, auf kinetische Energien E_{LAB} beschleunigt und in der Kollisionszelle mit Stickstoffgas zur Kollision gebracht.

Vor den Messungen wurden die Probenzuleitung und die ESI-Quelle jeweils mit Methanol (5 mL) und trockenem THF (10 mL) bei einer Trockengastemperatur von 290°C gereinigt.

Messungen mit Thermometerionen wurden ebenfalls am micrOTOF-QII-Massenspektrometer durchgeführt. Dabei erfolgte die Probeneinspeisung einerseits mit einer Spritzenpumpe aus einer Hamiltonspritze in den Probeneinlass der ESI-Quelle ($T_{\text{Trockengas}} = 50 - 300^\circ\text{C}$) bzw. der CSI-Quelle ($T_{\text{Trockengas}} = -78 - 0^\circ\text{C}$) und andererseits über *Pressurized Sample Injection*, wobei ein Überdruck (Stickstoffgas) von 0.2 psi auf die Probelösung wirkte.^[94]

6.4.1.3. Messparameter

Messungen am HCT-Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer erfolgten standardmäßig bei folgenden Geräteeinstellungen:

Anionenmodus

<i>Capillary</i>	+3000 V	<i>Skimmer</i>	-20.0 V		
<i>End Plate Offset</i>	-500 V	<i>Cap Exit</i>	-20.0 V		
<i>Nebulizer</i>	10.0 psi	<i>Oct 1 DC</i>	-4.00 V	<i>Oct RF</i>	152.8 V _{pp}
<i>Dry Gas</i>	5.0 l/min	<i>Oct 2 DC</i>	-1.70 V	<i>Lens 1</i>	5.0 V
<i>Dry Temperature</i>	60 °C	<i>Trap Drive</i>	40.0	<i>Lens 2</i>	60.0 V

Kationenmodus

<i>Capillary</i>	–3000 V	<i>Skimmer</i>	20.0 V		
<i>End Plate Offset</i>	–500 V	<i>Cap Exit</i>	20.0 V		
<i>Nebulizer</i>	10.0 psi	<i>Oct 1 DC</i>	4.00 V	<i>Oct RF</i>	152.8 V _{pp}
<i>Dry Gas</i>	5.0 l/min	<i>Oct 2 DC</i>	1.70 V	<i>Lens 1</i>	–5.0 V
<i>Dry Temperature</i>	60 °C	<i>Trap Drive</i>	40.0	<i>Lens 2</i>	–60.0 V

Untersuchungen von Thermometerionen am micrOTOF-QII-Massenspektrometer erfolgten standardmäßig bei folgenden Geräteeinstellungen (ausschließlich Kationenmodus):

<i>End Plate Offset</i>	–500 V	<i>Funnel 1 RF</i>	50.0 V _{pp}	<i>Funnel 2 RF</i>	100.0 V _{pp}
<i>Capillary</i>	4500 V	<i>isCID Energy</i>	0.0 eV	<i>Hexapole RF</i>	50.0 V _{pp}
<i>Nebulizer</i>	10.0 psi	<i>Ion Energy</i>	4.0 eV	<i>Low Mass</i>	50.00 m/z
<i>Dry Gas</i>	6.8 L/min	<i>Collision Energy</i>	0.0 eV	<i>Collision RF</i>	100 V _{pp}
<i>Dry Temperature</i>	variiert	<i>Transfer Time</i>	50.0 µs	<i>Pre Pulse Storage</i>	1.0 µs

Untersuchungen von Polymerisationsreaktionen am micrOTOF-QII-Massenspektrometer erfolgten standardmäßig bei folgenden Geräteeinstellungen (ausschließlich Anionenmodus):

<i>End Plate Offset</i>	–500 V	<i>Funnel 1 RF</i>	200.0 V _{pp}	<i>Funnel 2 RF</i>	400.0 V _{pp}
<i>Capillary</i>	3500 V	<i>isCID Energy</i>	0.0 eV	<i>Hexapole RF</i>	200.0 V _{pp}
<i>Nebulizer</i>	7.0 psi	<i>Ion Energy</i>	7.0 eV	<i>Low Mass</i>	200.00 m/z
<i>Dry Gas</i>	5.0 L/min	<i>Collision Energy</i>	0.0 eV	<i>Collision RF</i>	650 V _{pp}
<i>Dry Temperature</i>	60 °C	<i>Transfer Time</i>	100.0 µs	<i>Pre Pulse Storage</i>	10.0 µs

6.4.1.4. Software

Die Darstellung und Auswertung der Massenspektren erfolgte mithilfe des Programms *Data Analysis 4.2* der Firma *Bruker Daltonik*. Berechnungen der theoretischen m/z -Werte und Simulationen der Isotopenmuster wurden mithilfe des Programms *Compass Isotope Pattern 2.0* der Firma *Bruker Daltonik* durchgeführt. Zur kinetischen Simulation wurde das Programm *Gepasi 3.30*^[118] eingesetzt. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Abbildungen und Schemata wurden mit *OriginPro 8.5G* von *OriginLab*, *Microsoft Excel 2010* von *Microsoft* und *ChemBioDraw Ultra 13* der Firma *PerkinElmer* erstellt.

6.4.2. MALDI-Massenspektrometrie

Die MALDI-massenspektrometrische Analyse von isoliertem Polyisopren wurde an einem MALDI-TOF-Autoflex-Speed-Massenspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* durchgeführt. Dabei wurde DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonsäuredinitril) als Matrixmaterial verwendet und AgNO₃ bzw. CuNO₃ als Additiv eingesetzt.

6.4.3. NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem Avance III 400 MHz Spektrometer der Firma *Bruker Daltonik* durchgeführt. Die Auswertung und graphische Darstellung der NMR-Spektren erfolgte über die Software *TopSpin 3.5* von *Bruker Daltonik*.

7. Literatur

- [1] (a) O. Roelen (Chemische Verwertungsgesellschaft mbH), DE 849 548, **1938/1952**; (b) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219-2238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2144-2163.
- [2] (a) P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307-2327; (b) G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3430-3444; (c) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. D* **1971**, *0*, 36.
- [3] G. Cahiez, A. Moyeux, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1435-1462.
- [4] (a) Y. Ikeda, T. Nakamura, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6514-6515; (b) W. Affo, H. Ohmiya, T. Fujioka, Y. Ikeda, T. Nakamura, H. Yorimitsu, K. Oshima, Y. Imamura, T. Mizuta, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8068-8077.
- [5] (a) K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208-1219; (b) M. Moselage, J. Li, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 498-525.
- [6] (a) D. Gärtner, A. Welther, B. R. Rad, R. Wolf, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3796-3800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3722-3726; (b) P. Büschelberger, D. Gärtner, E. Reyes-Rodriguez, F. Kreyenschmidt, K. Koszinowski, A. Jacobi von Wangelin, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3139-3151.
- [7] (a) G. Hilt, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4441-4451; (b) J. Yang, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16748-16751.
- [8] (a) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728-8740; (b) G. Ricci, G. Leone, A. Boglia, A. C. Boccia, L. Zetta, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9263-9267.
- [9] R. Banerjee, S. W. Ragsdale, *Annu. Rev. Biochem.* **2003**, *72*, 209-247.
- [10] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, De Gruyter, **2007**.
- [11] E. K. Byrne, D. S. Richeson, K. H. Theopold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1491-1492.
- [12] E. K. Byrne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1282-1283.
- [13] N. Zhang, S. R. Samanta, B. M. Rosen, V. Percec, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5848-5958.
- [14] A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [15] Arkaitz Correa (Editor), *Ni- and Fe-Based Cross-Coupling Reactions*, 1. Auflage, Springer-Verlag, **2017**.
- [16] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [17] (a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376; (b) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340-348; (c) B. Schlummer, *Chem. Unserer Zeit* **2016**, *50*, 114-129.
- [18] S. Asghar, S. B. Tailor, D. Elorriaga, R. B. Bedford, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16585-16588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16367-16370.
- [19] J. H. Kirchhoff, C. Dai, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2025-2027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1945-1947.
- [20] (a) T. Tsuji, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4311-4313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4137-4139; (b) T. Iwasaki, H. Takagawa, S. P. Singh, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9604-9607.

- [21] (a) <http://www.infomine.com/investment/cobalt/> (abgerufen am 27.08.2018); (b) <http://www.infomine.com/investment/palladium/> (abgerufen am 27.08.2018)
- [22] M. S. Kharasch, C. F. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2316-2320.
- [23] M. S. Kharasch, C. F. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 504-507.
- [24] G. Cahiez, H. Avedissian, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6159-6162.
- [25] (a) T. Tsuji, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1886-1889; (b) H. Ohmiya, K. Wakabayashi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Tetrahedron* **2006**, 62, 2207-2213.
- [26] E. Shirakawa, Y. Imazaki, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 654-655.
- [27] T. J. Korn, G. Cahiez, P. Knochel, *Synlett* **2003**, 12, 1892-1894.
- [28] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11949-11963.
- [29] E. Shirakawa, T. Sato, Y. Imazaki, T. Kimura, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2007**, 0, 4513-4515.
- [30] D. Nelson, M. Cox, *Lehninger Biochemie*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2010**.
- [31] Bernd Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [32] L. Friebe, L. O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 204, 1-154.
- [33] P. Šimák, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, 163, 73-88.
- [34] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2014**.
- [35] G. Ricci, G. Leone, *Polyolefins Journal* **2014**, 1, 43-60.
- [36] P. Racanelli, L. Porri, *Eur. Polym. J.* **1970**, 6, 751-761
- [37] (a) H. Ashitaka, H. Isikawa, H. Ueno, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1983**, 21, 1853-1860; (b) H. Ashitaka, K. Jinda, H. Ueno, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1983**, 21, 1951-1972; (c) H. Ashitaka, K. Inaishi, H. Ueno, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1983**, 21, 1973-1988; (d) H. Ashitaka, K. Jinda, H. Ueno, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1983**, 21, 1989-1995.
- [38] W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan, G. Degler, R. Hank, *Adv. Chem. Ser.* **1966**, 52, 46-66.
- [39] (a) G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, T. Motta, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2005**, 226, 235-241; (b) G. Ricci, A. Sommazzi, F. Masi, M. Ricci, A. Boglia, G. Leone, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 661-676; (c) G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, T. Motta, G. Zannoni, M. Canetti, F. Bertini, *Macromolecules* **2005**, 38, 1064-1070; (d) G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, A. Sommazzi, F. Masi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1845-1854.
- [40] V. Appukuttan, L. Zhang, C.-S. Ha, I. Kim, *Polymer* **2009**, 50, 1150-1158.
- [41] D. Gong, B. Wang, C. Bai, J. Bi, F. Wang, W. Dong, X. Zhang, L. Jiang, *Polymer* **2009**, 50, 6259-6264.
- [42] E. Ihara, T. Todaka, K. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1962-1977.
- [43] *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [44] A. Philippaerts, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5328-5334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5220-5226.
- [45] (a) P. Sabatier, J. B. Senderens, *Compt. Rend.* **1899**, 128, 1173; (b) P. Sabatier, A. Mailhe, *Ann. Chim. Phys.* **1908**, 10, 527.
- [46] G. C. Bond, *Metal-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons*, Springer-Verlag US, New York, **2005**.

- [47] (a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 0, 1711-1732; (b) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2134-2143; (c) R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 331-337.
- [48] (a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Comm.* **1968**, 0, 1445-1446; (b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567-2568; (c) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946-5952; (d) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932-7934; (e) R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7117-7119; (f) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5856-5858.
- [49] (a) Q. Knijnenburg, A. D. Horton, H. van der Heijden, T. M. Kooistra, D. G. H. Hetterscheid, J. M. M. Smits, B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 232, 151-159; (b) S. Monfette, Z. R. Turner, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4561-4564; (c) R. P. Yu, J. M. Darmon, J. M. Hoyt, G. W. Margulieux, Z. R. Turner, P. J. Chirik, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1760-1764; (d) G. Zhang, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12268-12272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12102-12106; (e) G. Zhang, K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8668-8681; (f) G. Zhang, S. K. Hanson, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10151-10153; (g) M. R. Friedfeld, M. Shevlin, J. M. Hoyt, S. W. Krska, M. T. Tudge, P. J. Chirik, *Science* **2013**, 342, 1076-1080; (h) M. R. Friedfeld, G. W. Margulieux, B. A. Schaefer, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13178-13181; (i) J. M. Hoyt, M. Shevlin, G. W. Margulieux, S. W. Krska, M. T. Tudge, P. J. Chirik, *Organometallics* **2014**, 33, 5781-5790; (j) T. J. Korstanje, J. I. van der Vlugt, C. J. Elsevier, B. de Bruin, *Science* **2015**, 350, 298-302; (k) S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7998-8001; (l) N. Gorgas, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2016**, 6, 2664-2672; (m) D. Srimani, A. Mukherjee, A. F. G. Goldberg, G. Leituss, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 12534-12537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12357-12360; (n) Z. Shao, S. Fu, M. Wei, S. Zhou, Q. Liu, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 14873-14877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14653-14657; (o) S. Fu, N.-Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S.-P. Luo, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8588-8594; (p) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15310-15313; (q) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13672-13683; (r) K. Tokmic, C. R. Markus, L. Zhu, A. R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11907-11913.
- [50] (a) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5196-5217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5094-5115; (b) L. Ackermann, R. Vicente, A. Kapdi, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9976-10011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9792-9826; (c) R. Giri, B.-F. Shi, K. M. Engle, N. Maugel, J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3242-3272; (d) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11212-11222; (e) G. Rouquet, N. Chatani, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11942-11959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11726-11743; (e) V. S. Thirunavukkarasu, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 29-39; (f) S. A. Girard, T. Knauber, C.-J. Li, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 76-103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 74-100; (g) N. Kuhl, N. Schroder, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1443-1460; (h) Z. Dong, Z. Ren, S. J. Thompson, Y. Xu, G. Dong, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9333-9403.
- [51] M. Moselage, J. Li, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2016**, 6, 498-525.
- [52] (a) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1885-1898; (b) D. Y.-K. Chen, S. W. Youn, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9452-9474; (c) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 9092-9142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8960-9009; (d) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 369-375.
- [53] (a) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1147-1169; (b) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5879-5918.
- [54] K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1208-1219.

- [55] (a) S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6403-6404; (b) K. Gao, P.-S. Lee, T. Fujita, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12249-12251; (c) Z. Ding, N. Yoshikai, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4776-4779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4698-4701; (d) K. Gao, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 400-402; (e) W. Song, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8376-8379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8251-8254; (f) B. Punji, W. Song, G. A. Shevchenko, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10605-10610; (g) K. Gao, P.-S. Lee, C. Long, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4234-4237; (h) M. Moselage, N. Sauermann, S. C. Richter, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6450-6453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6352-6355; (i) Q. Chen, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 428-429; (j) K. Gao, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9279-9282; (k) K. Gao, T. Yamakawa, N. Yoshikai, *Synthesis* **2014**, 46, 2024-2039; (l) D. G. Yu, T. Gensch, F. de Azambuja, S. Vasquez-Céspedes, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17722-17725; (m) T. Gensch, S. Vasquez-Céspedes, D.-G. Yu, F. Glorius, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3714-3717; (n) M. Moselage, N. Sauermann, J. Koeller, W. Liu, D. Gelman, L. Ackermann, *Synlett* **2015**, 26, 1596-1600; (o) Y. Suzuki, B. Sun, K. Sakata, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10082-10085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9944-9947; (p) S. Nakanowatari, R. Mei, M. Feldt, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2017**, 7, 2511-2515; (q) D. Zell, V. Müller, U. Dhawa, M. Bursch, R. R. Presa, S. Grimme, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12145-12148; (r) Z. Zhang, S. Han, M. Tang, L. Ackermann, J. Li, *Org. Lett.* **2017**, 19, 3315-3318; (s) H. Wang, M. M. Lorion, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2017**, 7, 3430-3433.
- [56] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2471-2526.
- [57] T. Yamakawa, Y. W. Seto, N. Yoshikai, *Synlett* **2015**, 26, 340-344.
- [58] (a) R. S. Hay-Motherwell, B. Hussain, M. B. Hursthouse, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1990**, 9, 931-937; (b) T. Zheng, H. Sun, Y. Chen, X. Li, S. Dürr, U. Radius, K. Harms, *Organometallics* **2009**, 28, 5771-5776; (c) G. Kiefer, H. Vrubel, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4916-4921; (d) M. A. García-Monforte, I. Ara, A. Martín, B. Menjón, M. Tomás, P. J. Alonso, A. B. Arauzo, J. I. Martínez, C. Rillo, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12384-12395.
- [59] (a) A. Yamasaki, *J. Coord. Chem.* **1991**, 24, 211-260; (b) E. R. Evitt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7003-7011; (c) R. Mohtachemi, G. Kannert, H. Schumann, S. Chocron, M. Michman, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 107-114; (d) F. H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35, 187-194.
- [60] K. Matsuzaki, T. Yasukawa, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 1160-1161.
- [61] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Chem. Soc. D*, **1969**, 0, 1482-1483.
- [62] J. Zhang, H. Chen, C. Lin, Z. Liu, C. Wang, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12990-12996.
- [63] (a) K. Koszinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6032-6040; (b) J. E. Fleckenstein, K. Koszinowski, *Organometallics* **2011**, 30, 5018-5026; (c) A. Putau, H. Brand, K. Koszinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 613-622; (d) M. A. Henderson, T. Trefz, S. Collins, M. Wang, J. S. McIndoe, *Organometallics* **2013**, 32, 2079-2083; (e) C. Schnegelsberg, S. Bachmann, M. Kolter, T. Auth, M. John, D. Stalke, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7752-7762; (f) T. Parchomyk, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15609-15613; (g) M. Kolter, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15744-15750; (h) T. Parchomyk, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 3213-3219; (i) M. Kolter, K. Böck, K. Karaghiosoff, K. Koszinowski, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 13427-13431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13244-13248; (j) S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, C. A. Ogle, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5086-5089; (k) T. Parchomyk, S. Demeshko, F. Meyer, K. Koszinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 9709-9720.
- [64] (a) L. Fiebig, J. Kuttner, G. Hilt, M. C. Schwarzer, G. Frenking, H.-G. Schmalz, M. Schäfer, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 10485-10493; (b) T. Gensch, F. J. R. Klauck, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11457-11461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11287-11291.

- [65] K. Endo, T. Kitagawa, K. Nakatani, *J. Polym. Sci. A* **2006**, *44*, 4088-4094.
- [66] C. C. H. Atienza, C. Milsmann, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8293-8297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8143-8147.
- [67] R. Cariou, J. J. Chirinos, V. C. Gibson, G. Jacobsen, A. K. Tomov, G. J. P. Britovsek, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9039-9045.
- [68] Y. P. Borguet, N. V. Tsarevsky, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2487-2494.
- [69] (a) C. Hinderling, P. Chen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2393-2396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2253-2256; (b) M. A. O. Volland, C. Adlhart, C. A. Kiener, P. Chen, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4621-4632; (c) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2938-2954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832-2847; (d) C. M. Frech, O. Blacque, H. W. Schmalle, H. Berke, C. Adlhart, P. Chen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3325-3338; (e) L. S. Santos, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 991-995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 977-981.
- [70] J. H. Gross, *Massenspektrometrie – Ein Lehrbuch*, Springer-Verlag, Berlin, **2013**.
- [71] (a) S. Cristoni, L. R. Bernardi, *Mass Spectrom. Rev.* **2003**, *22*, 369-406; (b) A. J. R. Heck, R. H. H. van den Heuvel, *Mass Spectrom. Rev.* **2004**, *23*, 368-389; (c) E. van Duijn, P. J. Bakkes, R. M. A. Heeren, R. H. H. van den Heuvel, H. van Heerikhuizen, S. M. van der Vies, A. J. R. Heck, *Nat. Methods* **2005**, *2*, 371-376.
- [72] (a) P. A. Limbach, P. F. Crain, J. A. McCloskey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, *6*, 27-39; (b) G. De Bellis, G. Salani, C. Battaglia, P. Pietta, E. Rosti, P. Mauri, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 243-249.
- [73] D. M. Haddleton, E. Feeney, A. Buzy, C. B. Jasieczek, K. R. Jennings, *Chem. Commun.* **1996**, *0*, 1157-1158.
- [74] (a) L. P. E. Yunker, R. L. Stoddard, J. S. McIndoe, *J. Mass Spectrom.* **2014**, *49*, 1-8; (b) K. L. Vikse, Z. Ahmadi, J. S. McIndoe, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *279*, 96-114.
- [75] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240-2249.
- [76] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451-4459.
- [77] N. B. Cech, C. G. Enke, *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 362-387.
- [78] P. Kebarle, U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 898-917.
- [79] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287-2294.
- [80] L. Konermann, E. Ahadi, A. D. Rodriguez, S. Vahidi, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 2-9.
- [81] T. C. Rohner, N. Lion, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3056-3068.
- [82] S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim, K. Yamaguchi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 955-964.
- [83] K. Yamaguchi, *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 473-490.
- [84] (a) H. I. Kenttämää, R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1985**, *64*, 79-83; (b) B. D. Nourse, H. I. Kenttämää, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5809-5812; (c) C. Collette, E. De Pauw, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 165-170; (d) L. Drahos, R. M. A. Heeren, C. Collette, E. De Pauw, K. Vékey, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 1373-1379; (e) V. Gabelica, E. De Pauw, *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, *24*, 566-587; (f) K. V. Barylyuk, K. Chingin, R. M. Balabin, R. Zenobi, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, *21*, 172-177.
- [85] C. Lifshitz, *Mass Spectrom. Rev.* **1982**, *1*, 309-348.
- [86] (a) E. De Pauw, G. Pelzer, J. Marien, P. Natalis, *Org. Mass Spectrom.* **1990**, *25*, 103-108; (b) F. Derwa, E. De Pauw, P. Natalis, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 117-118.
- [87] J. E. Carpenter, C. P. McNary, A. Furin, A. F. Sweeney, P. B. Armentrout, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2017**, *28*, 1876-1888.

- [88] W. Henderson, J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*, Wiley, Chichester, **2005**.
- [89] (a) D. W. Koppenaal, G. C. Eiden, C. J. Barinaga, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, *19*, 561-570; (b) R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 1469-1481.
- [90] U. Boesl, *Mass Spectrom. Rev.* **2017**, *36*, 86-109.
- [91] P. Kebarle, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 804-817.
- [92] W. R. Davidson, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6125-6133.
- [93] Theoretische Berechnungen der Dissoziationsbarrieren E_0 erfolgten durch M. Sc. Thomas Auth, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen.
- [94] K. L. Vikse, M. P. Woods, J. S. McIndoe, *Organometallics* **2010**, *29*, 6615-6618.
- [95] C. Schnegelsberg, T. D. Blümke, K. Koszinowski, *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, 1393-1395.
- [96] S. B. Muñoz III, S. L. Daifuku, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7492-7495.
- [97] (a) G. Cahiez, C. Chaboche, C. Duplais, A. Giulliani, A. Moyeux, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1484-1488; (b) M. Czaplik, M. Mayer, A. Jacobi von Wangelin, *Synlett* **2009**, *18*, 2931-2934; (c) G. Cahiez, C. Chaboche, C. Duplais, A. Moyeux, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 277-280; (d) L. Gonnard, A. Guérinot, J. Cossy, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12797-12803.
- [98] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press: Boca Raton, **2007**.
- [99] R. Andersen, E. Carmona-Guzman, K. Mertis, E. Sigurdson, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, C19-C20.
- [100] (a) T. Kauffmann, D. Stach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 913-921; (b) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 401-418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 386-403.
- [101] (a) H. Ohmiya, T. Tsuji, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5640-5648; (b) Y. Ikeda, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1631-1634; (c) H. Yorimitsu, K. Oshima, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 441-449.
- [102] P.-S. Lee, T. Fujita, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17283-17295.
- [103] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage, De Gruyter, Berlin/Boston, **2014**.
- [104] F. Kreyenschmidt, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1168-1177.
- [105] (a) R. Colton, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 153-155; (b) D. J. F. Bryce, P. J. Dyson, B. K. Nicholson, D. G. Parker, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2899-2905; (c) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831-2835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2685-2689; (d) C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8204-8214; (e) M. A. Schade, J. E. Fleckenstein, P. Knochel, K. Koszinowski, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6848-6857; (f) K. L. Vikse, M. A. Henderson, A. G. Oliver, J. S. McIndoe, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7412-7414; (g) K. L. Vikse, Z. Ahmadi, C. C. Manning, D. A. Harrington, J. S. McIndoe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8454-8456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8304-8306.
- [106] (a) W. W. Brennessel, V. G. Young Jr., J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1259-1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1211-1215; (b) J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3167-3186.
- [107] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512-7516.
- [108] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457.
- [109] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555-1567.

- [110] A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577-3582.
- [111] (a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965; (b) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53-60; (c) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [112] (a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-C79; (b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947; (c) J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456-4460.
- [113] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner-Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [114] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4. Auflage, Wiley, Hoboken, **2005**.
- [115] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734-740.
- [116] (a) J. J. Haven, J. Vanderbergh, T. Junkers, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4611-4614; (b) P. H. M. Van Steenberge, J. Vandenbergh, M.-F. Reyniers, T. Junkers, D. R. D'hooge, G. B. Marin, *Macromolecules* **2017**, *50*, 2625-2636; (c) J. J. Haven, N. Zaquen, M. Rubens, T. Junkers, *Macromol. React. Eng.* **2017**, *11*, 1700016.
- [117] H. Pasch, W. Schrepp, *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [118] (a) P. Mendes, *Comput. Applic. Biosci.* **1993**, *9*, 563-571; (b) P. Mendes, *Trends Biochem. Sci.* **1997**, *22*, 361-363; (c) P. Mendes, D. B. Kell, *Bioinformatics* **1998**, *14*, 869-883.
- [119] B. J. Fallon, E. Derat, M. Amatore, C. Aubert, F. Chemla, F. Ferreira, A. Perez-Luna, M. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2448-2451.
- [120] R. Dietiker, F. di Lean, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2796-2802.
- [121] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840-2854.
- [122] M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. C. Sadler, R. H. Shapiro, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 155-158.
- [123] J. F. McGarrity, C. A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1805-1810.
- [124] (a) P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *46*, 4055-4058; (b) J. D. White, M. S. Jensen, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 5743-5756; (c) W. E. Hill, M. Q. Islam, T. R. Webb, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *146*, 111-114; (d) D. Rasina, M. Otikovs, J. Leitans, R. Recacha, V. Borysov, I. Kanepe-Lapsa, I. Domraceva, T. Pantelejevs, K. Tars, M. J. Blackman, K. Jaudzems, A. Jirgensons, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 374-387; (e) D. E. Morrison, J. B. Aitken, M. D. de Jonge, F. Issa, H. H. Harris, L. M. Rendina, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16602-16612; (f) S. Itsuno, Y. Hashimoto, N. Haraguchi, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2014**, *52*, 3037-3044; (g) D. M. Chisholm, A. G. Oliver, J. S. McIndoe, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 364-373.
- [125] S. Dagan, Y. Hua, D. J. Boday, A. Somogyi, R. J. Wysocki, V. H. Wysocki, *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *283*, 200-205.
- [126] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, *5*, 890-891.