

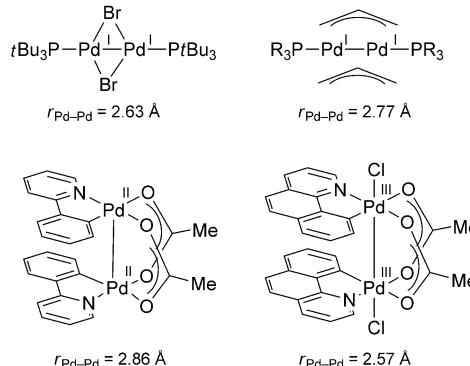
Zweikernige Palladiumkomplexe – Vorstufen oder Katalysatoren?**

Robert S. Paton* und John M. Brown*

Dichtefunktionaltheorie · Palladium · Reaktionsmechanismen · Redoxchemie · Zweikernige Katalysatoren

Palladiumvermittelte Kupplungen beruhen auf einem bindungsbildenden Schritt zwischen Elektrophil und Nucleophil, der durch eine Komplexbildung von einem oder beiden Be standteilen mit dem Übergangsmetall erleichtert wird. Beim klassischen Lehrbuch-Mechanismus ist ein einzelnes Palladiumzentrum der Dreh- und Angelpunkt für die sequenziellen Additions-, Kupplungs- und Eliminierungsschritte. Die Organometallchemie des Palladiums ist nicht auf Monopal ladiumkomplexe beschränkt: Auch zwei- und mehrkernige Spezies, oft mit Pd-Pd-Bindungen, sind verbreitet. Murahashi und Kurosawa identifizierten in ihrem Übersichtsartikel zu diesem Thema verschiedene Familien von zweikernigen Komplexen, von denen die meisten Pd-Pd-Bindungen auf weisen.^[1]

Es wurden verschiedene zweikernige Palladiumkomplexe mit verschiedenen Kombinationen von Oxidationsstufen (Pd^0 , Pd^I , Pd^{II} und Pd^{III}) isoliert und/oder charakterisiert. Rechnerische Untersuchungen, insbesondere jene unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT), lieferten einen Einblick in die Struktur und Bindungsverhältnisse. Die Be trachtung der Elektronenkonfiguration in $\text{Pd}^I(\text{d}^9)\text{-Pd}^I(\text{d}^9)$ - und $\text{Pd}^{III}(\text{d}^7)\text{-Pd}^{III}(\text{d}^7)$ -Dimeren zeigt, dass die Metall-Metall-Wechselwirkung zu einer formalen Bindung führt. Jedoch lassen Berechnungen der elektronischen Struktur auch darauf schließen, dass in den Pd^0 -Dimeren eine Wechselwirkung zwischen den abgeschlossenen d^{10} -Schalen stattfindet^[2a] und dass eine d_{z^2} -Orbitalüberlappung entlang der $\text{Pd}^{II}\text{-Pd}^{II}$ -Achse zu einer Metall-Metall- σ -Bindung führt.^[2b] Beispiele für Di merte, die rechnerisch untersucht wurden, sind in Schema 1 aufgeführt. Die entscheidenden experimentellen Struktur parameter (Pd-Pd- und Pd-Liganden-Abstände) wurden in diesen Untersuchungen mit DFT-Rechnungen unter Verwendung von gängigen Elektronenstrukturprogrammen gut reproduziert.^[2,3] Die DFT ist aufgrund ihrer Einfachheit und Genauigkeit insbesondere für Untersuchungen in der Über-



Schema 1. Charakterisierte zweikernige Pd-Komplexe, die in DFT-Rechnungen untersucht wurden.

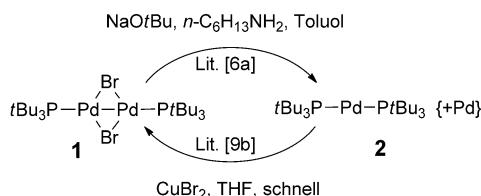
gangsmetallchemie attraktiv, da deren Darstellung sowohl der statischen als auch der elektronischen Korrelation, wobei letztere aus den unvollständig gefüllten d-Unterschalen und der Entartung der $(n+1)s$ - und nd -Unterschalen resultiert, mit aufwändigeren Berechnungsmethoden schwer zu erzielen ist.^[4]

Mit der Einführung von sperrigen Phosphanen, die potenziell einfach koordinierende Komplexe bilden, in der Pd-Katalyse wurde das Interesse auf geeignete Präkatalysatoren gelenkt. Es stellte sich schnell heraus, dass das gut charakterisierte Mingos-Vilar-30-Elektronen-Dimer **1** mit PtBu_3 -Li ganden^[5] eine der wirksamsten Verbindungen und dazu auch noch ein stabiler kristalliner Feststoff ist.^[6] In früheren Arbeiten wurde formal nicht zwischen ein- und zweikernigen Katalysatoren unterschieden, obwohl festgestellt worden war, dass das Dimer **1** gegenüber Arylhalogeniden schwach reaktiv war und dass der Katalysator in Aminierungen zur Unterstützung eine starke Base benötigt. In Abhängigkeit von den Bedingungen konnten die Komplexe **1** und $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$ (**2**) in Kontrollexperimenten leicht ineinander überführt werden (Schema 2). Bei der kürzlich durchgeföhrten ESI-MS-Untersuchung einer Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde unter Umsatzbedingungen ein Hauptsignal für das $[\text{L}_2\text{Pd}_2\text{X}]^+$ -Dimer (mit $\text{L} = \text{Cy}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}$) gefunden.^[7]

Eine neuere Arbeit von Schoenebeck und Team hat Klarheit geschaffen und gezeigt, dass der Dipalladiumkomplex **1** eine Quelle für den hochgradig reaktiven 12-Elektro nen-Komplex $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)]$ darstellt. Dieser bildet, sofern er

[*] Dr. R. S. Paton, Dr. J. M. Brown
Chemistry Research Laboratory, University of Oxford
12 Mansfield Road, Oxford OX1 3TA (Großbritannien)
E-Mail: robert.paton@chem.ox.ac.uk
john.brown@chem.ox.ac.uk
Homepage: <http://paton.chem.ox.ac.uk>

[**] Wir danken Dr. Mark Hooper und Dr. Michael Willis für wertvolle Anmerkungen und der Royal Society (RG110617) und dem John Fell Fund für finanzielle Unterstützung (RSP).

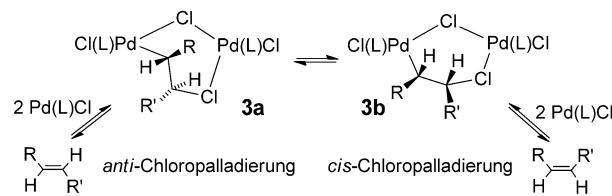


Schema 2. Beispiele für Bedingungen der gegenseitigen Umwandlung der Komplexe **1** und **2**.

nicht von einem ausreichend reaktiven Elektrophil abgefangen wird, den Diphosphankomplex **2**, wobei etwas Pd verloren geht. Jüngst hatten DFT-Studien gezeigt, dass das Produkt **2** weit weniger reaktiv gegenüber Aryl-Elektrophilen ist.^[8] In einer früheren Arbeit zu diesem Thema^[9a] wird festgestellt, dass beim Komplex **1** ein reduktiver Mechanismus das wahrscheinliche Szenario der Präkatalysatoraktivierung darstellt. Durch direkte NMR-spektroskopische Beobachtungen wurde gezeigt, dass eine Kombination von Arylboronsäure, Wasser und KF zur Umwandlung des Dimers **1** in **2** führt, wohingegen die Reaktion mit den einzelnen Bestandteilen erfolglos blieb. Wenn die katalytische Suzuki-Miyaura-Reaktion mit 4-ClC₆H₄OTf (von Anfang an vorhanden) in THF durchgeführt wurde, wurde das Produkt der Cl-Verdrängung unter Standardbedingungen mit 76 % Ausbeute erhalten; wenn das Elektrophil erst nach der vollständigen Umwandlung von **1** in **2** hinzugefügt wurde, betrug die entsprechende Ausbeute nur 5 %.

Potenzielle Wege für die Aufspaltung des zweikernigen Pd^I-Komplexes **1** in Abwesenheit von Additiven wurden von Schoenebeck rechnerisch ermittelt. Die Berechnungen (M06-L) ergaben, dass die Disproportionierung zu gemischten Pd^{II}-Pd⁰-Spezies nicht begünstigt ist (ΔG_{diss} beträgt 38 kcal mol⁻¹), wohingegen die Homolyse zum monomeren [Pd^IBr(PtBu₃)] wahrscheinlicher ist (ΔG_{diss} 26 kcal mol⁻¹). Die Barriere für die anschließende oxidative Insertion in die Ar-Cl-Bindung beträgt 14 kcal mol⁻¹. Die Barriere für die Gesamtreaktion ist jedoch höher als jene, die für [Pd(PtBu₃)] berechnet wurde, was ebenfalls gegen ein katalytisches Pd^I-Monomer spricht. Die umgekehrte Reaktion wurde in einer früheren Arbeit dargelegt.^[9b] Bei der Verwendung von CuBr₂ oder AgBr in THF als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel wurden die schnelle Umwandlung von **2** in **1** sowie die Bildung von stabilen kubischen Tetrameren [LMBr]₄ (M = Cu oder Ag) beobachtet. Daraus folgt, dass geeignete Oxidationsmittel die katalytische Umsetzung beschleunigen, wenn **2** als Katalysator verwendet wird. Dies wurde in einer Suzuki-Miyaura-Modellreaktion in THF mit 4-AcC₆H₄Cl als Elektrophil nachgewiesen. Bemerkenswerterweise ist das Iodanalogen von **2** nicht reaktiv. Aus diesem Grund führt die Kombination von CuI und **1** in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung von ArCl (im Unterschied zu CuBr und **1**) zur Bildung dieses verbrückten Dimers und setzt die katalytische Reaktivität herab.

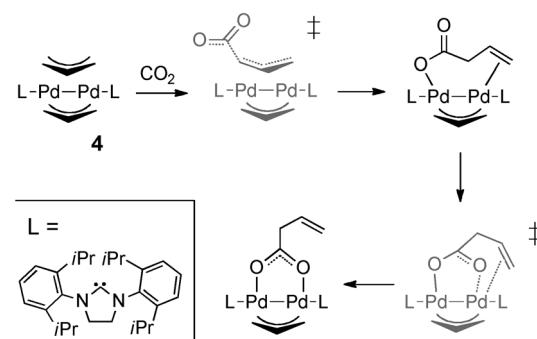
Heißt das, dass dimere Palladiumspezies nicht direkt zur Katalyse beitragen? Nein. Harvey, Lloyd-Jones und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, dass ein Cl-verbrücktes cyclisches Palladiumdimer mit vicinalen C-Pd-Bindungen ein wichtiges Intermediat in der *cis-trans*-Isomerisierung von di-



Schema 3. Ein über 1,2-Chloropalladierung gebildeter dimerer Komplex ermöglicht die *cis-trans*-Isomerisierung einer Alken-C-C-Bindung nach dem Pd-Cl-Eliminierungsschritt.

substituierten Alkenen darstellt, die durch den monomeren Komplex [PdCl₂(*t*BuCN)₂] katalysiert wird, ursprünglich abgeleitet durch Chloropalladierung des Alkens über den reversiblen Schritt **3a**↔**3b** (Schema 3); sowohl *syn*- als auch die *anti*-Addition und -Eliminierung sind erlaubt.^[10] Laut Berechnungen (B3LYP-D3) verläuft die Innensphären-Chloropalladierung mit einer Aktivierungsbarriere von 22.9 (*syn*) und 19.2 kcal mol⁻¹ (*anti*), während eine wechselseitige Umwandlung der beiden Addukte ineinander durch eine Verdrehung der C-C-Bindung relativ leicht möglich ist. Der Übergangszustand liegt energetisch nur 4–5 kcal mol⁻¹ höher.

Die katalytische Carboxylierung von Allylstannanen oder Allylboranen verläuft unter sehr milden Bedingungen unter Anwendung von 30-Elektronen-Bis(allyl)dipalladium-Katalysatoren.^[11] Die aktivsten bekannten Katalysatoren für diese Umwandlung sind jene, bei denen Palladium zusätzlich an ein Carben gebunden ist, wie in **4**. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass wahrscheinlich eine stabile dimere Spezies der Katalysator ist und dass nur eine der beiden Allylgruppen an der Umsetzung beteiligt ist (Schema 4). Das



Schema 4. Der durch Rechnungen hergeleitete Mechanismus der katalytischen Carboxylierung über Komplex **4**.

Intermediat aus den Schlüsselreaktionen, eine Allylcarboxylat-verbrückte Spezies, die durch CO₂-Insertion in die Pd-Allyl-Bindung und Umlagerung entsteht, wurde isoliert und charakterisiert. DFT-Rechnungen (M06-2X) zeigen, dass der nucleophile Angriff eines η_1 -Allyl-Liganden an CO₂ geschwindigkeitsbestimmend ist.

Zusammenfassend kann eine Kombination aus mechanistischen und rechnerischen Untersuchungen unser Verständnis der Palladiumkatalyse vertiefen. Einblicke in die Strukturen von Dimeren und höher aggregierten Komplexen

mit Pd-Pd-Bindungen aus rechnerischen Untersuchungen werden die Entwicklung von verbesserten Pd- und anderen Übergangsmetallkatalysatoren für Synthesen vorantreiben.^[12]

Eingegangen am 9. Juli 2012
Online veröffentlicht am 11. September 2012

-
- [1] T. Murahashi, H. Kurosawa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 207–228.
 - [2] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457; b) J. E. Bercaw, A. C. Durrell, H. B. Gray, J. C. Green, N. Hazari, J. A. Labinger, J. R. Winkler, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1801–1810.
 - [3] a) D. C. Powers, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14092–14103; b) siehe Lit. [8a].
 - [4] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757–10816.
 - [5] R. Vilar, D. M. P. Mingos, C. J. Cardin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4313–4314.
 - [6] a) M. W. Hooper, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2861–2873; b) P. Ryberg, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 540–543; c) T. J. Colacot, *Platinum Met. Rev.* **2009**, *53*, 183–188.
 - [7] D. Agrawal, D. Schroder, C. M. Frech, *Organometallics* **2011**, *30*, 3579–3587.
 - [8] C. L. McMullin, J. Jover, J. N. Harvey, N. Fey, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10833–10836.
 - [9] a) F. Proutiere, M. Aufiero, F. Schoenebeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 606–612; b) M. Aufiero, F. Proutiere, F. Schoenebeck, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7338–7342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7226–7230.
 - [10] E. H. P. Tan, G. C. Lloyd-Jones, J. N. Harvey, A. J. J. Lennox, B. M. Mills, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9776–9780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9602–9606.
 - [11] a) D. P. Hruszkewycz, J. Wu, N. Hazari, C. D. Incarvito, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3280–3283; b) D. P. Hruszkewycz, J. Wu, J. C. Green, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 470–485; c) eine ähnliche DFT-Untersuchung: M. Wang, T. Fan, Z. Lin, *Polyhedron* **2012**, *32*, 35–40.
 - [12] Ein Highlight über ein- und zweikernige Goldkatalysatoren mit Bezug zum Thema: A. Gómez-Suárez, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8278–8281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8156–8159.