

# Liganden, die während der Katalyse Elektronen speichern und freisetzen\*\*

Wojciech I. Dzik, Jarl Ivar van der Vlugt, Joost N. H. Reek und Bas de Bruin\*

Cobalt · Homogene Katalyse · Kreuzkupplungen · Ligandenkooperativität · N,O-Liganden

Professor Karl Wieghardt gewidmet

**Z**ahlreiche (metallorganische) Übergangsmetall-katalysierte Transformationen verlaufen über Elementarschritte, in denen formal zwei Elektronen vom oder auf das Metallzentrum übertragen werden (d.h. oxidative Addition bzw. reduktive Eliminierung). Solche Zweielektronenprozesse sind weitverbreitet in der Koordinationssphäre edler Übergangsmetalle (Pd, Rh, Pt usw.), was deren beherrschende Rolle in der homogenen Katalyse erklärt. Bei den meisten der kostengünstigeren Übergangsmetalle der ersten Reihe findet man dagegen Einelektronenumwandlungen, die bei der Vermittlung von Radikalreaktionen wertvoll sein können, aber zugleich die Anwendbarkeit solcher Metalle bei Reaktionen einschränken, die oxidative Zweielektronenadditionsschritte oder reduktive Zweielektroneneliminierungsschritte erfordern. Zwar würdigt der Nobelpreis für Chemie 2010 den katalytischen Nutzen der edlen Übergangsmetalle (Pd bei der C-C-Kupplung), neue Entwicklungen zeigen jedoch, dass als Elektronenreservoir fungierende Liganden große Möglichkeiten bieten, die metallorganische Katalyse auf die Übergangsmetallen der ersten Reihe auszuweiten.

Eine Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums während einer Reaktion bringt üblicherweise eine Änderung der Zahl von Metall-d-Elektronen mit sich. Bei Komplexen, die redoxaktive Liganden tragen, verändert ein Wechsel der formalen Oxidationsstufe dagegen nicht immer die wahre d-Elektronenkonfiguration des Übergangsmetalls. Der tatsächliche Redoxvorgang könnte durchaus an einem Ligandenzentrum statt am Metall eintreten, sodass die Metall-d-Elektronenanzahl unverändert bleibt. Der Begriff „redox non-innocent ligand“ (svw. redoxaktiver Ligand) wird im Allgemeinen verwendet, um das Vorliegen solcher nicht eindeutigen Oxidationsstufen zu betonen.<sup>[1]</sup> Redoxaktivität von Liganden wurde lange Zeit als spektroskopische Kurio-

sität angesehen, jedoch erwies sich dieses Konzept in den letzten Jahren als wesentlich für das Verständnis der Reaktivität (von synthetischen Modellen) verschiedener Metalloenzyme<sup>[2]</sup> sowie vieler synthetischer metallorganischer offenschaliger Verbindungen.<sup>[3]</sup> Die Erzeugung von Ligandenradikalen kann zu einer interessanten, ligandenzentrierten Reaktivität führen, wobei den Synthesechemikern der Mechanismus der Glucose-Oxidase als anschauliches Vorbild dient.<sup>[4]</sup> Besonders auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie bieten redoxaktive Liganden reichhaltige Möglichkeiten für schnelle und/oder neue Transformationen.

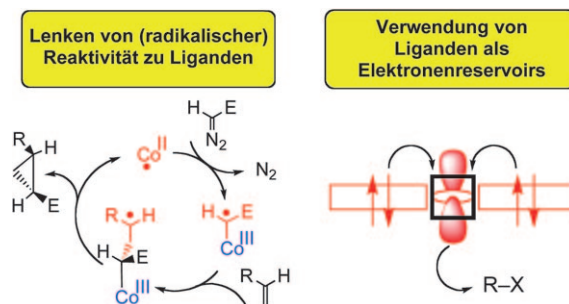
Noch immer herrschen hier zwar stöchiometrische Reaktionen vor, allerdings wird langsam, aber sicher auch der Bereich der Katalyse erschlossen, womit redoxaktive Liganden zu einem nützlichen präparativen Hilfsmittel werden dürften, mit dem sich Reaktivitäten verbessern und Selektivitäten lenken lassen.<sup>[5]</sup> Das Gebiet entwickelt sich gegenwärtig entlang zweier Forschungswege:

- 1) Einsatz redoxaktiver Liganden, um reaktive Ligandenradikale zu erzeugen und damit eine ligandenzentrierte (radikalische) Reaktivität in die Katalyse einzuführen (Abbildung 1, links);<sup>[6]</sup>
- 2) Verwendung unreaktiver redoxaktiver Liganden als Elektronenreservoir (Prinzip des „Elektronenborgens“, um die Zweielektronenreaktivität (Edelmetallcharakter) bei Metallen zu fördern, die eine Tendenz zur Reaktion über Einelektronenwege zeigen (Abbildung 1, rechts)).<sup>[7,8]</sup>

Chirik und Mitarbeiter schlugen kürzlich vor, die Elektronenspeicherkapazität des redoxaktiven Pyridin-2,6-diimin-(PDI)-Liganden<sup>[9]</sup> für selektive C-C-Kupplungsschritte bei

[\*] W. I. Dzik, Dr. J. I. van der Vlugt, Prof. Dr. J. N. H. Reek, Dr. B. de Bruin  
Supramolecular & Homogeneous Catalysis Group  
van't Hoff Institute for Molecular Sciences  
University of Amsterdam  
Science Park 904, 1098 XH Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-525-5604  
E-Mail: b.debruin@uva.nl

[\*\*] Wir danken der University of Amsterdam (UvA), der Netherlands Organisation for Scientific Research – Chemical Sciences (NWO-CW) und dem Europäischen Forschungsrat (ERC) für finanzielle Unterstützung.



**Abbildung 1.** Komplementäre Ansätze zur Verwendung redoxaktiver Liganden für die Steuerung katalytischer Reaktionen.

katalytischen [2+2]-Cycloisomerisierungen von  $\alpha,\omega$ -Dienen mit Eisen einzusetzen.<sup>[7]</sup> Es wird angenommen, dass die oxidativen Additions- und reduktiven Eliminierungsreaktionen, die mit den C-C-Kupplungen einhergehen, eher mit einer Oxidation und Reduktion des Liganden als des Metallzentrums verbunden sind (das während des gesamten Katalysezyklus als  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vorliegt). Damit verleiht der redoxaktive PDI-Ligand dem Eisenzentrum etwas edlen Charakter. Diesem schließlichen Konzept zufolge sollte es durchaus möglich sein, Edelmetalle, die gegenwärtig für verschiedene metallorganische Katalysereaktionen eingesetzt werden, durch kostengünstigere und häufigere Übergangsmetalle der ersten Reihe (eventuell sogar durch Hauptgruppenmetalle) zu ersetzen. In dieser Hinsicht ist auch die Arbeit von Abu-Omar et al.<sup>[8a]</sup> und Heyduk et al.<sup>[8b,c]</sup> beachtenswert, die zeigen konnten, dass die oxidative Addition von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{O}_2$  an  $\text{d}^0\text{-Zr}^{\text{IV}}$  wegen der Gegenwart von Reduktionsäquivalenten möglich ist, die auf den redoxaktiven Liganden gespeichert sind. Allerdings lässt sich bei diesen stark oxidierenden Reagentien eine Außensphären-Ligandenoxidation (gefolgt von einer Halogenid- oder (Superoxid/Peroxid-Koordination an das Metallzentrum) niemals völlig ausschließen. Diese Beispiele belegen (ungeachtet ihres Reizes) daher nicht zweifelsfrei die Vorstellung, nach der redoxaktive Liganden die erforderlichen Elektronen bereitstellen können, um selektive, metallzentrierte, oxidative Zweielektronenadditionen zu ermöglichen. Von entscheidender Bedeutung ist dieses Konzept dagegen für viele der nützlichen Transformationen, die durch teure, edle Übergangsmetalle katalysiert werden (und typischerweise Metall-C- und C-C-Kupplung einschließen).

Ein Durchbruch auf diesem Gebiet gelang kürzlich Soper und Mitarbeitern,<sup>[10a]</sup> die ein elegantes Beispiel für eine Metall-C-Kupplung durch metallzentrierte oxidative Additionen lieferten, bei der wegen des Elektronentransfers von redoxaktiven Liganden zum Metallzentrum keine Veränderung der Metall-d-Elektronenkonfiguration eintritt. Das eingesetzte System ist ein ungewöhnlicher, paramagnetischer, quadratisch-planarer  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ap}^{2-})_2]^-$ , der zwei redoxaktive Amidophenolatliganden ( $\text{ap}^{2-}$ ) enthält. Diese Liganden sind leicht über einen Einelektronenprozess oxidierbar und bilden dabei stabile Iminosemichinon-Radikalliganden ( $\text{isq}^-$ ); sie verhalten sich demnach als robuste, nichtreaktive, redoxaktive Liganden (Abbildung 2).

Das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -System nimmt eine ungewöhnliche intermediäre  $\text{d}_{xy}^2\text{d}_{z^2}^1\text{d}_{xy}^1\text{d}_{yz}^1$ -Spin-Elektronenkonfiguration ( $S=1$ ) an,<sup>[10b]</sup> in der das doppelt besetzte  $\text{d}_{z^2}$ -Orbital das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Komplexes sein sollte, was den nucleophilen Charakter des Metallzentrums erklärt (Abbildung 3). Die Reaktion des anionischen Komplexes mit

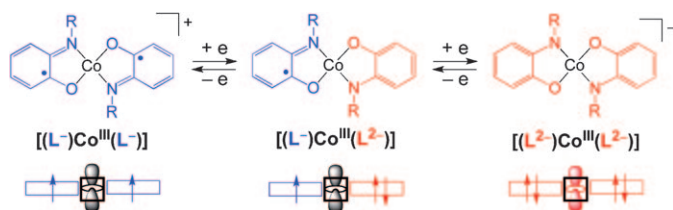


Abbildung 2. Redoxaktive  $\text{ap}^{2-}/\text{isq}^-$ -Liganden.

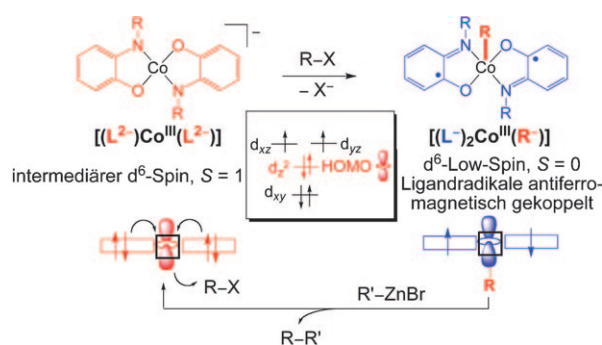


Abbildung 3. Ligandenzentrierte Redoxprozesse bei oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung ohne eine Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums.

elektrophilen Alkylhalogeniden  $\text{RX}$  führt zur Bildung von Co-C-Bindungen durch oxidative Addition, welche die charakteristischen Merkmale von  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen aufweist (d. h. Reaktivitätsreihenfolge  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  sowie ein starker Einfluss sterischer Faktoren in R). Die beobachtete nucleophile Reaktivität ist untypisch für  $\text{d}^6\text{-Co}^{\text{III}}$ -Ionen, da sie normalerweise niedervalenten Low-Spin- $\text{d}^8\text{-M}^{\text{I}}$ -Spezies ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) vorbehalten ist.

Die oxidative Addition am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum würde formal zu einer  $\text{Co}^{\text{V}}$ -Spezies führen, allerdings verläuft der Prozess ohne eine Änderung der effektiven Oxidationsstufe des Metallzentrums. Die zur Bildung der Co-C-Bindung erforderlichen zwei Elektronen stammen von den beiden redoxaktiven  $\text{ap}^{2-}$ -Liganden, die jeweils um ein Elektron oxidiert werden und einen neutralen diamagnetischen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit zwei antiferromagnetisch gekoppelten  $\text{isq}^-$ -Ligandradikalen bilden (Abbildung 3). Die mögliche Funktion des mit der Bildung des diamagnetischen Produkts verbundenen Umlapens des Spins ist unklar, sodass eine Behandlung dieser Frage in einer weiteren (computergestützten) Untersuchung interessant wäre, die darüber hinaus für ein besseres Verständnis der ungewöhnlichen elektronischen Struktur der  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R}^-)(\text{isq}^-)_2]$ -Spezies sorgen sollte. Der anionische Startkomplex und einige der neutralen oxidativen Additionsprodukte ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{Et}$ ) wurden durch Röntgenbeugung charakterisiert. Die Veränderungen der Bindungslänge innerhalb des Ligandengerüsts bestätigen eindeutig, dass die eigentlichen Redoxprozesse an den Liganden stattfinden, und sind deshalb ein sicherer Beleg für die Beteiligung redoxaktiver Liganden als Elektronenreservoirs bei Zweielektronenreaktionen mit kostengünstigen, leicht verfügbaren Übergangsmetallen. Noch bemerkenswerter ist, dass das gleiche System C-C-bindungsbildende, reduktive Eliminierungen ermöglicht, erneut ohne eine Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums. Die Umsetzung der  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R}^-)(\text{isq}^-)_2]$ -Spezies mit Organozinkreagentien führt zur reduktiven C-C-Kupplung unter Regeneration des anionischen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ap}^{2-})_2]^-$ -Komplexes. Zusammen umfassen diese Reaktionen einen definierten stöchiometrischen Zyklus für  $\text{Co}^{\text{III}}$ -vermittelte Negishi-Kreuzkupplungen. Der genaue Mechanismus des reduktiven Eliminierungsschrittes ist gegenwärtig noch unklar. Ligandenzentrierte Redoxprozesse in C-C-bindungsbildenden reduktiven Eliminierungen ohne

Änderung der Metalloxidationsstufe wurden auch von Haneline und Heyduk vorgeschlagen.<sup>[8d]</sup>

Die bemerkenswerten Befunde von Soper und Mitarbeitern sind ein deutlicher Fortschritt für die Entwicklung kostengünstiger Katalysatoren, die auf gut verfügbaren Übergangsmetallen der ersten Reihe basieren. Die Eleganz dieser Methode beruht auf dem Einsatz redoxaktiver Liganden, um einige der Einschränkungen der Übergangsmetalle der ersten Reihe zu umgehen. Eine Optimierung der stöchiometrischen Reaktionsbedingungen könnte bald zu echten katalytischen Eintopfkreuzkupplungen mit Cobalt führen. Ob sich dieses neuartige Konzept als allgemeingültig in der metallorganischen Katalyse herausstellt, muss sich in nächster Zukunft erweisen.

Eingegangen am 28. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 4. März 2011

- 
- [1] Ein anschauliches Beispiel ist die hochvalente Oxoeisenspezies im Cytochrom P450, die formal eine  $\text{Fe}^{\text{V}}$ -, tatsächlich aber die  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ligand-Radikalspezies  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{por}^{\cdot-})]$  ( $\text{por}$  = Protoporphyrinato-IX) ist: B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980.
- [2] J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705–762.

- [3] B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, A. J. J. Koekkoek, H. Grützmacher, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 247–354.
- [4] a) Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 537–540; b) J. Müller, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildebrandt, L. Ould-Moussa, T. Glaser, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 616–619; c) J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347–2363.
- [5] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.
- [6] W. I. Dzik, X. Xu, X. P. Zhang, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10891–10902.
- [7] a) M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340–13341; b) K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8772–8774.
- [8] a) C. Stanciu, M. E. Jones, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12400–12401; b) K. J. Blackmore, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5559–5561; c) N. A. Ketterer, H. Fan, K. J. Blackmore, X. Yang, J. W. Ziller, M.-U. Baik, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4364–4374; d) M. R. Haneline, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8410–8411.
- [9] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936–2947.
- [10] a) A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358–14360; b) A. L. Smith, L. A. Clapp, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *Polyhedron* **2010**, *29*, 164–169.