

## Distickstoff-Aktivierung

# Kooperative Distickstoff-Aktivierung durch mehrere Metallzentren

Sandro Gambarotta\* und Jennifer Scott

### Stichwörter:

Distickstoff-Aktivierung · Lanthanoide · Nitride · Stickstoff-Fixierung · Übergangsmetalle

In den letzten Jahren gab es eine beeindruckende Zahl an Durchbrüchen im Bereich der Distickstoff-Aktivierung. Das belegt das große Interesse, das immer noch durch dieses Molekül als Ziel von Aktivierungsstudien geweckt wird. Obwohl die Entdeckung der Distickstoff-Fixierung bald 40 Jahre zurückliegt, muss ein umfassendes Verständnis der Faktoren, die über Fixierung oder Aktivierung entscheiden, erst noch erreicht werden. Trotzdem wurden in letzter Zeit wesentliche Fortschritte gemacht. Dieser Beitrag soll neueste Forschungsergebnisse beleuchten und dabei helfen, die Notwendigkeit eines Angriffs mehrerer Metallzentren an Distickstoff als Grundvoraussetzung für dessen weitere Spaltung und Funktionalisierung einzuschätzen.

### 1. Einleitung

Nach fast 40 Jahren Forschung über die Distickstoff-Aktivierung reißt das Interesse daran immer noch nicht ab. Ein Grund dafür ist vermutlich der gravierende Unterschied zwischen den Reaktionsbedingungen für die industrielle Umwandlung von Distickstoff in Ammoniak und die analoge Reaktion in der Natur: dort die harschen Bedingungen des ursprünglichen Haber-Prozesses und seiner nachfolgenden Verbesserungen<sup>[1]</sup>, hier die äußerst milden Bedingungen der Nitrogenase-katalysierten Reaktion, bei der zudem kein gasförmiger Wasserstoff benötigt wird.<sup>[2]</sup> Dieser drastische Unterschied ist zusammen mit dem unvollständigen Wissen über die Distickstoff-Chemie eine intellektuelle Herausforderung und ein starker Ansporn, die Faktoren zu verstehen, die eine Wechselwirkung zwischen einem Metallkomplex und diesem äußerst stabilen Molekül ermöglichen. Außerdem ist die unter milden Bedingungen stattfindende katalytische Reduktion durch Nitrogenase die erste Stufe in einer Kette von Umwandlungen, die zur Einlagerung von Stickstoffatomen in biologische Systeme führt. Dies veranlasst Forschun-

gen zur Verwendung von Distickstoff als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Grundchemikalien (z. B. von Düngemitteln).<sup>[3]</sup>

Die hohe Stabilität von N<sub>2</sub> (Dissoziationsenergie: 945 kJ mol<sup>-1</sup>) und eine HOMO-LUMO-Barriere von ungefähr 23 eV (was zu einer hohen Aktivierungsenergie für jeden beliebigen

Prozess führt, an dem dieses Molekül beteiligt ist) bringen zwei Herausforderungen mit sich: 1) die Kontrolle der Schritte, die zur Koordination und zu den Basistransformationen (Spaltung, Protonierung, N-Transfer) führen, und 2) die Suche nach Prozessen zum Einbau von Stickstoff in organische Moleküle. Mehr Informationen in diese beiden Richtungen und eine verlässliche Aussage über die Faktoren, die nicht nur die Wechselwirkung der Metallzentren mit Distickstoff beschleunigen, sondern auch das Ausmaß der Aktivierung bestimmen, sind wesentliche Voraussetzungen für die rationale Suche nach katalytischen Umwandlungen mit Distickstoff als Ausgangsmaterial.

Dieses Szenario liefert den Schlüssel zum Verständnis der Richtungen, in die momentan weltweit über dieses stabile Molekül geforscht wird. Als eine Hilfestellung sollen hier die jüngsten Veröffentlichungen und künftige Herausforderungen zusammengefasst werden (eine Datenbankrecherche ergab etwa 450 Zitate zur Distickstoff-Fixierung für den Zeitraum von 1999 bis 2003). Da frühere Veröffentlichungen in kürzlich erschienenen Übersichten bereits ausführlich behandelt worden sind,<sup>[4]</sup> soll hier eine kritische Beurteilung der jüngsten Entdeckungen gegeben werden. Es gibt drei Hauptklassifikationen der aktuellen Entwicklungen auf diesem Gebiet:

1. Distickstoff-Koordination
2. Distickstoff-Spaltung und Basistransformationen unter Beteiligung von Nitriden und verwandten Einheiten
3. Der Einbau von Distickstoff in organische Substrate

[\*] Prof. S. Gambarotta, J. Scott  
Department of Chemistry  
University of Ottawa  
Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)  
Fax: (+1) 613-562-5170  
E-mail: sgambaro@science.uottawa.ca

35 Jahre nach der Entdeckung der ersten Komplexe mit N<sub>2</sub> ist die Koordination dieses Moleküls an eines oder mehrere Metallzentren etabliert. Die Koordination an nur ein Metallzentrum kann labil, aber auch äußerst stabil sein, ohne zwangsläufig auf eine erhebliche Reduktion des Liganden hinzu deuten. Heute sind stabile einkernige Wolframkomplexe die vielseitigsten Ausgangsmaterialien für einen stufenweisen Einbau von N<sub>2</sub> in organische Verbindungen.<sup>[3]</sup> Doch die Koordination an mehrere gleiche oder unterschiedliche Metallzentren bietet eine alternative Strategie für die Reduktion, die Spaltung und vielfältige Transformationen von Distickstoff. Dies könnte den Weg zu seinem künftigen Nutzen in katalytischen Prozessen weisen.

Im Mittelpunkt dieses Kurzaufsatzen wird die Aktivierung von Distickstoff durch mehrere Metallzentren für 1) die Koordination und 2) die Spaltung mit anschließenden Basistransformationen stehen.

## 2. Distickstoff-Koordination

Lange Zeit wurde die Art, wie Distickstoff zwei Übergangsmetallzentren verbindet ( $\sigma$  oder  $\pi$ ), als Kriterium dafür gesehen, ob eine weitere Aktivierung und Reduktion stattfinden wird. Insbesondere der Side-on-Modus, der vor 1999 auf ganz wenige Komplexe beschränkt war,<sup>[5]</sup> wurde als erster Schritt bei der Reduktion und der weiteren Aktivierung angesehen, da vermutet wurde, dass er mit einem erheblichen Elektronentransfer vom Metall zum Distickstoff einhergeht. Diese Annahme wurde durch die Vier-Elektronen-Reduktion gestützt, die aus den Kristallstrukturdaten der beiden Komplexe **1**<sup>[5c]</sup> und **2**<sup>[5e]</sup> (Abbildung 1) abgeleitet wurde, in denen die N-N-Abstände der side-on gebundenen N<sub>2</sub>-Einheiten lang sind (1.548(7) bzw. 1.525(4) Å). Die außergewöhnliche Reaktivität des Zr-Komplexes **3** mit H<sub>2</sub> und RSiH<sub>3</sub> (Schema 1)<sup>[6,7]</sup> stützte diese Annahme. In [(Cp<sub>2</sub>\*Sm)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] (Cp<sup>\*</sup> =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) jedoch,<sup>[5b]</sup> in dem N<sub>2</sub> ebenfalls side-on gebunden ist, ist der N-N-Abstand erstaunlich kurz (1.088(12) Å) und nahezu identisch mit dem in freiem Stickstoff. Dies deutet darauf hin, dass trotz der Side-on-Koordination die Dreifachbindung als Folge einer nur schwachen Bindung an die Metallzentren nahezu unverändert geblieben ist.

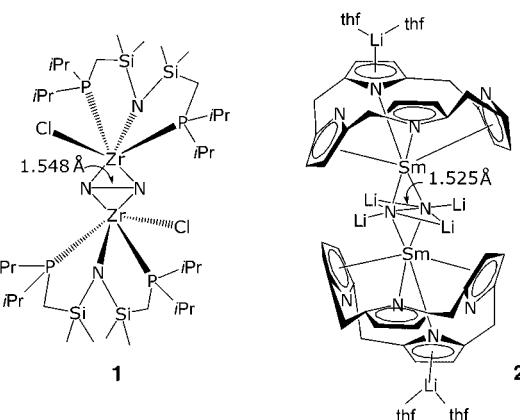
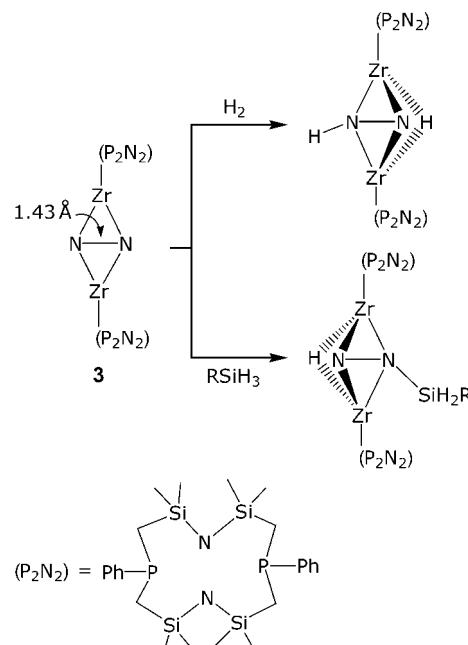


Abbildung 1. In den Komplexen **1** und **2** wurde eine Vier-Elektronen-Reduktion von Distickstoff nachgewiesen (die Ethylsubstituenten in **2** wurden zur besseren Übersicht weggelassen).

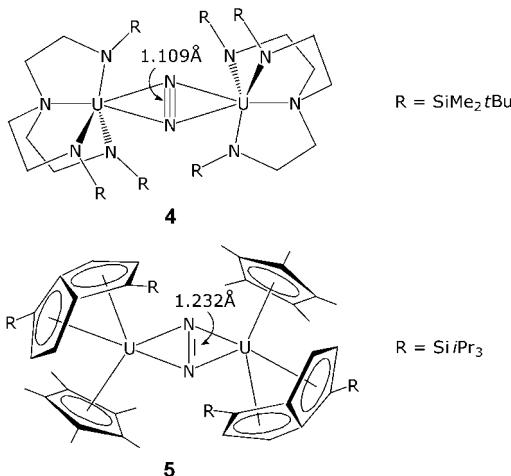


Schemma 1. Distickstoff in partiellen Hydrierungs- und Hydrosilylierungsreaktionen. R = Bu.



Sandro Gambarotta promovierte 1975 an der Universität von Pisa, Italien, und war als Postdoc bei Prof. H. Alper (Ottawa, 1980) und Prof. C. Floriani (Columbia University, 1985–1986). Auf eine Dozentenstelle an der Universität von Groningen, Niederlande (1986–1989), folgte der Ruf an die University of Ottawa, zunächst als Associate und anschließend als Full Professor. Sein Forschungsschwerpunkt ist die Synthese und Reaktivität von hochreaktiven Übergangsmetall-, Actinoid- und Lanthanoidkomplexen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, vor allem zur Aktivierung von Molekülen.

1998 wurde diese „anomale“ Bindungsweise auch in einem Distickstoffkomplex von dreiwertigem Uran nachgewiesen.<sup>[8]</sup> Hier reagiert der U<sup>III</sup>-Komplex, der einen vierzähligen und dreifach anionischen Amidliganden trägt, reversibel mit N<sub>2</sub> zum Side-on-Komplex **4**, in dem die N<sub>2</sub>-Einheit ebenfalls eine nahezu unveränderte N-N-Dreifachbindung aufweist (1.109(7) Å, Abbildung 2). Eine mögliche Erklärung für dieses ungewöhnliche Phänomen lieferte die Berechnung einer Modellverbindung, nach der die U-N<sub>2</sub>-U-Einheit durch eine schwache U→N<sub>2</sub>- $\pi$ -Donorbindung ohne signifikante N<sub>2</sub>→U- $\sigma$ -Bindung stabilisiert wird.<sup>[9]</sup> Der Raumanspruch des verwendeten Liganden spielt ebenfalls eine Rolle, denn er hindert die zwei Metallzentren daran, sich auf die für eine Orbitalüberlappung optimale Entfernung zu nähern. Mit dem gleichen Metall im gleichen dreiwertigen



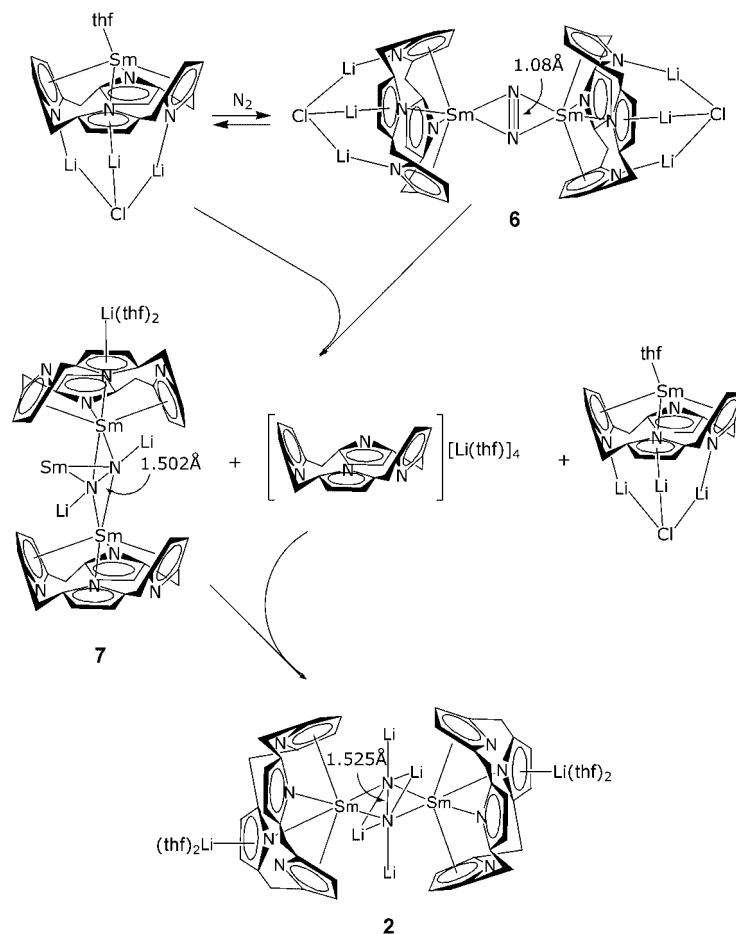
**Abbildung 2.** Reversible Fixierung und partielle Reduktion von  $N_2$  durch niedervalente Urankomplexe.

Zustand, aber mit einem Ligandsystem, das sich wirkungsvoll an  $\pi$ -Wechselwirkungen beteiligen kann ( $Cp^*$  und das Pentalen-Dianion), resultierte ebenfalls eine reversible Distickstoff-Fixierung, obwohl die  $N_2$ -Einheit wahrscheinlich eine Zwei-Elektronen-Reduktion eingegangen war, wie die „normale“ N-N-Bindungsänge von 1.232(10) Å im Komplex 5 nahelegt (Abbildung 2).<sup>[10]</sup>

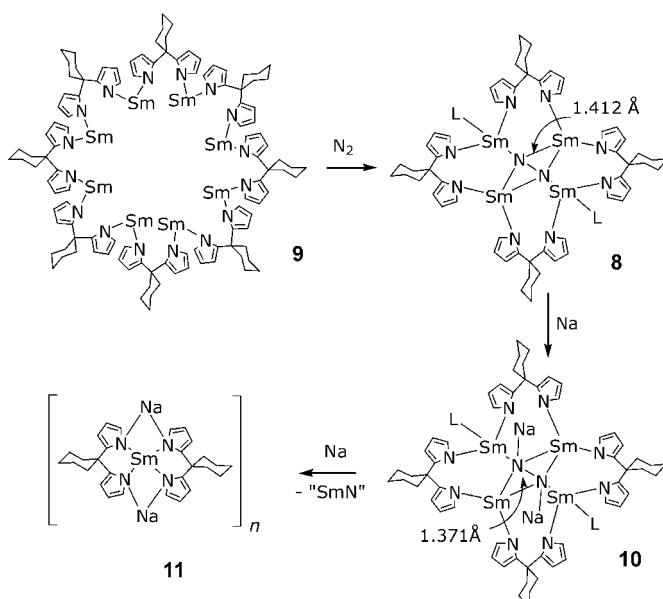
Das unterschiedliche Verhalten der beiden Uran(III)-Komplexe ist nicht besonders erstaunlich, wenn man die völlig verschiedene Bindungsweise der beiden Ligandsysteme bedenkt (hauptsächlich  $\sigma$  bzw.  $\pi$ ). Bei den beiden Sm-Komplexen  $[(Cp^*Sm)_2N_2]^{[5b]}$  und  $2^{[5c]}$  ist der Unterschied überraschender, da beide Komplexe vom Typ gebogenes Metallocen sind und eine beträchtliche sterische Belastung aufweisen. Darüber hinaus kann zweiwertiges Samarium nur als Ein-Elektronen-Reduktionsmittel agieren, sodass die beobachtete Vier-Elektronen-Reduktion der zwischen zwei Sm-Zentren gebundenen  $N_2$ -Einheit mit einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus erklärt werden muss, an dem vier Metallzentren beteiligt sind. Die anschließende Isolierung und Charakterisierung des Zwischenprodukts 6 dieser Reaktion (Schema 2), das eine labile, side-on gebundene  $N_2$ -Einheit mit einer unveränderten N-N-Dreifachbindung (1.08(3) Å) enthält,<sup>[11]</sup> spricht für eine nur schwache Wechselwirkung von zwei zweiwertigen Sm-Zentren mit Distickstoff und dafür, dass in der ersten Stufe der Reduktion Distickstoff wie gewöhnlich side-on bindet (Schema 2). Der Angriff beider Sm<sup>II</sup>-Komplexe auf die schwach gebundene  $N_2$ -Einheit stellt die für die irreversible Reduktion der N-N-Dreifachbindung zur Einfachbindung (1.502(5) Å) notwendigen vier Elektronen zur Verfügung. Wie in Schema 2 zusammengefasst, ist diese Reaktion ziemlich kompliziert und geht mit dem Verlust eines Liganden von einem der Sm-Zentren einher,

der zur Bildung des dreikernigen Komplexes 7 führt, in dem drei Sm-Zentren side-on um eine formale  $N_2^{4-}$ -Einheit angeordnet sind. Schließlich liefert eine Transmetallierung mit dem Tetralithiumsalz des Liganden, das als Begleitprodukt bei der Bildung der dreikernigen Verbindung entsteht, den zweikernigen Komplex 2.

Dass sich auch vier Metallzentren um eine  $N_2$ -Einheit versammeln können, wurde durch „Halbierung“ des Calix[4]-tetrapyrrolid-Tetraanions (Verwendung von Dipyrrrolid-Dianionen) gezeigt. Auf diese Art wurden vierkernige Cluster mit dreiwertigen Sm-Zentren (8) zugänglich, in denen die durch vier Elektronen reduzierte  $N_2$ -Einheit (N-N = 1.412(17) Å) sowohl side-on als auch end-on gebunden sowie coplanar mit den vier Metallzentren ist (Schema 3).<sup>[12]</sup> Dieses Ergebnis wirft jedoch eine weitere knifflige Frage auf: Wenn das Potential der Sm<sup>II</sup>-Zentren, unterstützt durch die Pyrrolid-Anionen, tatsächlich für die Reduktion einer N-N-Dreifachbindung ausreicht, warum kann dann die weit weniger Energie erfordernde Spaltung der verbliebenen N-N-Einfachbindung nicht erreicht werden? Außerdem sind die Sm<sup>II</sup>-Vorstufen der Distickstoff-Fixierung große octamere (9) oder hexamere, flache, cyclische Cluster,<sup>[13]</sup> die leicht zwei Nitrid-Ionen einlagern könnten, indem die cyclische, reguläre Struktur einfach zu einem ellipsoidalen, gemischtvalenten



**Schema 2.** Bildung des Komplexes 2 durch Vier-Elektronen-Reduktion über den labilen Komplex 6 (die Ethylsubstituenten wurden zur besseren Übersicht weggelassen).



**Schema 3.** Vier-Elektronen-Reduktion durch kooperativen Angriff von vier Ein-Elektronen-Reduktionsmitteln. L = thf.

Komplex deformiert wird. Diese Möglichkeit wird indirekt durch die Strukturen von gemischtvalenten Yb- und Sm-Komplexen der gleichen Ligandsysteme gestützt, die Halogenid- oder Oxoliganden in einer deformierten cyclischen Struktur aufweisen.<sup>[14]</sup> Um diese Frage anzugehen, wurde der vierkernige Cluster **8**, der die formal tetraanionische Hydrazido-Einheit enthält, weiter durch Alkalimetalle reduziert.<sup>[15]</sup> Im ersten Schritt wurden zwei Na-Kationen an die beiden Atome der N<sub>2</sub>-Einheit addiert, wobei die restliche Struktur weitgehend unverändert blieb (**10**, Schema 3).<sup>[16]</sup> Also wurde die N-N-Bindung nicht gespalten – im Gegenteil, sie wurde sogar leicht verkürzt (1.371(19) Å), was darauf hindeutet, dass zwei der vier dreiwertigen Metallzentren und nicht die N-N-Einfachbindung die Elektronen erhalten haben. Weitere Zugabe von Reduktionsmittel lieferte den anionischen at-Komplex **11**, der zweiseitiges Samarium und keinen N<sub>2</sub>-Liganden enthält. Diese Umwandlung impliziert die Eliminierung einer formalen SmN-Einheit.

Bis heute scheint die Vier-Elektronen-Reduktion von Distickstoff über einen kooperativen Angriff von vier Metallzentren das Vorrecht von zweiseitigen Sm-Zentren zu sein. Es ist erwähnenswert, dass bei der Reduktion von Pr<sup>III</sup>- und Nd<sup>III</sup>-Komplexen mit dem gleichen Calix[4]tetrapyrrol-Ligandsystem, das mit zweiseitigem Sm die labile Koordination und Vier-Elektronen-Reduktion von Distickstoff ergab (siehe Komplexe **2**, **6** und **7**), mit Alkalimetall in einer Stickstoffatmosphäre die eher zu erwartende Zwei-Elektronen-Reduktion der side-on gebundenen N<sub>2</sub>-Einheit (N-N = 1.254(7) Å) beobachtet wurde.<sup>[5f]</sup> Auf den ersten Blick scheint dies ein Widerspruch zu der viel stärkeren Reduktionskraft von zweiseitigem Pr und Nd gegenüber zweiseitigem Sm (–2.75 bzw. –2.95 V gegenüber –1.56 V) zu sein. Stärkere Reduktionskraft jedoch destabilisiert auch die Komplexe der zweiseitigen Metalle und verringert so ihre Lebensdauer zugunsten der oxidativen Disproportionierung und des An-

griffs auf den Liganden oder das Lösungsmittel.<sup>[17]</sup> Betont sei, dass authentische N<sub>2</sub>-freie Sm<sup>II</sup>-Komplexe isoliert und charakterisiert werden können, solange eine N<sub>2</sub>-Exposition verhindert wird.<sup>[18]</sup>

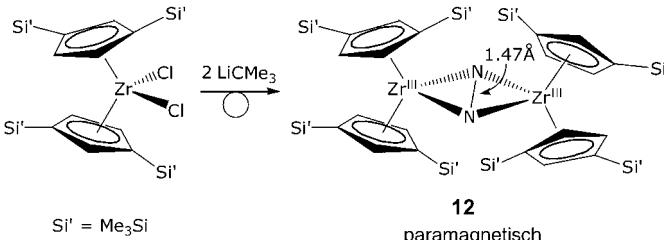
Angesichts des unterschiedlichen Verhaltens von zweiseitigem Samarium und den stärker reduzierenden Lanthanoide (Nd und Pr) scheint die Folgerung legitim, dass nur das zweiseitige Samarium zweikernige labile Distickstoff-Verbindungen bildet. Der in ihnen schwach aktivierte Distickstoff kann jedoch durch weitere Sm-Zentren angegriffen werden, und die kooperative Wechselwirkung der vier Metallzentren ermöglicht schließlich die Vier-Elektronen-Reduktion. Bis heute wurde noch nie eine Zwei-Elektronen-Reduktion von Distickstoff bei Sm<sup>II</sup>-Komplexen beobachtet. Damit hat man die fast paradoxe Situation, dass das Metall mit dem schwächeren Reduktionspotential (Sm) Distickstoff stärker reduziert.

In den letzten Jahren hat die Chemie zweiseitiger Lanthanoide mit der erfolgreichen Synthese von Nd<sup>II</sup>-, Dy<sup>II</sup>-, Pr<sup>II</sup>- und Tm<sup>II</sup>-Iodiden eine spektakuläre Expansion erlebt.<sup>[19]</sup> Diese Entdeckungen haben den Zugang zu ganz neuartigen Distickstoffkomplexen ermöglicht.<sup>[20]</sup> Es überrascht nicht, dass das Leitmotiv dieser leistungsstarken Reduktionsmittel die Distickstoff-Fixierung/Reduktion wurde. Die Versuche, Tm<sup>II</sup>-, Dy<sup>II</sup>-, Pr<sup>II</sup>- und Nd<sup>II</sup>-Cp-Komplexe,<sup>[20a,b]</sup> -Amide und sogar -Aryloxide<sup>[20c]</sup> mit einem Distickstoffliganden herzustellen (bei Sm-Amiden und -Aryloxiden gelingt das nicht), lieferten Side-on-Distickstoffkomplexe, bei denen die N<sub>2</sub>-Einheit durch zwei Elektronen reduziert war (mit N-N-Bindungslängen von 1.236 bis 1.259 Å). Unter dem Aspekt, dass die stärkeren Reduktionsmittel eine Zwei-Elektronen-Reduktion bewirken, die schwächeren dagegen sowohl labile Komplexe ergeben als auch eine kooperative Reduktion durch mehrere Metallzentren ermöglichen, ist es verführerisch zu spekulieren, dass die Suche nach einem Metall, das als Katalysator fungieren kann, auf solche mit minimalem Reduktionspotential konzentriert werden muss, um die Bildung labiler Komplexe zu garantieren, die leicht durch andere Reagenzien angegriffen werden könnten.

Aus dem bisher Präsentierten lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ableiten, dass der Bindungstyp von Distickstoff (side-on oder end-on) nicht notwendigerweise in Beziehung zum Ausmaß der Reduktion und Aktivierung steht. Zum Beispiel gibt es Side-on-Komplexe von Samarium mit sehr langen und mit sehr kurzen N-N-Bindungen, und eine Zwei-Elektronen-Reduktion sowie ähnliche N-N-Bindungslängen traten in Side-on-Nd-N<sub>2</sub>-Komplexen trotz ganz unterschiedlicher Ligandsysteme (Calix[4]tetrapyrrol<sup>[5f]</sup> und Aryloxid<sup>[20]</sup>) auf. Es sei auch daran erinnert, dass mechanistische Studien über die spektakuläre Spaltung von Distickstoff durch den Komplex  $\{Ar(iBuN)\}Mo$  (Ar = 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, ein Meilenstein in der Distickstoff-Chemie) eindeutig gezeigt haben, dass sie über einen klassisch verbrückten End-on-Komplex und nicht über eine Side-on-Spezies verläuft.<sup>[21]</sup>

Des Weiteren steht die historische Entdeckung von Bercaw und Mitarbeitern über die reversible Distickstoff-Koordination durch [Cp<sub>2</sub>\*Zr]<sup>[22]</sup> bei der die labile Fixierung der end-on verbrückenden N<sub>2</sub>-Einheit mit einer annähernden

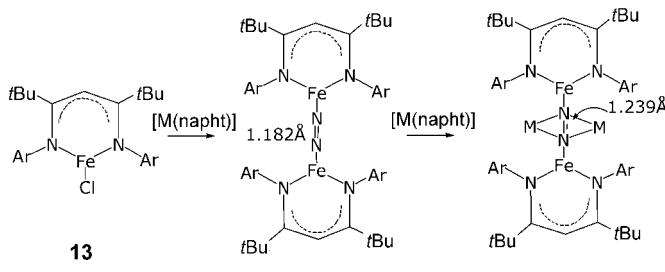
Zwei-Elektronen-Reduktion (wie sie die N-N-Bindungslänge von 1.182 Å nahelegt) in Einklang ist, in drastischem Gegensatz zu den jüngsten Beobachtungen mit einem hochsilylierten Zirconocenderivat.<sup>[23]</sup> Die Reaktion von zwei Äquivalenten LiCMe<sub>3</sub> mit [Cp''ZrCl<sub>2</sub>] ( $\text{Cp}'' = 1,3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ ) resultierte in der Reduktion des Metallzentrums unter Freisetzen von Isobutan und Isobuten (Schema 4). Es wurden dunkel-



Schema 4. Das erste Beispiel eines Zr<sup>III</sup>-N<sub>2</sub>-Komplexes.

purpurfarbene Kristalle isoliert, die als Distickstoffkomplex **12** identifiziert wurden. Dabei handelt es sich um ein Dimer mit einem verbrückenden, side-on koordinierenden N<sub>2</sub>-Fragment, das Teil eines planaren {Zr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>}-Kerns ist. Diese Beobachtungen können mit der In-situ-Bildung eines Zr<sup>II</sup>-Zentrums oder Zr<sup>II</sup>-Syntheseäquivalents erklärt werden, das irreversibel mit N<sub>2</sub> reagiert, wobei in einem Zwei-Elektronen-Transfer eine an zwei {Cp''Zr<sup>III</sup>}-Einheiten side-on gebundene N<sub>2</sub>-Einheit erhalten wird. Die N-N-Bindung ist überraschend lang (1.47(3) Å) und bestimmt viel länger, als man für eine N<sub>2</sub>-Einheit nach einer Zwei-Elektronen-Reduktion erwarten würde. Dieses bemerkenswerte Ergebnis wird noch überraschender angesichts der Tatsache, dass eine silylierte, zweifach verbrückte Ansa-Zirconocen-Einheit ebenfalls einen Side-on-Distickstoffkomplex ergibt, allerdings mit einer wesentlich kürzeren N-N-Bindung (im Bereich einer N-N-Doppelbindung: 1.241 Å).<sup>[24]</sup>

Das beschriebene unerwartete Verhalten stimmt mit dem von mehreren anderen Komplexen überein, und obwohl gelegentlich Trends bei der Bindung in der Distickstoff-Chemie beobachtet werden können, bleibt es eine Herausforderung, die Beziehung zwischen dem Grad des Elektronentransfers vom Metall zum Distickstoff und dem Bindungsmodus vorherzusagen. Ein anderes Beispiel für dieses Zufallsverhalten sind die eleganten Ergebnisse, die kürzlich mit niedervalenten Fe-Komplexen eines sterisch anspruchsvollen *nac,nac*-Liganden erhalten wurden (Schema 5).<sup>[25]</sup> Die Reduktion des Fe<sup>II</sup>-Derivats **13** ergab den zweikernigen Distickstoffkomplex **14**, in dem eine reduzierte N<sub>2</sub>-Einheit die beiden Metallzentren verbrückt und klassisch end-on gebunden ist. Theoretische Arbeiten haben eindeutig das Vorliegen von teilweise besetzten N-N-antibindenden Orbitalen ergeben, was gut mit einer Zwei-Elektronen-Reduktion in Einklang ist, wie sie von der N-N-Bindungslänge (1.182 Å) nahegelegt wird. Auch Raman-spektroskopische Befunde stützen eine Schwächung der Dreifachbindung, die mit der Änderung der Bindungslänge in Einklang ist. Überraschenderweise verlängert eine weitere Zwei-Elektronen-Reduktion von **14**, bei der **15** gebildet wird, die N-N-Bindung nur

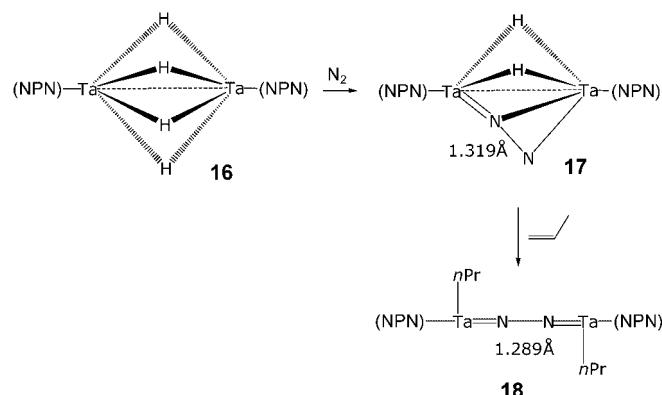


Schema 5. Änderungen in der N-N-Bindungslänge, verursacht durch das Ausmaß der Distickstoff-Reduktion ( $\text{Ar} = 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ; napht = Naphthalin-Anion).

geringfügig (1.239 Å). Diese Ergebnisse könnten mit der besonderen Natur der sechs einfach besetzten Grenzorbitale erklärt werden, in denen die beiden zusätzlichen Elektronen in MOs mit vorwiegend Fe-N- $\pi$ - und nicht N-N- $\pi^*$ -Bindungscharakter untergebracht werden können. Daher könnte die Reduktion eine Stärkung der M-N-Bindung statt einer N-N-Reduktion zur Folge haben.

Eine große Zahl an Veröffentlichungen über neue Distickstoffkomplexe ist in den letzten Jahren erschienen. Es handelt sich hier um Komplexe, die ein oder zwei Metallzentren enthalten, homo- oder heteronuclear sind und bis zu einem gewissen Grad aktiviert sind. Hier möchten wir uns auf zwei außergewöhnliche und vielversprechende Beispiele beschränken.

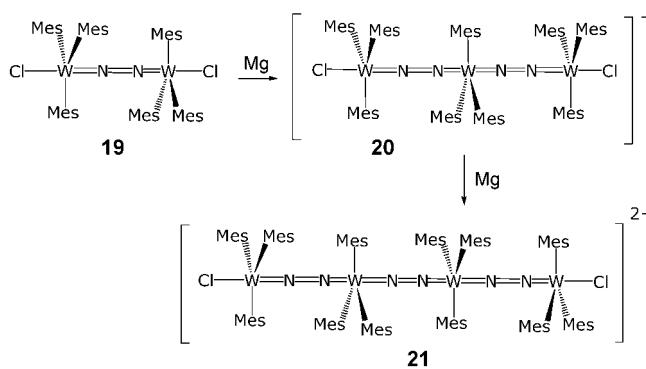
Das erste ist die Reaktion des zweikernigen Tantalhydrids **16** mit N<sub>2</sub>, bei der unter teilweisem Verlust von H<sub>2</sub> der faszinierende Distickstoffkomplex **17**<sup>[26,27]</sup> mit einer stark aktivierte N<sub>2</sub>-Gruppe entsteht, die in einer beispiellosen Side-on/End-on-Verbrückung gebunden ist (Schema 6). Proton wurde in die Ta-H-Bindungen unter Bildung von Propylgruppen eingeschoben, wobei zugleich der Distickstoffligand in eine End-on-Verbrückung überging und so der zweikernige Alkyl-Distickstoff-Komplex **18** erhalten wurde.<sup>[27]</sup> Daher scheint der außergewöhnliche Distickstoff-Bindungsmodus in **17** auf die verbrückenden Hydridliganden zurückzuführen zu sein. In Einklang mit dieser Annahme lieferte die Reaktion von (NPN)Li<sub>2</sub>·2THF mit [NbCl<sub>3</sub>(dme)]



Schema 6. Der einzigartige Side-on/End-on-Bindungsmodus von Distickstoff in **17** (NPN =  $(\text{PhNSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ ).

einen üblicheren, end-on gebundenen Distickstoffkomplex,  $\{(\text{NPN})\text{NbCl}_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)\}$ .<sup>[27]</sup>

Das zweite Beispiel beschreibt den einzigartigen Fall einer oligomeren,  $\text{N}_2$ -verbrückten Struktur (Schema 7). Die



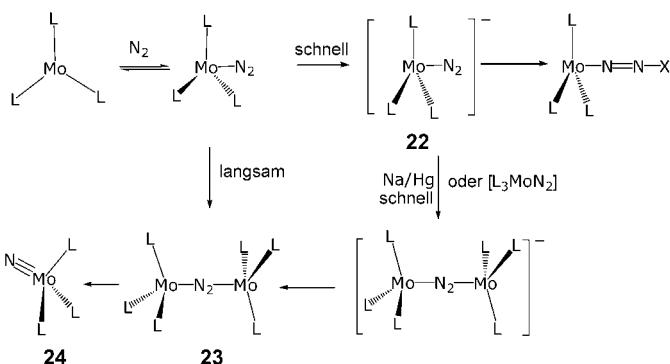
Schema 7. Mit  $\text{N}_2$  zu leitenden Drähten ( $\text{Mes} = 2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ).

Reaktion von  $[\text{WCl}_4(\text{dme})]$  mit  $\text{MesMgBr}$  in THF unter Stickstoff<sup>[28]</sup> lieferte den diamagnetischen, zweikernigen Distickstoffkomplex **19** in einer Ausbeute von 29%. Dessen stufenweise Reduktion unter  $\text{N}_2$  mit aktiviertem Mg in THF führte zum dreikernigen Komplex **20** und mit Mg in THF/Dioxan im Überschuss zum vierkernigen Komplex **21**. Obwohl es noch keine anderen Beispiele für den Aufbau oligomerer Strukturen mithilfe verbrückender  $\text{N}_2$ -Gruppen gibt, lässt sich aus der N-N-Bindungslänge von ungefähr 1.23 Å möglicherweise eine geringe Aktivierung ablesen.

### 3. Distickstoff-Spaltung und Basistransformationen unter Beteiligung von Nitriden

Der Suche nach neuen Systemen, die Distickstoff-Spalten durchführen können, wird viel Aufmerksamkeit entgegengebracht. Grund dafür ist die Tatsache, dass Metallnitride reaktive Bausteine sind, die entweder eine Hydrolyse oder eine Funktionalisierung und die Übertragung auf organische Substrate ermöglichen. Einige binäre oder Mischmetallnitride haben wichtige und attraktive physikalische Eigenschaften. Daher ist die Entwicklung von Metallnitridsynthesen, die von  $\text{N}_2$  ausgehen und nicht auf der Pyrolyse von Aminen oder Amidderivaten beruhen, besonders wünschenswert. Somit eröffnet die Distickstoff-Spaltung, wie sie durch Metallkomplexe durchgeführt wird, den Zugang zu einer ganzen Welt aufregender Transformationen, für die Distickstoff das Rohmaterial ist. Die größte Herausforderung dieser faszinierenden Reaktion ist die Identifizierung der Merkmale, die ein Metallkomplex haben muss, um die Spaltung der N-N-Dreifachbindung zu bewirken. Sechs Elektronen sind notwendig, um die Spaltung stöchiometrisch durchzuführen. Daher sind zwei Wege denkbar: 1) der kooperative Angriff von zwei oder mehr Metallzentren auf eine  $\text{N}_2$ -Einheit und 2) die Immobilisierung von Distickstoff zwischen zwei oder mehr Übergangsmetallzentren, gefolgt vom Angriff eines externen Reduktionsmittels.

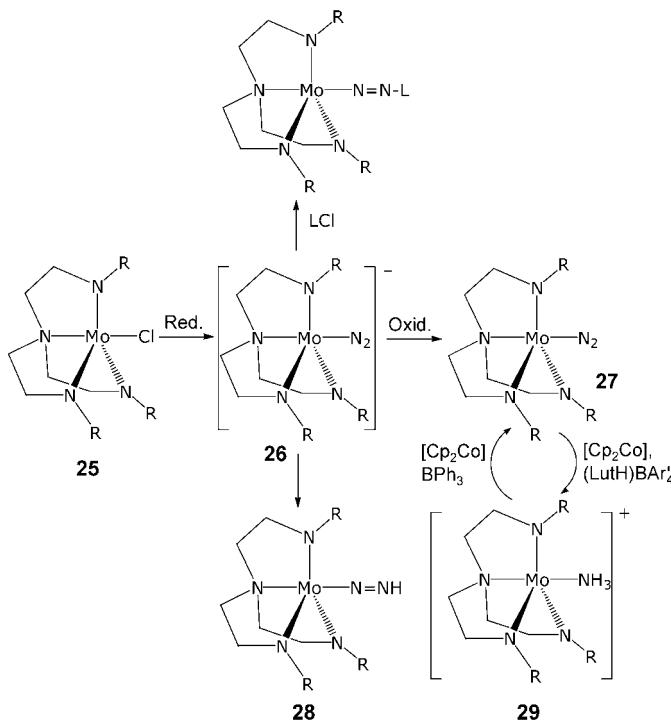
Wie schon erwähnt war die Entdeckung, dass das sterisch raumfüllende  $\{[\text{Ar}(t\text{BuN})]\text{Mo}\}$ -System Distickstoff koordinieren und unter Bildung einer stabilen Mo-N-Einheit mit endständig gebundenem N spalten kann, ein Meilenstein der Distickstoff-Chemie.<sup>[21a]</sup> Bald darauf wurde über ein Vanadiumsystem berichtet, das den gleichen Prozess durchführen sollte.<sup>[29]</sup> Doch erst die Kinetik- und Isotopenmarkierungsexperimente von Cummins haben schlüssig und eindeutig bewiesen, dass dieser Prozess tatsächlich möglich ist.<sup>[21a]</sup> Weitere Beobachtungen desselben Autors am gleichen Distickstoff-Spaltungssystem (Schema 8) haben gezeigt, dass die



Schema 8. Nitridbildung ausgehend von Distickstoff ( $\text{L} = \text{N}(t\text{Bu})\text{Ar}$ ;  $\text{X} = \text{Ti}[\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}]_3, \text{C}(\text{O})\text{R}, \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}$ ).

Distickstoff-Spaltung, bei der zwei Äquivalente des Metallnitrid-Komplexes entstehen, in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Natriumamalgam viel schneller verläuft.<sup>[30]</sup> Wenn man die Konzentration des Startkomplexes  $[\text{Mo}(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_3]$  während der Reduktion sorgfältig einstellte, konnte der anionische Distickstoffkomplex **22** isoliert werden, der als wichtiges Zwischenprodukt der Beschleunigung der Distickstoff-Spaltung identifiziert wurde. Als solches reagiert er mit im Überschuss vorhandenem  $[\text{Mo}(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_3]$  in Gegenwart eines Elektronenacceptors zum neutralen, zweikernigen Distickstoffkomplex **23**, bevor er zum Mo-Nitrid-Komplex **24** gespalten wird. Umgekehrt entsteht  $[\text{Mo}(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_3]$  wieder und wird  $\text{N}_2$  frei, wenn der anionische, einkernige Zwischenkomplex oxidiert wird. Aus diesen Ergebnissen folgte man, dass Natriumamalgam als Redoxkatalysator in diesem System agiert, indem es die Distickstoff-Fixierung in Form der zweikernigen Distickstoffverbindung, die  $\text{N}_2$  nur ungern abgibt, beschleunigt und so die Distickstoff-Spaltung ermöglicht. Weitere Experimente an diesem System waren auf die Funktionalisierung von **22** mittels einer Vielzahl an Reagentien gerichtet.<sup>[30]</sup>

Weitere Einblicke in diese komplizierte Reihe von Umwandlungen lieferte die Reduktion des nahe verwandten Mo-Komplexes **25** mit Magnesium in THF unter Stickstoff.<sup>[31]</sup> Auch in diesem Fall entstanden ähnliche anionische End-on-Distickstoffkomplexe (**26**, Schema 9). Anders als beim oben genannten System kann das Anion jedoch zum entsprechenden stabilen, neutralen, einkernigen Komplex **27** oxidiert werden, der weder dimerisiert noch Distickstoff verliert. Der anionische Distickstoffkomplex **26** kann auch protoniert werden und liefert dabei den instabilen Diazenidokomplex



**Schema 9.** Schrittweise Umwandlungen und katalytische Reduktion ( $R = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $L = \text{Me}_3\text{Si}, \text{VCl}_2(\text{thf})_3, \text{ZrCl}_3(\text{thf})_2$ ).

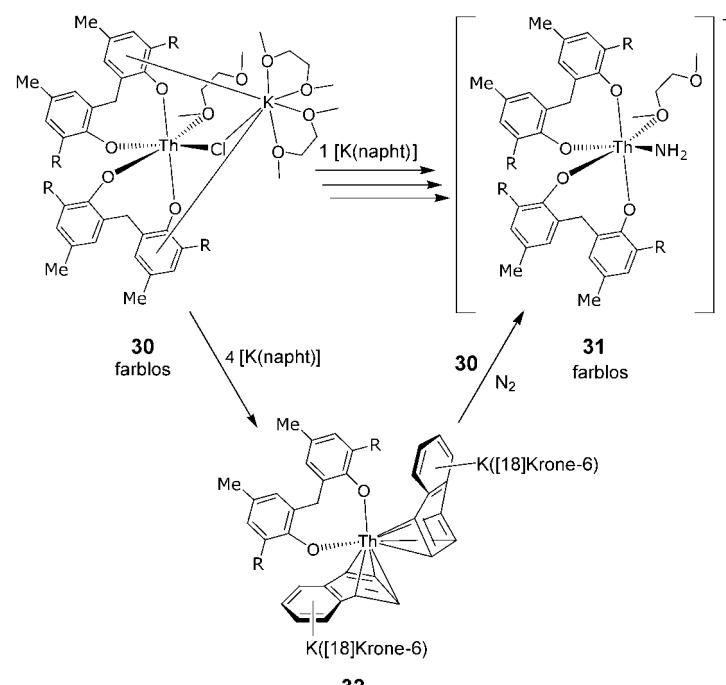
**28**, der Distickstoff unter Bildung des Komplexes  $[(\text{HIPTN}_3\text{N})\text{Mo}-\text{H}]$  verliert  $(\text{HIPTN}_3\text{N} = [3,5\text{-}(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{N}_3\text{N})$ . Zweifache Protonierung ergab den Komplex  $[(\text{HIPTN}_3\text{N})\text{Mo}-\text{N}-\text{NH}_2]$ . Bemerkenswert ist, dass die Reduktion von **27** mit  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  in Benzol in Gegenwart von (2,6-Lutidinium)BAr $'_4$  ( $\text{Ar}' = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) als Protonenquelle Ammoniak und **29** lieferte.<sup>[32]</sup> Ein Schritt in Richtung einer katalytischen Ammoniakbildung war die weitere Behandlung mit  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  in Gegenwart einer Lewis-Säure. Abspaltung von Ammoniak und Reduktion unter  $\text{N}_2$  lieferen den ursprünglichen Distickstoffkomplex, bereit für einen weiteren Distickstoff-Reduktions/Spaltungszyklus.

Diese Reaktionsfolge wird ein effizienter katalytischer Prozess zur Synthese von Ammoniak, wenn  $[\text{Cp}_2^*\text{Cr}]$  in Heptan als Reduktionsmittel eingesetzt wird.<sup>[32b]</sup> Die röntgenographische Charakterisierung der Kristallstrukturen von mehreren der beteiligten Spezies ergab, dass die sterisch anspruchsvollen Substituenten des HIPTN<sub>3</sub>N-Liganden einen tiefen Hohlraum erzeugen, der eine Vielzahl von Produkten der Distickstoff-Reduktion gegen bimolekulare Zersetzungreaktionen schützen kann. Durch Reduzierung des Raumanspruchs des vierzähligen Liganden gelang es im Einklang mit dieser Interpretation, folgende zweikernige, neutrale Komplexe zu isolieren und zu charakterisieren:  $[(\text{ArN})_3\text{N}]\text{Mo}-\text{N}=\text{N}-\text{Mo}[(\text{ArN})_3\text{N}]$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-tBuC}_6\text{H}_4, 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).<sup>[33]</sup> Die Stabilität des neutralen Distickstoffkomplexes und die anders als beim  $[(\text{ArN})(\text{tBu})_3\text{N}]$

Mo]-System (**22**) nicht stattfindende  $\text{N}_2$ -Dissoziation lassen jedoch vermuten, dass auch die unterschiedliche Koordinationsgeometrie und die damit einhergehende Änderung des Ligandenfeldes um das Metallzentrum Faktoren sind, die zur bemerkenswerten Stärke der Distickstoff-Fixierung beitragen. Der anionische Komplex **26** erwies sich als vielseitiges Ausgangsmaterial sowohl für die Funktionalisierung von Distickstoff als auch für die Bildung von Di- und Polyheterometallkomplexen.<sup>[34]</sup>

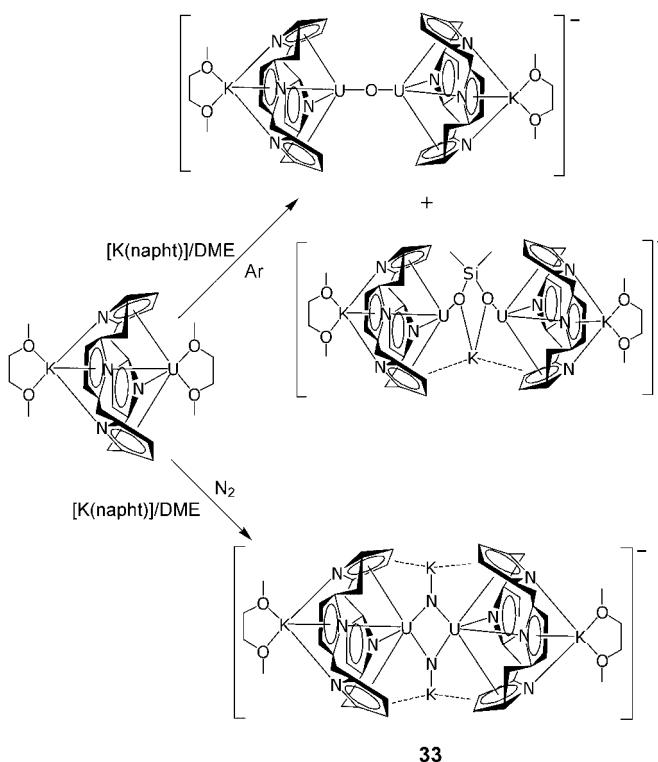
Die direkte Bildung einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe aus Distickstoff in einem nichtkatalytischen System ohne Einsatz eines protischen Agens wurde bei der Reduktion des Th<sup>IV</sup>-Aryloxid-Komplexes **30** mit Naphthalinkalium beobachtet (Schema 10).<sup>[35]</sup> Die komplizierte Reaktion erfordert die Spaltung von Distickstoff und eine Wasserstoffabstraktion (wahrscheinlich aus dem Lösungsmittel) und verläuft über ein rotes Zwischenprodukt, das sich langsam unter der Einwirkung von  $\text{N}_2$ -Gas entfärbt, wobei der Amidkomplex **31** entsteht. Bei Verwendung von  $^{15}\text{N}_2$  wurde das Vorliegen einer  $^{15}\text{NH}_2$ -Gruppe NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Reaktionen mit größeren Mengen Reduktionsmittel ermöglichen die Identifizierung des roten Zwischenprodukts als neuartiges nullwertiges Syntheseäquivalent **32**. Daher wurde die Meinung vertreten, dass eine intermediär auftretende dreiwertige Th-Spezies einen höchstwahrscheinlich labilen Distickstoff-Komplex bilden könnte, der durch das nullwertige Syntheseäquivalent angegriffen wird, was die Kaskade von Ereignissen auslöst, die zum Komplex **31** führt.

Seit etwa drei Jahren spielen auch Actinoide zunehmend eine Rolle bei der Distickstoff-Aktivierung. Nach der labilen Distickstoff-Fixierung<sup>[8,9]</sup> und -zwei-Elektronen-Reduktion<sup>[10]</sup>

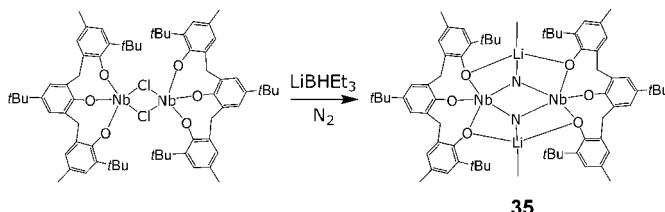
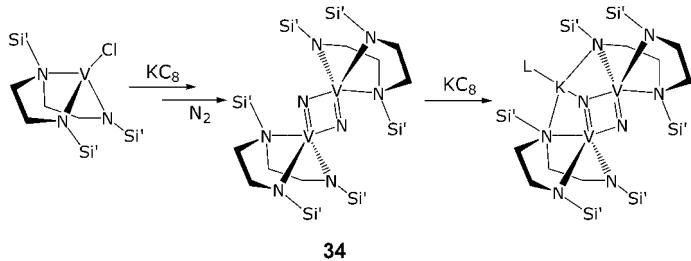


**Schema 10.** Bildung des Amids **31** aus Distickstoff: Spaltung und partielle Hydrierung als Eintopfprozess ( $\text{R} = \text{tBu}$ ).

mithilfe von Uran(III)-Komplexen lieferte die Reduktion eines Uran(III)-Komplexes des Calix[4]tetrapyrrol-Liganden-Systems mit Naphthalinkalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) unter Stickstoff das gemischtvalente U<sup>IV</sup>/U<sup>V</sup>-Nitrid 33 (Schema 11).<sup>[36,37]</sup> Die hochreaktive Spezies, die in diesem Fall

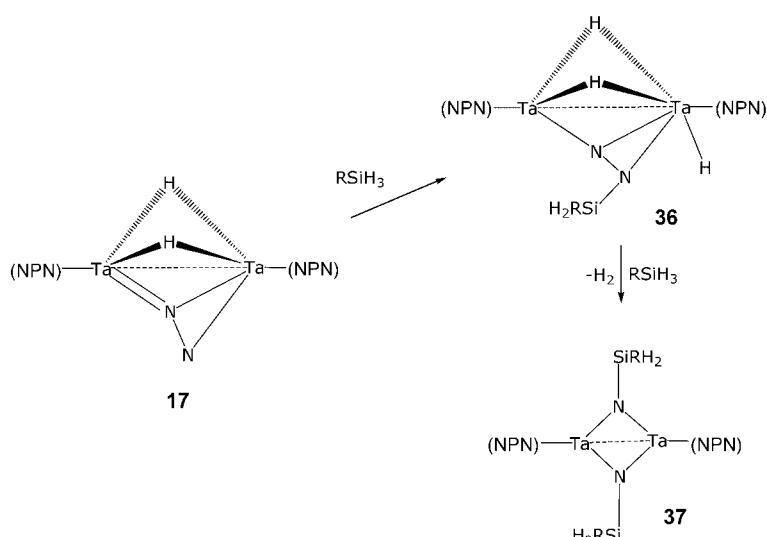


den Distickstoff spaltet, konnte nicht identifiziert werden, da bei Reaktionen in Ar-Atmosphäre sowohl eine Lösungsmittel-Desoxygenierung als auch eine Depolymerisation des Hochvakuum-Polysilanolfettes auftraten (Schema 11). Analog lieferte eine zweiwertige Vanadiumspezies, die *in situ* bei der Reduktion eines Vanadium(III)-amid-Komplexes mit KC<sub>8</sub> entstand, das verbrückte Nitridderivat 34 (Schema 12),<sup>[38]</sup> und das nitridverbrückte Nb<sup>V</sup>-Dimer 35 entstand, wenn ein Triaryloxid-Nb-Komplex mit LiBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> unter 1 atm N<sub>2</sub> reduziert wurde (Schema 13).<sup>[39]</sup> Obwohl die Reduktion zu einem reaktiven



zweiwertigen Zustand, gefolgt von einem Angriff auf Distickstoff, sehr wahrscheinlich ist, ist es verführerisch zu spekulieren, ob die Reaktion auf einem Weg verlaufen könnte, der dem ähnelt, der beim Dimer 16 beobachtet wurde.<sup>[26]</sup> Dieses reagierte mit N<sub>2</sub> zu dem außergewöhnlichen Side-on/End-on-Komplex 17 (siehe Schema 6).

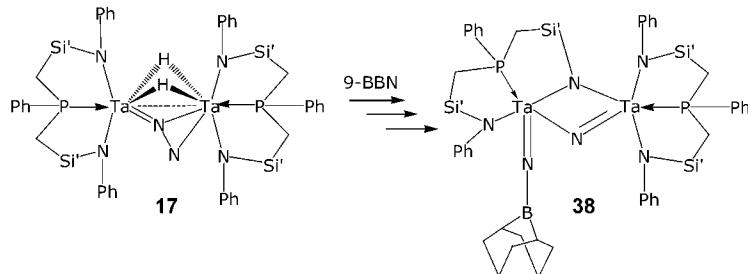
Der Komplex 17 spaltet allerdings spontan kein N<sub>2</sub>,<sup>[26]</sup> wie es bei den Vanadium- und Niobkomplexen in Schema 12 bzw. 13 der Fall ist. Trotzdem scheint eine weitere Aktivierung möglich, da die Hydrosilylierung mit BuSiH<sub>3</sub> über eine Addition an das koordinierte N<sub>2</sub> zu 36 verläuft (Schema 14).<sup>[40]</sup> Die anschließende reduktive Eliminierung von H<sub>2</sub>, gefolgt von einer N-N-Bindungsspaltung, liefert ein neues



**Schema 14.** Distickstoff in einer Hydrosilylierungsreaktion (R = Bu).

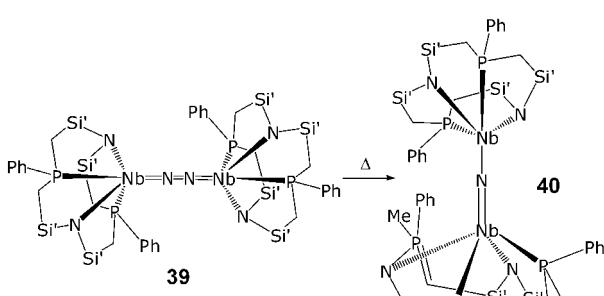
Zwischenprodukt, das als  $\{[(NPN)TaH](\mu-N)(\mu-NSiH_2-Bu)[Ta(NPN)]\}$  formuliert wird. In Gegenwart von weiterem Silan findet eine zweite Hydrosilylierung und reduktive Eliminierung statt, bei der 37 entsteht, eine Spezies, in der beide Distickstoff-Atome in verbrückende Silylimidliganden umgewandelt worden sind. Dagegen addierte sich die B-H-Bindung von 9-Borabicyclonanon (9-BBN) bei der Hydroborierung der Side-on/End-on-N<sub>2</sub>-Einheit in 17 so an die Ta-N<sub>2</sub>-Gruppe, dass eine N-B-Bindung und eine endständige Ta-H-Einheit entstanden:  $\{[(NPN)Ta(H)](\mu-H)_2(\mu-N_2-BC_8H_{14})[Ta(NPN)]\}.$ <sup>[41]</sup> Überraschenderweise ist diese Spezies

in Lösung instabil, und das Ergebnis einer bemerkenswert komplexen Abfolge von Reaktionen sind letztlich die N-N-Bindungsspaltung und begleitende Ligandenumlagerungen. Man isolierte den Imid-Nitrid-Komplex **38**, dessen Bildung durch Abspaltung eines Phenylliganden, eine Si-Atom-Wanderung am Nitrid und die Bildung einer N-B-Bindung erklärt werden kann (Schema 15).



**Schema 15.** Hydroborierung und Distickstoff-Spaltung ausgehend vom Ditantal-komplex **17** ( $\text{Si}' = \text{Me}_2\text{Si}$ ).

Es ist interessant festzustellen, wie subtil und wenig leicht zu fassen die Faktoren sind, die die Distickstoff-Spaltung fördern. Wie erwähnt führt der Triaryloxid-Nb-Komplex, abhängig von den Ligandensubstituenten, die Distickstoff-Spaltung nach einer hydridvermittelten Reduktion durch (Schema 13).<sup>[39]</sup> Dagegen liefern Nb<sup>III</sup>-Amide stabile Distickstoffkomplexe.<sup>[41]</sup> Daraus ließe sich folgern, dass mit einer Nb<sup>II</sup>-Spezies ( $d^3$ ) eine spontane Spaltung möglich sein sollte. Versuche jedoch, ein formal zweiwertiges Nb-Derivat des  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Dianions über die Reduktion von  $[(\text{P}_2\text{N}_2)\text{Nb}^{\text{III}}\text{Cl}]$  mit  $\text{KC}_8$  unter Stickstoff herzustellen, lieferten den paramagnetischen, stabilen, zweikernigen Distickstoffkomplex **39**. Die Distickstoff-Spaltung gelang nur durch Thermolyse (Schema 16).<sup>[42]</sup> An diesen Befunden sind mehrere Aspekte interessant. Der wichtigste ist, dass **39** paramagnetisch mit einem End-on-Bindungsmodus und einer N-N-Bindungslänge von  $1.27(5)$  Å ist, während die analogen Nb<sup>III</sup>-Amide, die Distickstoff ebenfalls end-on und mit ähnlichen N-N-Bindungslängen binden, diamagnetisch sind. Messungen zur Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität belegten eindeutig eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Nb<sup>IV</sup>-d<sup>1</sup>-Zentren von **39**. Dies impliziert, dass das



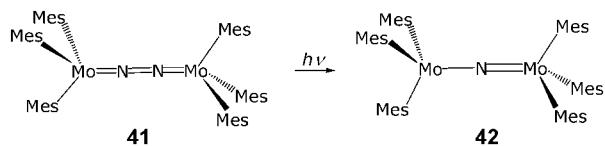
**Schema 16.** Synthese des Diniobkomplexes **40** mit einem Nitridliganden ( $\text{Si}' = \text{Me}_2\text{Si}$ ).

vermutlich während der Anfangsphase der Reduktion gebildete Syntheseäquivalent  $\{(\text{P}_2\text{N}_2)\text{Nb}^{\text{II}}\}$  trotz der ziemlich kurzen N-N-Bindung bereits vier Elektronen auf die  $\text{N}_2$ -Einheit übertragen hat. Dieses anomale Verhalten kann mit dem des in Schema 4 gezeigten Zr<sup>III</sup>-Distickstoff-Komplexes verglichen werden,<sup>[23]</sup> bei dem keine besonders offensichtlichen Gründe für den unvollständigen Elektronentransfer vom Metall zur  $\text{N}_2$ -Einheit gefunden werden konnten. Trotzdem ließ sich **39** durch Thermolyse in Toluol in den paramagnetischen, verbrückten Nitridkomplex **40** überführen, bei dem ein Atom des Distickstoffliganden in das makrocyclische Gerüst eingebaut ist. Dass die Thermolyse eine partielle Nitrid-Funktionalisierung bewirkt, legt die Vermutung nahe, dass in diesem speziellen Fall möglicherweise die Ligandenreorganisation die thermodynamische Triebkraft für die Spaltung ist.

Eine schrittweise Distickstoff-Spaltung wurde mit einem Nb-Calixaren-Derivat beobachtet.<sup>[43]</sup> Reduktion des zunächst gebildeten, end-on verbrückten Distickstoffkomplexes, der formal das Metall im dreiwertigen Zustand enthält, bewirkte die Umlagerung der end-on gebundenen Einheit in eine side-on gebundene, bevor die Spaltung zum verbrückenden Nitrid führte. Durch einfaches Behandeln des Distickstoffkomplexes mit Benzaldehyd wurde Distickstoff abgespalten und das entsprechende Ketazin  $\text{PhCH}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}$  gebildet.

Das beschriebene Szenario lässt vermuten, dass Metalle der Gruppe V, entweder über Reduktion oder über Bildung eines instabilen Hydrids, eine Neigung zur Distickstoff-Spaltung haben könnten, da mit ihnen die bisher reaktivsten Nitridspezies erhalten wurden.

Im Gegensatz dazu bildet dreiwertiges Molybdän stabile Nitride. Eine außergewöhnliche Distickstoff-Spaltung gelang durch die Photolyse des Distickstoffkomplexes **41** (Schema 17).<sup>[44]</sup> Die Autoren behaupten, dass die photochemisch



**Schema 17.** Bildung des Nitrids **42** durch photolytische Spaltung von Distickstoff.

induzierte Spaltung der N-N-Bindung das monomere Nitrid  $[(\text{Mes})_3\text{Mo}(\text{N})]$  produziere, welches wiederum in guten Ausbeuten zum zweikernigen, nitridverbrückten **42** weiterreagiere. Verwandt mit dieser Reaktion ist die spontane Bildung eines verbrückenden Nitrids bei Raumtemperatur aus dem weniger gehinderten Triamidkomplex  $[(\text{ArN}(i\text{Pr}))_3\text{Mo}]$ .<sup>[45]</sup> Dieser Komplex ist nicht stabil und liefert durch intramolekulare C-H-Bindungsaktivierung einer *ipso*-Isopropyl-CH-Gruppe letztlich das Metallaaziridin-Hydrid-Derivat  $[(\text{ArN}(i\text{Pr}))_2\text{MoH}(\eta^2\text{-ArNCMe}_2)]$ . Interessanterweise scheint die Reaktion reversibel zu sein, da in Gegenwart von Distickstoff die *iPr*-Gruppe wiederhergestellt wird und Distickstoff-Spaltung auftritt, wobei der einfache, linear gebundene, gemischtevalente  $\mu$ -Nitridkomplex  $[(\text{ArN}(i\text{Pr}))_2\text{Mo}](\mu\text{-N})$  entsteht.

Bedenkt man das Ausmaß an Polarisierung, das in der koordinierten N<sub>2</sub>-Einheit induziert werden kann, ist die Immobilisierung von Distickstoff zwischen zwei unterschiedlichen Metallzentren eine attraktive Strategie zur Aktivierung. Nb zusammen mit Mo für die Spaltung von Distickstoff einzusetzen, ist naheliegend, da für beide Metalle Komplexe bekannt sind, mit denen N<sub>2</sub> thermisch,<sup>[42]</sup> photochemisch<sup>[44]</sup> oder spontan gespalten wird.<sup>[21,39,45]</sup> Diese Möglichkeit wurde untersucht, indem ein Mo/Nb-N<sub>2</sub>-Komplex unter Einsatz des gleichen Amidligandsystems hergestellt wurde, das beim spektakulären Fall der Distickstoff-Spaltung mit Mo eingesetzt worden war.<sup>[21]</sup> Zur Herstellung des Heterodimetall-Mo/Nb-Komplexes wurde die Nucleophilie des anionischen Distickstoff-Mo-Komplexes **22** genutzt,<sup>[30]</sup> der mit [Ar-N(iPr)<sub>3</sub>]NbCl] den Heterozweikern-Distickstoff-Komplex **43** bildet (Schema 18).<sup>[46]</sup> Die anschließende Distickstoff-Spal-

gegenüber der Spaltung und einem weiteren Einbau begünstigen. Grundlage dieser Arbeiten ist die Suche nach reaktiven Komplexen, die mit Distickstoff in Wechselwirkung treten. Es sollte jedoch nicht vergessen werden, dass zwei gänzlich unterschiedliche Strategien existieren. Eine basiert auf der zweifachen Protonierung von End-on-Distickstoffkomplexen vom Chatt-Typ. Die bemerkenswerte Robustheit von Distickstoff-Mo<sup>0</sup>- und -W<sup>0</sup>-Phosphan-Komplexen hat in der Vergangenheit eine Reihe von Substraten für stufenweise Transformationen geliefert. Die zweifache Protonierung des endständigen Stickstoffatoms liefert eine M-NNH<sub>2</sub>-Einheit, die leicht mit einer Vielzahl organischer Gruppen reagiert. Diese Strategie wurde vielfach erfolgreich eingesetzt und ist in ausgezeichneten Übersichten dokumentiert.<sup>[3]</sup> Die zweite Strategie ist die Suche nach hoher katalytischer Leistung, die sich um das Feintuning derjenigen Ligandenmerkmale dreht, die nachfolgende Transformationen fördern können. Ein großer Fortschritt der jüngeren Zeit in diese Richtung ist die katalytische Bildung einer bemerkenswerten Anzahl von heterocyclischen Derivaten ausgehend von in situ erzeugten, auf Titan basierenden Distickstoffkomplexen.<sup>[47]</sup> Diese außergewöhnlichen Transformationen bilden nicht nur die Grundlage für die Suche nach anderen, noch spektakuläreren Katalysatoren, sondern liefern auch einen größeren Ansporn, das einzigartige chemische Verhalten von Distickstoff zu verstehen.

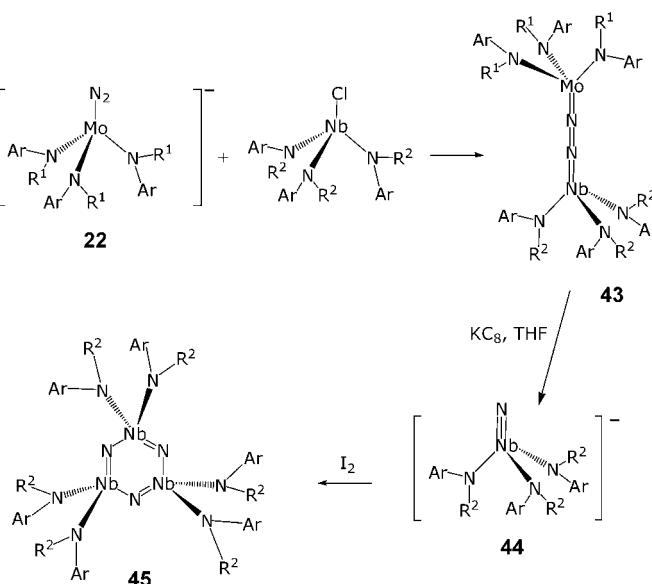
Die Herausforderungen, die die Distickstoff-Aktivierung bietet, sind gewaltig, doch die Fortschritte in den letzten Jahren waren sehr ermutigend. Auch wenn der Weg zu einem gänzlichen Verständnis und zu einer industriell realisierbaren katalytischen Transformation (ähnlich wie beim isoelektronischen CO) vermutlich noch sehr lang ist, verspricht der Einsatz von Polymetallkomplexen, in denen eine kooperative Reduktion des Distickstoffmoleküls möglich ist, ein rascheres Vorwärtskommen.

Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) und von der Canada Foundation for Innovation (CFI) durch Infrastrukturmittel unterstützt.

Eingegangen am 20. Mai 2003

Online veröffentlicht am 16. September 2004

Übersetzt von Dr. Andrea Drögemüller, Mannheim



**Schema 18.** Durch unterschiedliche Metallzentren geförderte Spaltung von Distickstoff ( $R^1 = t\text{Bu}$ ,  $R^2 = i\text{Pr}$ ,  $\text{Ar} = 3,5-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).

tung läuft jedoch nicht spontan ab, sondern erfordert ein starkes Reduktionsmittel. Durch Behandlung mit KC<sub>8</sub> in THF ließ sich die verbrückende N<sub>2</sub>-Einheit spalten, und es entstand das Anion **44** mit endständigem Nitridliganden. Nachfolgende Oxidation mit Iod oder Ferroceniumtriflat lieferte das neutrale Niobaaznen-Trimer **45**.

#### 4. Schlussfolgerungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse unterstreichen deutlich den jüngsten signifikanten Fortschritt im Bereich der Distickstoff-Aktivierung. Seine Spaltung und in einigen Fällen die Bildung von reaktiven Nitriden, die Komplexe reorganisieren, in das Ligandsystem eingebaut werden oder an andere Metallzentren gebunden werden können, scheinen vielversprechend für die Suche nach besserer katalytischer Leistung zu sein. Die größte Herausforderung bleibt natürlich, ein Verständnis der Faktoren zu erreichen, die die Koordination

- [1] a) G. Ertl, *Catalytic Ammonia Synthesis* (Hrsg.: J. R. Jennings), Plenum, New York, **1991**; b) R. Schlögl, *Angew. Chem. **2003**, 115, 2050; Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2004.
- [2] a) J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1677; b) O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, 297, 1696; c) D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 460.
- [3] a) M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185, 99; b) M. Hidai, Y. Mizobe, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 261.
- [4] Siehe beispielsweise: a) M. Hidai, Y. Mizobe, *Met. Ions Biol. Syst.* **2002**, 39, 121; b) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 379; c) T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 69; d) C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601; e) S. Gambarotta, *Inorganic Chemistry Highlights*

- (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [5] a) G. P. Pez, P. Apgar, R. K. Crissey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 482; b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877; c) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8185; d) R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8986; e) J. Jubb, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4477; f) E. Campazzi, E. Solari, C. Floriani, R. Scopelliti, *Chem. Commun.* **1998**, 2603.
- [6] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445.
- [7] H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. D. Fryzuk, J. B. Love, W. W. Seidel, A. Albinati, T. F. Koetzle, W. T. Klooster, S. A. Mason, J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 523.
- [8] P. Roussel, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1070.
- [9] P. Roussel, W. Errington, N. Kaltsosyannis, P. Scott, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 69.
- [10] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9352.
- [11] J. Guan, T. Dubé, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 4820.
- [12] T. Dubé, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, G. Vasapollo, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3657.
- [13] M. Ganesan, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 766.
- [14] a) D. M. M. Freckmann, T. Dubé, C. D. Bérubé, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2002**, *21*, 1240; b) T. Dubé, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 1182.
- [15] M. Ganesan, M. P. Lalonde, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2001**, *20*, 2443.
- [16] T. Dubé, M. Ganesan, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 3716.
- [17] Siehe beispielsweise: I. Korobkov, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2002**, *21*, 4899.
- [18] T. Dubé, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1432.
- [19] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176.
- [20] a) W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7927; b) W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 359; c) W. J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10.
- [21] a) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861; b) C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777, zit. Lit.
- [22] R. D. Sanner, J. M. Manriquez, R. E. Marsch, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8351.
- [23] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2241.
- [24] P. J. Chirik, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2001**, *20*, 534.
- [25] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222.
- [26] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11024.
- [27] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, B. O. Patrick, A. Albinati, S. A. Mason, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3960.
- [28] E. Solari, J. Hesschenbrouck, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 932.
- [29] Siehe beispielsweise: P. Berno, S. Gambarotta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 822.
- [30] J. C. Peters, J. P. F. Cherry, J. C. Thomas, L. Baraldo, D. J. Mindiola, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10053.
- [31] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.
- [32] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252; b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- [33] G. E. Greco, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861.
- [34] M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, R. R. Schrock, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 243.
- [35] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4958.
- [36] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2001**, *20*, 2552.
- [37] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3433.
- [38] G. K. B. Clentsmith, V. M. E. Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444.
- [39] H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2792.
- [40] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234.
- [41] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3709.
- [42] M. D. Fryzuk, C. M. Kozak, M. R. Bowbridge, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8389.
- [43] A. Caselli, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, C. Rizzoli, A. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3652.
- [44] E. Solari, C. D. Silva, B. Iacono, J. Hesschenbrouck, C. Rizzoli, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3907.
- [45] Y. C. Tsai, M. J. A. Johnson, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, W. T. Klooster, J. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10426.
- [46] D. J. Mindiola, K. Meyer, J. P. F. Cherry, T. A. Baker, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 1622.
- [47] M. Mori, K. Hori, M. Akashi, M. Hori, Y. Sato, M. Nishida, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 636.