

# Aktivierung von Distickstoff durch Komplexe von Metallen der Gruppe 4\*\*

Yasuhiro Ohki und Michael D. Fryzuk\*

## Stichwörter:

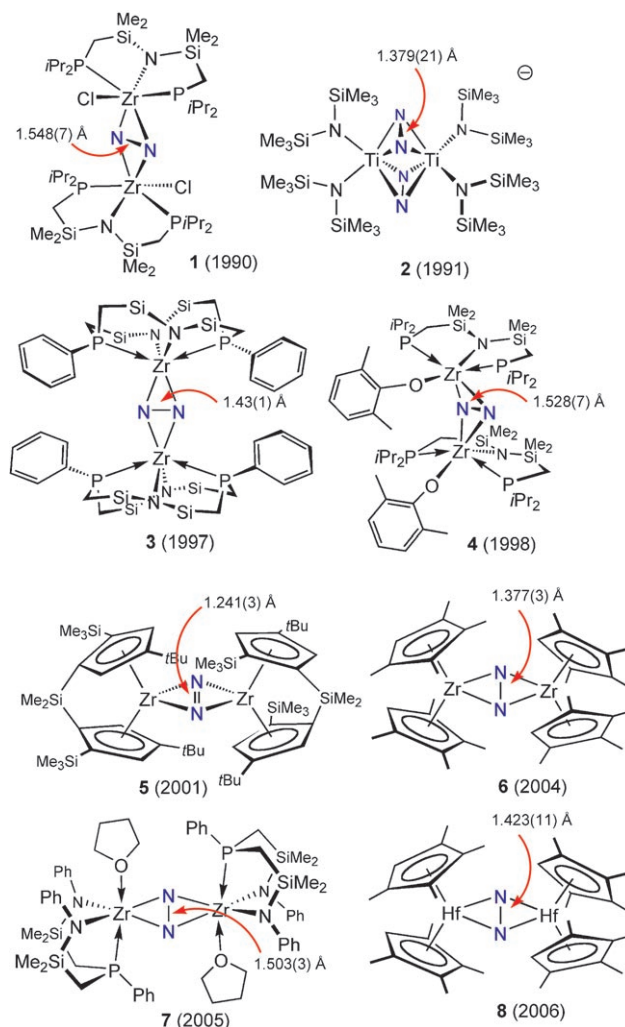
Distickstoff · Hafnium · Koordinationschemie · Stickstoff-Fixierung · Zirkonium

Die Aktivierung von molekularem Stickstoff durch lösliche Metallkomplexe ist schon lange eine der großen Herausforderungen der anorganischen Chemie.<sup>[1]</sup> Dieses einfache und leicht zugängliche kleine Molekül ist notorisch unreaktiv und geht im Allgemeinen keine Koordination ein, sofern nicht bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Seit der ersten Beschreibung eines Distickstoffkomplexes im Jahr 1965<sup>[2]</sup> wurde viel über Bindungsarten, Synthesemethoden und Reaktivitätsmuster dazugelernt.<sup>[3–5]</sup> Was aber immer noch fehlt, ist ein homogenkatalytisches Verfahren,<sup>[6]</sup> das molekularen Stickstoff in höherwertige stickstoffhaltige Verbindungen umwandelt. Könnte man N<sub>2</sub> direkt in N-Heterocyclen oder Amine umwandeln, ließe sich das energieaufwändige Haber-Bosch-Verfahren umgehen, und es wäre ein wichtiger Durchbruch hinsichtlich Energieeinsparung und Atomökonomie erreicht.<sup>[4]</sup>

Der Versuch, einen Katalysezyklus mit Stickstoff zu entwickeln, ist mit

grundsätzlichen Schwierigkeiten verbunden.<sup>[6]</sup> N<sub>2</sub> ist, wie bereits erwähnt, kein guter Ligand, und daher ist seine Bindung ein Problem, insbesondere in Gegenwart anderer Reagentien mit besseren Donoreigenschaften. Noch

störender ist die Tatsache, dass nicht viele Reaktivitätsmuster für ein an einen Metallkomplex koordiniertes Distickstoffmolekül bekannt sind.<sup>[5]</sup> Die Lage ändert sich derzeit jedoch schnell, und Komplexe von Gruppe-4-Metallen



**Schema 1.** Komplexe von Gruppe-4-Metallen mit side-on verbrückenden Distickstoffliganden. Die Me-Gruppen an den makrocyclischen Si-Atomen von **3** wurden weggelassen.

[\*] Prof. M. D. Fryzuk  
Department of Chemistry  
The University of British Columbia  
2036 Main Mall  
Vancouver BC, V6T1Z1 (Kanada)  
Fax: (+1) 604-822-2847  
E-Mail: fryzuk@chem.ubc.ca

Dr. Y. Ohki  
Department of Chemistry  
Graduate School of Science  
Nagoya University  
Furo-cho, Chikusa-ku  
Nagoya 464-8602 (Japan)

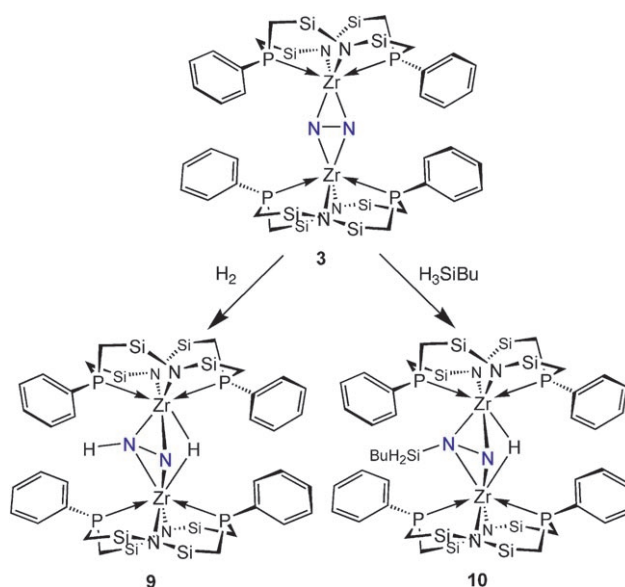
[\*\*] Y. O. dankt Professor K. Tatsumi für die Unterstützung seines Forschungsaufenthalts in Vancouver und dem Ministerium für Erziehung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie Japans für dessen finanzielle Unterstützung.

haben hierbei eine bedeutende Rolle gespielt.

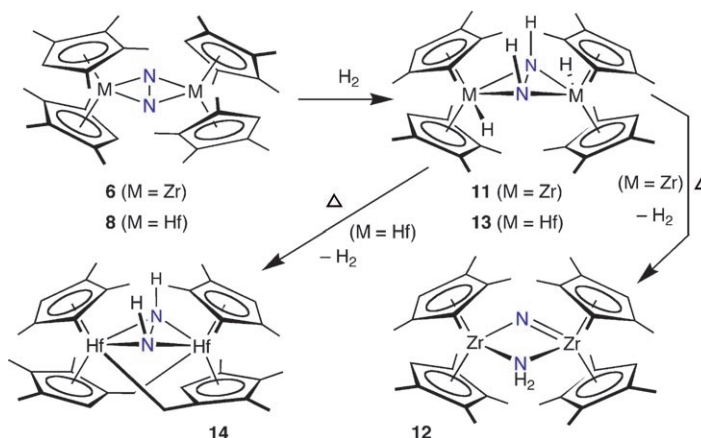
Werden die richtigen Maßnahmen ergriffen, kann Distickstoff in vielfältiger Weise an Metallkomplexe binden: von end-on an ein Metallzentrum ( $[\text{L}_n\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}]$ ) bis zu einer Kombination aus side-on und end-on an zwei oder mehr Metallzentren. Eine besonders verbreitete Bindungsweise für Metalle der Gruppe 4 ist die Side-on-Verbrückung.<sup>[5]</sup> formuliert als  $[(\text{L}_n\text{M})_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{N}_2)]$ , die erstmals für ein Metall der Gruppe 4 in dem 1990 beschriebenen Zirkoniumkomplex  $[(\text{PNP})\text{ZrCl}]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{N}_2)$  (**1**; PNP steht für  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2$ ) nachgewiesen wurde.<sup>[7]</sup> Weitere Beispiele für diese Art der Koordination folgten und sind in Schema 1 zusammen mit dem Jahr ihrer Veröffentlichung und den durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmten N-N-Bindungslängen aufgeführt.<sup>[8–14]</sup> Wie aus dem Schema zu ersehen ist, haben die meisten dieser Komplexe recht große N-N-Bindungslängen, die sich der üblichen Länge einer N-N-Einfachbindung (1.47 Å) nähern oder diese übertreffen, was formal dem Vorliegen einer  $[\text{N}_2]^{4-}$ -Einheit entspricht.

Die meisten Erfolge bei der Erweiterung des Reaktivitätsmusters von koordiniertem Distickstoff wurden seit 1990 mit Komplexen von Gruppe-4-Metallen erzielt, in denen der Distickstoffligand side-on gebunden ist. Das erste Beispiel für eine Addition von Diwasserstoff an einen Distickstoffkomplex erschien 1997;<sup>[9]</sup> der Komplex **3** lieferte in einer langsamen Reaktion mit einem Äquivalent  $\text{H}_2$  durch dessen heterolytische Spaltung den Komplex **9** (Schema 2). Der gleiche  $\text{N}_2$ -Komplex konnte auch mit primären Silanen umgesetzt werden, wie die Bildung von **10** belegte (Schema 2).

Noch verblüffender war die im Jahr 2004 beschriebene zweifache 1,2-Addition von  $\text{H}_2$  an **6**, bei der das Diazenido-Dihydrid **11** gebildet wurde (Schema 3).<sup>[12]</sup> Die anschließende Thermolyse von **11** führte zu einer N-N-Bindungsspaltung und lieferte unter  $\text{H}_2$ -Verlust den Komplex **12**. Der zweikernige Hafnium-Distickstoff-Komplex **8** reagiert ebenfalls mit  $\text{H}_2$ , wobei das entsprechende Diazenido-Dihydrid **13** gebildet wird;<sup>[14]</sup> eingehende kinetische Untersuchungen ergaben, dass der Hafnium-



**Schema 2.** Reaktionen von **3** mit  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_3\text{SiBu}$ . Die Me-Gruppen an den makrocyclischen Si-Atomen wurden weggelassen.



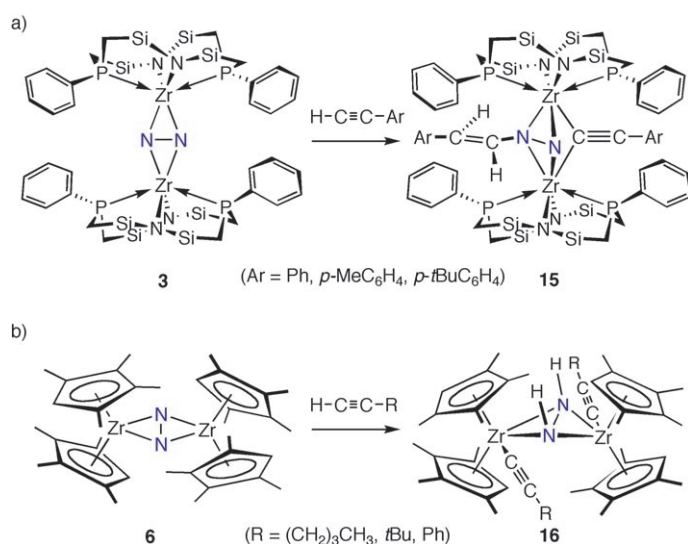
**Schema 3.** Reaktionen von **6** und **8** mit  $\text{H}_2$ .

komplex etwa viermal schneller mit  $\text{H}_2$  reagiert als das Zr-Analogon. Bei der Thermolyse der Hafnium-Diazenido-Spezies **13** tritt interessanterweise keine N-N-Bindungsspaltung auf, sondern eine C-H-Bindungsaktivierung, die zu **14** führt.

Bemerkenswert ist, dass die bisher einzigen Distickstoffkomplexe, die mit  $\text{H}_2$  unter Bildung einer N-H-Bindung reagieren, auf Elementen der Gruppe 4 basieren und dass die Hilfsliganden einen starken Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion haben: Der Einsatz von Amido-Phosphan-basierten Liganden (Schema 2) führt zur Addition nur eines Äquivalents  $\text{H}_2$  an den Komplex,<sup>[9]</sup> während bei substituierten Cyclopenta-

dienylsystemen (Schema 3) zwei Äquivalente  $\text{H}_2$  addiert werden.<sup>[12,14]</sup> Von keinem der anderen Komplexe in Schema 1 ist eine produktiv verlaufende Reaktion mit  $\text{H}_2$  bekannt.

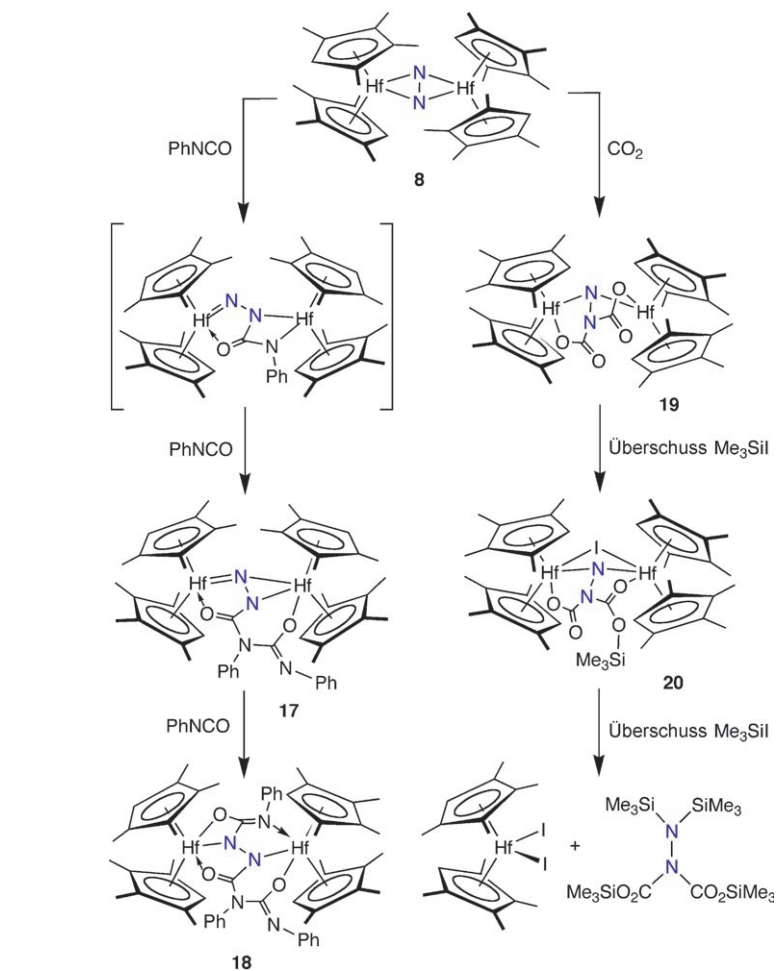
Auch Stickstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen gelangen mit Distickstoffkomplexen von Gruppe-4-Metallen. So reagierten terminale Alkine mit **3** zu Alkenylhydrazido-Verbindungen mit verbrückenden Acetylidliganden im Gerüst (Schema 4a).<sup>[15]</sup> Im Gegensatz dazu reagiert **6** mit terminalen Alkinen in einer Art Deprotonierung unter Bildung von Zr-C- und N-H-Bindungen (Schema 4b),<sup>[16]</sup> was noch einmal die Bedeutung der Hilfsliganden für den Ausgang der Reaktionen unterstreicht.



**Scheme 4.** a) Reaktion von **3** mit  $\text{H-C}\equiv\text{C-Ar}$ ; die Me-Gruppen an den makrocyclischen Si-Atomen wurden weggelassen. b) Reaktion von **6** mit  $\text{H-C}\equiv\text{C-R}$ .

Hafnium wird nur selten bei der Aktivierung von Distickstoff eingesetzt, da es unter den Metallen der Gruppe 4 am schwierigsten zu reduzieren ist.<sup>[14,17]</sup> Dies wird auch durch die Synthese von **8** belegt, deren beste veröffentlichte Ausbeute, selbst nach Optimierung des Systems mithilfe von Iodid-Abgangsgruppen und der Erprobung verschiedener Reduktionsmittel, nur 27 % beträgt. Der Hafnium-Distickstoff-Komplex **8** bietet jedoch eine größere Bandbreite an Reaktivitätsmustern als sein Zirkonium-Äquivalent **6**. Als Erklärung wurde ein Gleichgewicht zwischen den zweikernigen Side-on- und End-on-Formen angeboten,<sup>[13]</sup> das beim Hafniumkomplex **8** auf der Seite der Side-on-Form liegt. Und diese Form ist besonders gegenüber polaren Reagentien reaktiver. So führt die Addition von Phenylisocyanat an **8** zu zwei neuen N-C-Bindungen, offenbar durch eine Tandem-Cycloadditions-Insertions-Reaktion, an der der koordinierte Distickstoffligand beteiligt ist (Schema 5).<sup>[18]</sup> Die Zugabe von genau zwei Äquivalenten Phenylisocyanat zu **8** lieferte die Schlüsselzwischenstufe **17**, die nach wie vor eine Funktionalität vom Hafnium-Imido-Typ aufweist; die Zugabe eines weiteren Äquivalents Phenylisocyanat ergab dann das Endprodukt **18**.

Kürzlich erschien in dieser Zeitschrift eine Studie zur Reaktivität des Hafnium-Distickstoff-Komplexes **8** gegenüber Kohlendioxid (Schema 5).<sup>[19]</sup> In



**Scheme 5.** Reaktionen von **8** mit  $\text{PhNCO}$  und  $\text{CO}_2$ .

einer zweifachen  $\text{CO}_2$ -Insertion wurde **19** gebildet, dessen Struktur bestimmt wurde. Noch interessanter ist die wei-

tere Funktionalisierung dieser Spezies zur silylierten Verbindung **20**, von der ausgehend das unsymmetrisch funktionalisierte Hydrazin  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{CO}_2\text{SiMe}_3)_2$  nach weiterer Zugabe von  $\text{Me}_3\text{SiI}$  im Überschuss nachgewiesen werden konnte.

Die Reaktionen des zweikernigen Hafnium-Distickstoff-Komplexes **8** mit Arylsilycyanaten und Kohlendioxid haben zweifellos die Transformationsarten von koordiniertem Distickstoff erweitert. Haben sie uns aber auch dem eigentlichen Ziel, dem Katalysezyklus näher gebracht? Die Antwort ist natürlich nein. Beide Reagentien sind starke Elektrophile, ebenso wie das zur Freisetzung des funktionalisierten Hydrazins zugegebene  $\text{Me}_3\text{SiI}$ . Die Distickstoff-Einheit in **8** ist nucleophil, genau

wie die meisten aktivierten  $\text{N}_2$ -Liganden, die an ein Element der Gruppe 4 koordiniert sind. Das Abfangen eines

Nucleophils mit einem Elektrophil ist bei koordiniertem Distickstoff keine neue Transformation. Der eigentliche Hemmschuh für die Entwicklung eines katalytischen Prozesses ist die Koordination von  $N_2$  an das Metallzentrum; zur Synthese des Hafnium-Distickstoff-Komplexes **8** und der meisten anderen Distickstoffkomplexe von Gruppe-4-Metallen sind starke Reduktionsmittel erforderlich. Zudem ist die Ausbeute an **8**, wie bereits erwähnt, recht niedrig. Dennoch ist dies das erste Beispiel eines mit  $CO_2$  produktiv reagierenden  $N_2$ -Komplexes, und daher bleibt Optimismus im Hinblick auf weitere Fortschritte bei der Funktionalisierung von Distickstoff.

Online veröffentlicht am 15. März 2007

- [1] S. A. Johnson, M. D. Fryzuk, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 379.
- [2] A. D. Allen, C. V. Senoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 621.
- [3] M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1061.
- [4] M. D. Fryzuk, *Chem. Rec.* **2003**, 3, 2.
- [5] E. A. MacLachlan, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2006**, 25, 1530.
- [6] K. Komori, H. Oshita, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1939.
- [7] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8185; M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2782.
- [8] R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8986.
- [9] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, 275, 1445; 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.
- [10] J. D. Cohen, M. D. Fryzuk, T. M. Loehr, M. Mylvaganam, S. J. Rettig, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 112.
- [11] P. J. Chirik, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2001**, 20, 534.
- [12] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, 427, 527; J. A. Pool, W. H. Bernskoetter, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14326.
- [13] L. Morello, P. Yu, C. D. Carmichael, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12796.
- [14] W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2006**, 25, 1021.
- [15] L. Morello, J. B. Love, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9480.
- [16] W. H. Bernskoetter, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7901.
- [17] D. M. Roddick, M. D. Fryzuk, P. F. Siedler, G. L. Hillhouse, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, 4, 97; M. D. Fryzuk, J. D. Corkin, *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1376.
- [18] W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10696.
- [19] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2858.