

Zinkamidinatkomplexe

Unerwartete C-C-Bindungsknüpfung und Bildung vierkerniger Zinkcarbodiimidcluster durch Reaktion von ZnMe_2 mit $i\text{PrN}=\text{C}=\text{NiPr}^{**}$

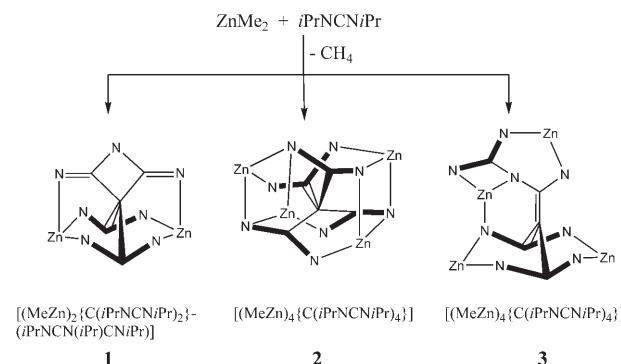
Marlene Münch, Ulrich Flörke, Michael Bolte, Stephan Schulz* und Dietrich Gudat

Professor Heinz-Dieter Fenske zum 65. Geburtstag gewidmet

Anionische N,N-Chelatliganden wie β -Diketiminat-,^[1] Guanidinat-^[2] und Amidinatliganden^[3] werden seit langem zur Synthese metallorganischer Komplexe von s-, p-, d- und f-Block-Metallen herangezogen.^[4] Ihr größter Vorteil besteht in der effektiven Einstellung ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften durch Variation des Substitutionsmusters und ihrem Vermögen, an das Metallzentrum sowohl als zweizähniger Chelatligand (η^2) als auch als verbrückender, jeweils einzähniger Vierelektronendoron ($\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$) unter Bildung von Metall-Stickstoff-Bindungen binden zu können, was die Synthese maßgeschneideter Metallkomplexe mit definierten Eigenschaften ermöglicht. Im Bereich der Organozinkchemie konzentrierten sich die Studien bislang auf β -Diketiminatkomplexe LZnR ($\text{L} = \beta$ -Diketiminat),^[5] die aktive Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von cyclischen Estern, insbesondere von Lactiden,^[6] sowie in der Copolymerisation von CO_2 mit Epoxiden sind.^[7] Darüber hinaus können diese Liganden ungewöhnliche niedervalente Zinkverbindungen stabilisieren.^[8] Zinkamidinat- und Zinkguanidinatkomplexe führten dagegen ein Schattendasein. Neben einem Benzamidinatkomplex und wenigen Mono- und Bisguanidinatkomplexen,^[9,10] die auf ihre Eignung als ROP-Katalysatoren untersucht wurden,^[11] wurden Mono- und Bisamidokomplexe durch Reaktion von ZnMe_2 mit *N*-2-Pyridylanilin synthetisiert sowie Formamidinat- und Boraamidinatkomplexe strukturell charakterisiert.^[12–14]

Überraschenderweise wurde bislang nicht über Insertionsreaktionen von Carbodiimiden (RN_2C) mit ZnR_2 berichtet, obwohl diese Reaktionen für die Synthese von Amidinatkomplexen mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallen etabliert ist.^[15] Wir berichten hier über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse mehrkerniger Zinkamidinatkomplexe durch Reaktion von ZnMe_2 mit $(i\text{PrN})_2\text{C}$.

ZnMe_2 reagiert mit äquimolaren Mengen von $(i\text{PrN})_2\text{C}$ in Toluol bei 90°C innerhalb von 60 h zu einem Produktgemisch, aus dem **1**, **2** und **3** nach Aufarbeitung und fraktionierender Kristallisation aus *n*-Pantan bei -30°C isoliert wurden (Schema 1). **2** wurde zudem in höherer Ausbeute nach fünfätigem Erhitzen einer Reaktionslösung auf 100°C und Kristallisation aus *n*-Pantan erhalten.^[16]



Schema 1. Synthese von **1**, **2** und **3**. Die Amidinateinheiten mit delokalisierten π -Elektronensystemen sind in den Strukturausschnitten hervorgehoben. Me- und *i*Pr-Gruppen sind nicht gezeigt.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1–3** zeigen die erwarteten Resonanzen der organischen Substituenten. Im Unterschied zur symmetrischen Verbindung **2**, deren NMR-Spektren je eine Resonanz für die Zn-Me-Gruppen sowie zwei Doublets und Septetts für die chemisch inäquivalenten *i*Pr-Gruppen zeigen, wurden für **3** vier Signale für die Zn-Me-Protonen sowie acht Signale für Methin- und 16 Signale für Methylprotonen detektiert. Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurden beim Erhitzen einer Probe in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf 90°C über einen Zeitraum von sechs Tagen ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Zunächst entsteht **3**, das aber nach 36 h unter gleichzeitiger Bildung von **2** und **1** wieder verschwindet. Die maximale Konzentration an **2** wird nach 72 h erreicht, **1** ist nach 120 h das Hauptprodukt. Eine von Beginn an auftretende Resonanz bei 0.20 ppm belegt die Freisetzung von Methan.^[17] Dieser Befund legt nahe, dass zunächst $[\text{MeZn}]$ -

[*] Prof. Dr. S. Schulz

Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5–7, S05 T05 B84, 45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-183-3830

E-Mail: stephan.schulz@uni-due.de

Homepage:

<http://www.uni-duisburg-essen.de/chemie/institute.shtml>

M. Münch, Dr. U. Flörke

Department Chemie, Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

Dr. M. Bolte

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Frankfurt am Main
Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt/Main (Deutschland)

Prof. Dr. D. Gudat

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] S.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

$(i\text{PrN})_2\text{CMe}$ gebildet wird, welches unter C-H-Aktivierung der Methylgruppe der Amidinateinheit und Abspaltung von drei Molekülen CH_4 zu **2** und **3** weiterreagiert. Mit zunehmender Reaktionszeit kommt es zu Zersetzungreaktionen unter Bildung von **1**, bis nach ca. 150 h kein definiertes Reaktionsprodukt mehr nachweisbar ist.

Einkristalle von **1**, **2** und **3** wurden aus Lösungen in *n*-Pentan erhalten (Abbildung 1–3).^[18] Alle Verbindungen enthalten je ein zentrales C-Atom ($\text{C}_{\text{Zentrum}}$; C7 in **1**, C33 in **2**, **3**), das tetraedrisch (in den Spirocyclen **1**, **2**) oder trigonal-planar (**3**) von sp^2 -hybridisierten C-Atomen benachbarter Amidinateinheiten umgeben ist, sowie aus je zwei Zn-Atomen und zwei Amidinateinheiten aufgebaute achtgliedrige

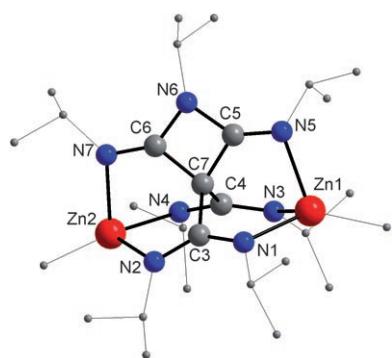


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**. H-Atome sind nicht gezeigt, Me- und *i*Pr-Gruppen sind verkleinert dargestellt.

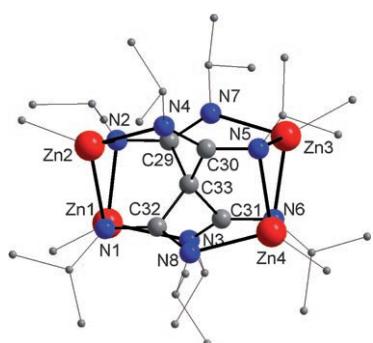


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2**. H-Atome sind nicht gezeigt, Me- und *i*Pr-Gruppen sind verkleinert dargestellt.

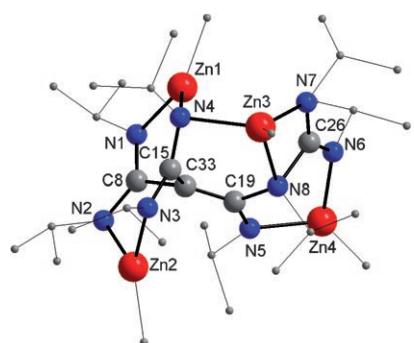


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3**. H-Atome sind nicht gezeigt, Me- und *i*Pr-Gruppen sind verkleinert dargestellt.

rigie $\{\text{Zn}_2(\mu\text{-NCN})_2\}$ -Ringe. Die C-C_{Zentrum}-Bindungslängen (**1**: 1.524(2)–1.547(2), **2**: 1.548(5)–1.566(5) Å) liegen im Bereich einer Einfachbindung, während **3** zwei lange (1.505(4), 1.506(4) Å) und eine kurze Bindung (C19–C33 1.384(4) Å) aufweist, die einer Doppelbindung entspricht. Das C-Atom (C26) der vierten Amidinateinheit in **3** bindet an N8 (1.493(4) Å) unter Bildung einer Guanidinateinheit. Die N-C-Bindungslängen in den Amidinateinheiten von **1** (\varnothing 1.333 Å), **2** (\varnothing 1.334 Å) und **3** (\varnothing 1.327 Å) weisen auf delokalisierte π -Elektronensysteme hin, während die N8-C19/26-Abstände in **3** (1.491(4)–1.502(4) Å) eher klassischen Einfachbindungen entsprechen. In der N=C–N–C=N-Einheit von **1** werden zwei kurze (N5–C5 1.268(2), N7–C6 1.266(2) Å) und zwei lange N-C-Bindungen (N6–C5 1.417(2), N6–C6 1.410(2) Å) gefunden. Die Zn-N-Bindungslängen in **1** (2.108(2)–2.134(2) Å) und **2** (2.129(3)–2.172(3) Å) sind nahezu identisch, während sie in **3** um gut 0.35 Å differieren (Zn4–N5 1.957(2), Zn3–N8 2.319(2) Å). Die Zn3–N8-Bindung ist dabei signifikant länger als die benachbarten Zn3–N4/7-Bindungen (2.151(3), 1.979(3) Å).

Um die Bindungsverhältnisse in **1**–**3** aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen an N-Methyl-substituierten Modellverbindungen **1'**–**3'** durchgeführt.^[19] Alle Zn-N-Bindungen weisen hohe ionische Bindungsanteile auf, und die C-C_{Zentrum}-Bindungen sind mit Ausnahme der C33–C19-Bindung in **3** reine Einfachbindungen. Die C-N-Bindungen der Amidinateinheiten in **1**–**3** sind jeweils durch Resonanz zwischen zwei Grenzstrukturen zu beschreiben ($\text{N}=\text{C}-\text{N}^- \leftrightarrow \text{N}-\text{C}=\text{N}$). Das Bindungsgerüst in **1** ist als Vierring mit zwei zusätzlichen Amidinateinheiten am tetraedrisch umgebenen C-Atom zu interpretieren, wobei das N=C–N–C=N-Strukturelement als Stickstoffanalagon eines cyclischen Carbonsäureanhydrids aufzufassen ist. Die kleineren Zn-N-Abstände für „Amidinat“-N im Vergleich zu „Anhydrid“-N-Atomen in **1** korrelieren mit den unterschiedlichen Partialladungen:^[20] Die Amidinat-N-Atome tragen eine formale Ladung von $-1/2$, die „Anhydrid“-N-Atome sind dagegen formal neutral. Das Bindungsgerüst in **2** ist als Tetrakis(amidinato)methan zu beschreiben, wobei die unsymmetrische Anordnung der Amidinateinheiten mit den unterschiedlichen Ladungsdichten an den N-Atomen korreliert: An zwei Zn-Atome gebundene N-Atome weisen erhöhte Ladungsdichten und demzufolge etwas längere C-N-Bindungen auf, d. h. beide Grenzstrukturen werden leicht unterschiedlich gewichtet. In **3** bilden die Atome C33, C19 und N5 eine zentrale Enamid-Einheit, die durch Mesomerie zwischen zwei Grenzstrukturen beschrieben werden kann ($\text{C}=\text{C}-\text{N}^- \leftrightarrow \text{C}-\text{C}=\text{N}$). Das C33-Atom trägt zwei zusätzliche Amidinatgruppen, die wiederum Bestandteil eines achtgliedrigen $\{\text{Zn}_2(\mu\text{-NCN})_2\}$ -Rings sind, während C19 über das N8-Atom an eine zusätzliche Guanidinateinheit gebunden ist. N8–C19 und N8–C26 sind als reine Einfachbindungen ohne π -Bindungsanteile zu interpretieren. Von allen N-Atomen in **3** weist N8 die geringste Ladungsdichte auf, was die vergleichsweise lange Zn3–N8-Bindung erklärt.

2 und **3** sind Strukturisomere, wobei **2** durch Bruch der N8–C26- und Knüpfung der C26–C33-Bindung sowie Verschiebung von π -Elektronendichte von der C19–C33-Bindung auf die Amidinateinheit (N5–C19–N8) und Bildung von drei

Zn-N-Bindungen aus **3** entsteht. Den Rechnungen zufolge liegt die Energie von **3'** um 16.6 kcal mol⁻¹ über der von **2'**, was sehr gut mit dem experimentellem Befund übereinstimmt, dass **3** als Zwischenstufe bei der Bildung von **2** auftritt.

Die unerwartete Bildung der Verbindungen **1–3** wirft die Frage auf, ob derartige C-C-Verknüpfungsreaktionen auch von anderen Organometallverbindungen ausgelöst werden. Bislang gibt es in der Literatur dazu keine Hinweise. Darüber hinaus untersuchen wir die mögliche Verwendung von **1–3** als Vorstufen für Zinkcarbonitrid und als Polymerisationskatalysatoren.

Eingegangen am 25. September 2007
Online veröffentlicht am 14. Januar 2008

Stichwörter: Amidinate · C-C-Kupplungen · C-H-Aktivierung · Chelate · Zink

-
- [1] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
 - [2] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
 - [3] a) J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219–300; b) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403–481.
 - [4] Zur Komplexchemie neutraler Amidine und Guanidine: M. P. Coles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
 - [5] Beispiele: a) J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825–3828; b) J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2157–2162; c) S. Aboulkacem, W. Tyrra, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1569–1574.
 - [6] a) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 222–224; b) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583–11584; c) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238; d) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2215–2224; e) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284–14285; f) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 137–148; g) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004–8010.
 - [7] a) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284–14285; b) B. Y. Liu, C. Y. Tian, L. Zhanq, W. D. Yan, W. J. Zhanq, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 6243–6251; c) M. Kröger, C. Folli, O. Walter, M. Döring, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1908–1918; d) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738–8749.
 - [8] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944–11945.
 - [9] J.-K. Buijink, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1328–1332. Zudem wurde ein [ZnBr₂L₂]-Addukt mit L = N,N'-Di-p-Tolylformamidin beschrieben. G. Minghetti, G. Banditelli, F. Bonati, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 85–91.
 - [10] Seit der ersten Beschreibung dieser generellen Methode durch Lappert et al. (G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2550–2558) wurde eine Vielzahl von Guanidinatkomplexen synthetisiert. Analoge Reaktionen von Metallalkylverbindungen mit Carbodiimiden führen zur Bildung der entsprechenden Amidinatkomplexe.
 - [11] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662–2672.
 - [12] S. J. Birch, S. R. Boss, S. C. Cole, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, A. E. H. Wheatley, *Dalton Trans.* **2004**, 3568–3574.
 - [13] a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *266*, 91–102; b) M. L. Cole, D. J. Evans, P. C. Junk, L. M. Louis, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1015–1024.
 - [14] a) T. Chivers, D. J. Eisler, C. Fedorchuk, G. Schatte, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2119–2131; b) C. Fedorchuk, M. Copsey, T. Chivers, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 897–924.
 - [15] Beispiele: a) C.-C. Chang, C.-S. Hsiung, H.-L. Su, B. Srinivas, M. Y. Chiang, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1998**, *17*, 1595–1601; b) L. R. Sita, J. R. Babcock, *Organometallics* **1998**, *17*, 5228–5230; c) J. A. Tunge, C. J. Czerwinski, D. A. Gately, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 254–260; d) A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 224–232; e) C. N. Rowley, G. A. Dilabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1983–1991; f) R. J. Baker, C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 65–71.
 - [16] Experimentelle Details inklusive der vollständigen spektroskopischen Charakterisierung von **1–3** sowie temperaturabhängige NMR-Spektren finden sich in den Hintergrundinformationen.
 - [17] R. J. Abraham, M. Edgar, R. P. Glover, M. A. Warne, L. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 333–341.
 - [18] Experimentelle Details zu den Strukturuntersuchungen sowie ausgesuchte Bindungslängen und -winkel werden in den Hintergrundinformationen angegeben. CCDC-661399 (**1**), -661400 (**2**) und -661401 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
 - [19] DFT-Rechnungen an **1'-3'** wurden mit dem Gaussian03 Programm Paket durchgeführt (M. J. Frisch et al., Gaussian03, Revision D.02, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**; siehe die Hintergrundinformationen). Molekülstrukturen wurden auf B3LYP/SVP-Niveau energieoptimiert; SVP ist der Split-Valence-Basisatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen aus: A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
 - [20] Berechnete Ladungsdichten aus NBO-Populationsanalysen werden in den Hintergrundinformationen angegeben.