

Hydrazidokomplexe früher Übergangsmetalle: maskierte Metallanitrene durch Spaltung von N-N-Bindungen

Daniel J. Mindiola*

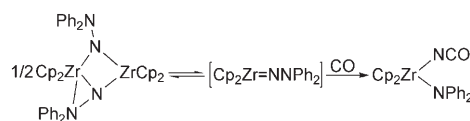
Hydrazidoliganden · Metallanitrene · Nitride ·
Übergangsmetalle

Terminale Metallanitrene, bekannt auch als radikaloiden Metallnitride, sind reaktive funktionelle Gruppen, deren Stickstoffatom als Elektrophil reagiert. Diese Eigenschaft tritt besonders bei elektronenreichen Metallzentren mit mehr als zwei d-Elektronen auf, weil die leeren d-Orbitale, die häufig für die Bildung konstruktiver $M\equiv N$ -Bindungen bereitgestellt werden, nicht mehr zur Verfügung stehen.^[1] Als Folge kann die terminale Nitrid-Gruppierung aufgrund einer schwachen oder verbotenen Überlappung zwischen den Metall- und den Stickstofforbitalen auch zwischen radikalischen Resonanzstrukturen $[M=N^{\cdot} \leftrightarrow M-N:]$ oder anderen kanonischen Formen wechseln, und der terminale Stickstoff kann somit vielfältige Umwandlungen wie Oligomerisierungen,^[2] reduktive Kupplungen^[2,3] und N-Additionsreaktionen eingehen.^[4] Dem letzteren Reaktionstyp kommt besondere Bedeutung zu, da ein Nitrid unter milden Bedingungen die Bildung von N-X-Bindungen ($X = C$ oder ein Heteroatom) katalysieren kann, bei gleichzeitiger Reduktion des Übergangsmetalls (häufig Zweielektronenreduktion).

Griffith und Pauson beschrieben das erste Beispiel für ein elektrophiles Nitrid. In diesem Fall reagierten Rhenium- oder Osmiumnitride mit Phosphanen durch einen unvollständigen Transfer des Stickstoffatoms vom Metall zum Phosphor zu Phosphanimiden $[R_3P=N]^-$.^[4a-c] Taube et al. führten dann 1991 analoge Studien durch, und eines der Systeme enthielt den Osmium(VI)-Komplex $[Os(N)Cl_3(py)_2]$, der in Pyridin eine reduktive Kupplung einging (insgesamt waren sechs Elektronen am Redoxprozess beteiligt) und unter N_2 -Abgabe $[Os(py)_3Cl_3]$ bildete.^[5a] Die mikroskopische Rückreaktion, die eine exotherme Spaltung von N_2 (84 kcal mol^{-1}) durch den stark π -reduzierenden Molybdänkomplex $[Mo\{N(tBu)Ar\}_3]$ ($Ar = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) erfordert und zur Bildung von $[N\equiv Mo\{N(tBu)Ar\}_3]$ führt,^[5] hat als Triebkraft die Bildung einer sehr starken $Mo\equiv N$ -Bindung ($155 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[6] Es überrascht nicht, dass sich die intrinsische Reaktivität der elektrophilen Nitrid- oder Metallanitren-Einheit nur schwierig beherrschen lässt. Deshalb haben sich Komplexe dieses Li-

ganden bislang vor allem auf mittlere bis späte Übergangsmetalle in sehr hohen Oxidationszuständen beschränkt.

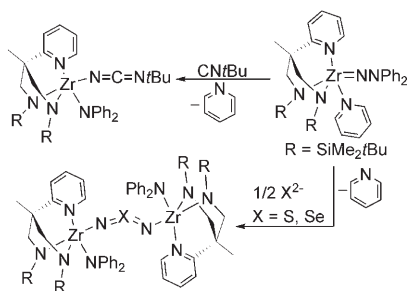
Dass frühe Übergangsmetalle die oben genannten Reaktionen eingehen können, war bisher nicht erkannt worden, weil der hohe Oxidationszustand typisch für diese Elemente ist. Dies trifft vor allem deshalb zu, weil die Reduktion hochvalenter Metalle wegen der hohen Dissoziationsenthalpie der $M\equiv N$ -Bindung nicht länger treibende Kraft ist. Die Bildung eines Metallanitrens lässt sich intuitiv mit dem Vorhandensein einer guten Abgangsgruppe am α -Stickstoffatom erklären, während zugleich die Bildung der $M=N$ - oder $M\equiv N$ -Bindungen ungünstig ist. Bei einem Elektronentransfer würde das Ergebnis natürlich anders ausfallen, da das betreffende Metallzentrum in einer solchen Reaktion keine Redoxumwandlung eingehen würde. Stattdessen muss die Abgangsgruppe zum Metall wandern, um das „M-N“-Radikal zu erzeugen, das später das eintretende Substrat oxidieren würde. Unter Berücksichtigung dieser Prinzipien haben die Arbeitsgruppen von Gade^[7] und Mountford^[8] eine Strategie entworfen, um Metallanitrene von Zirkonium(IV) bzw. Titan(IV) abzufangen. Aufbauend auf der wegweisenden Arbeit von Walsh, Carney und Bergman zur Reaktivität des transienten Zirkonium(IV)-Hydrazido-Komplexes $[Cp_2Zr=NNPh_2]$ mit CO unter Bildung von $[Cp_2Zr(NCO)(NPh_2)]$ (Schema 1),^[9] entwickelten Gade et al. eine ähnliche Route,



Schema 1. Wanderung einer Aminogruppe vom Stickstoff zum Zirkoniumzentrum unter gleichzeitiger Aufnahme von CO und Bildung eines Isocyanatliganden.

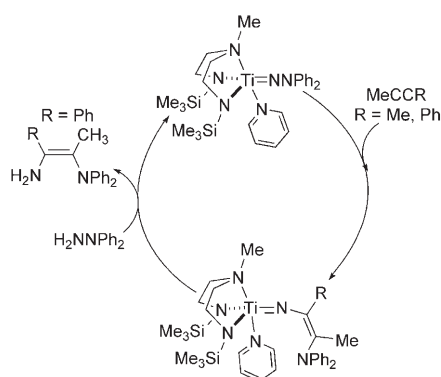
um Metallanitrene mit $CNtBu$, Episulfiden und $Ph_3P=Se$ abzufangen. Demzufolge kann das elektrophile Zirkonitren-Motiv $\{Zr-N\}$ ungewöhnliche Gruppierungen bilden, z. B. Metallacarbodiimide durch Kupplung des Nitrens mit $CNtBu$ sowie Dinitridosulfat(IV)- und Dinitridoselenat(IV)-Liganden am Zirkonium(IV) durch Umsetzen der Hydrazidogruppe mit Sulfiden bzw. Seleniden (Schema 2).^[7]

[*] Prof. Dr. D. J. Mindiola
Department of Chemistry, Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)
Fax: (+1) 812-855-8300
E-Mail: mindiola@indiana.edu



Schema 2. Beispiele für Abfangreaktionen der bei der Diphenylamid-Wanderung gebildeten Metalla-nitrene.

Mountford et al. beschrieben unabhängig davon die Insertion von Alkinen in die N-N-Bindung eines Hydrazido-Liganden an einem Titanzentrum, wobei ein amidosubstituiertes Vinylimid entsteht (Schema 3).^[8] Mountfords Reaktion

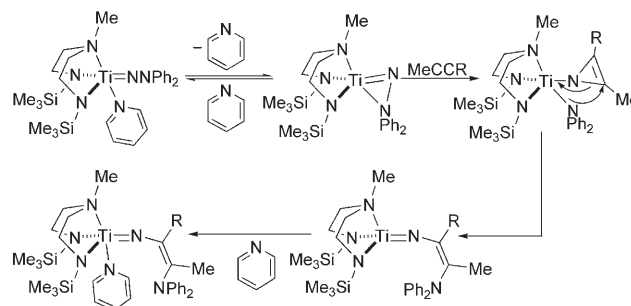


Schema 3. Katalysezyklus, der die formale Insertion eines Alkins in die N-N-Bindung und die Reaktion mit *N,N*-Diphenylhydrazin zu 1,2-Diaminoalkenen einbezieht und den Hydrazidokomplex wiederherstellt.

führt letztlich nicht zur Wanderung des NPh_2 -Rests zum Metall, doch sein System hat den Vorteil, katalytisch zu sein, da das Hydrazidotitan-Reagens nicht nur die Addition von NH_2 und NPh_2 an ein Alkin beschleunigen kann, sondern auch durch Transhydrazinierung mit H_2NNPh_2 unter Bildung eines 1,2-Diamino-substituierten Olefins regeneriert werden kann (Schema 3).^[8]

Weder für die Bildung des Cumulens im Zirkonium(IV)-System noch für die Alkin-Insertion in die N-N-Bindung des Hydrazido-Liganden im Titan(IV)-Komplex wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Reaktionen über eine chelatisierende Hydrazido-Zwischenstufe verlaufen, die dann den gespannten α -Stickstoff für das nachfolgende Substrat ausrichtet. In beiden Fällen ist es sinnvoll, eine N-N-Spaltung und eine dem Metalla-nitren entsprechende Reaktion anzunehmen. Erste Berechnungen von Gade et al. lassen darauf schließen, dass die η^1 - und η^2 -Hydrazidoisomere weitgehend isotherm sind. Eine N-N-Spaltung zum terminalen Metalla-nitren ist thermodynamisch nicht erreichbar, die Bindung des Substrats muss aber dazu führen, dass die große Energielücke zwischen den beiden Spezies (ca. 60 kcal mol⁻¹) thermodynamisch überwunden

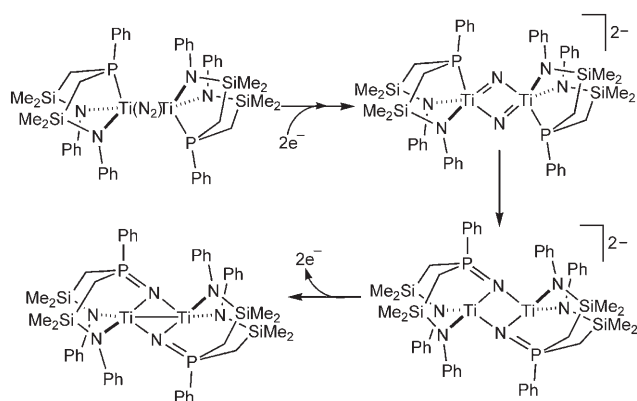
werden kann.^[7] DFT-Rechnungen von Mountford et al. weisen darauf hin, dass die N_βR_2 -Gruppe am α -Stickstoff die $\text{Ti}=\text{N}_\alpha$ -Bindung durch einen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-}\pi^*$ -antibindenden Beitrag der N-N-Bindung der Hydrazido-Zwischenstufe zum HOMO destabilisiert.^[10] Wenn ein Wechsel der Haptizität am Hydrazido-Motiv von η^1 zu η^2 die Bildung des Metalla-nitrens fördert, dann sollte die Zugabe von Lewis-Basen die Geschwindigkeit dieser Umwandlungen herabsetzen. Es ist unwahrscheinlich, dass in dieser Reaktionsfolge ein „nacktes“ oder terminales Metalla-nitren erzeugt wird, da das Substrat zuerst mit dem α -Stickstoff wechselwirken muss, bevor der irreversible Bruch der N-N-Bindung erfolgt. Ist es in Mountfords Fall^[8] möglich, dass das Alkin eine [2+1]-Cycloaddition mit dem α -Stickstoff einer η^2 -Hydrazido-Zwischenstufe eingeht und durch Spaltung der N-N-Bindung und Wanderung des NPh_2 zum Metallzentrum ein Arizenid entsteht? Solch eine Arizenid-Zwischenstufe wäre dann für eine Ringöffnung durch NPh_2 zugänglich und würde das diphenylsubstituierte Vinylimid ergeben (Schema 4). Wir gehen davon aus, dass Untersuchungen des Reaktionsmechanismus aufzeigen können, welche Zwischenstufen während der Stickstoffatom-Übertragung gebildet werden.



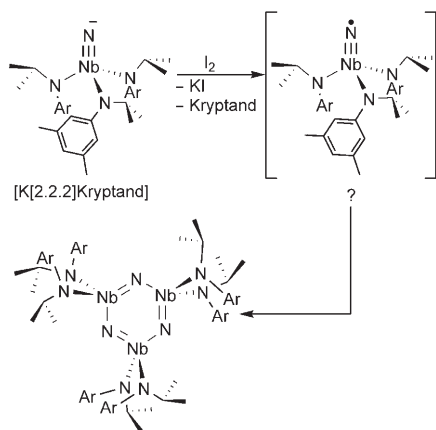
Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von 1,2-Diaminoalkenen aus dem Hydrazidokomplex in Schema 3. $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$.

Die durch die Arbeitsgruppen von Bergman,^[9] Gade^[7] und Mountford^[8] entwickelten Systeme sind nicht die einzigen Beispiele für Metalla-nitrenäquivalente früher Übergangsmetalle, die durch N-N-Spaltung erzeugt werden. Kürzlich haben Fryzuk et al. ein elektrophiles Titan-nitrid als Zwischenstufe bei der Aktivierung, Reduktion, Spaltung und unvollständigen Übertragung von N_2 auf einen anhängenden Phosphanarm eines Pinzettenliganden vorgeschlagen (Schema 5).^[11] Cummins et al. haben auch die Oxidation eines Niobnitridanions $[\text{K}[2.2.2]\text{Kryptand}][\text{N}=\text{Nb}(\text{N}(\text{iPr})\text{Ar})_3]$ ($\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit I_2 zu einem cyclischen Niobazen-Trimer beschrieben (Schema 6).^[12] Das Nitridanion wurde durch Aktivierung von N_2 und reduktive Spaltung erhalten, und die Oxidation könnte über eine kurzlebige Nitridradikal-Zwischenstufe ablaufen (Schema 6).^[12]

Die Spaltung der N-N-Bindung ist nicht der einzige Zugang zu Metalla-nitrenen. Die Arbeitsgruppe von Meyer hat ebenfalls eine Quelle für Metalla-nitrenäquivalente entdeckt, und zwar durch Spaltung einer N-Si-Bindung, wenn eine Urantrimethylsilylimid-Vorstufe kleinen π -Säuren ausgesetzt wird.^[13] $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{U}\{(\text{tBuArO})_3\text{tacn}\}]$ (mit $(\text{tBuArOH})_3$ -



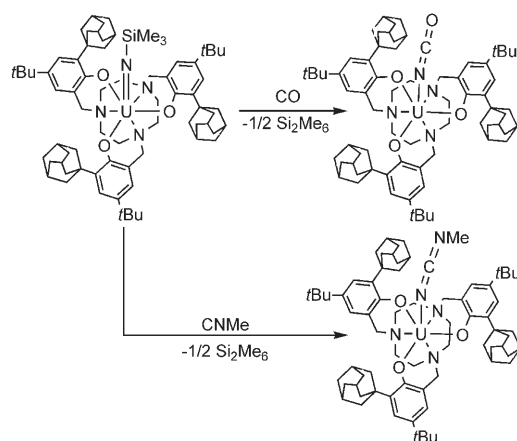
Schema 5. Aktivierung von N_2 und nachfolgende Reduktion, Spaltung und unvollständige Stickstoffübertragung auf einen anhängenden Phosphanliganden.



Schema 6. Oxidation eines Nitridkomplexes mit Iod und Trimerisierung nach Verlust eines Liganden $HNiPrAr$. $Ar = 3,5-Me_2C_6H_3$.

tacn = 1,4,7-Tris(3-adamantyl-5-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononan reagiert glatt zu den Isocyanat- $[(OCN)U\{(tBuArO)_3tacn\}]$ und Carbodiimid-Komplexen $[(MeNCN)U\{(tBuArO)_3tacn\}]$, wenn es mit CO bzw. CNMe behandelt wird (Schema 7).^[13] Die Bildung von Si_2Me_6 im Reaktionsgemisch deutet darauf hin, dass auch ein radikalischer Reaktionsweg wirksam sein könnte. Daher sollte eine solche Möglichkeit für N-N-Bindungsspaltungen, wie sie die Arbeitsgruppen von Gade,^[7] Mountford^[8] sowie Bergman und Walsh^[9] berichtet haben, nicht ausgeschlossen werden. Die sterisch anspruchsvollen Liganden um das Uranzentrum könnten jedoch die Wanderung der Trimethylsilylgruppe zum Metall verhindern.

Die Reaktivität früher Übergangsmetallkomplexe mit elektrophilem Nitrid ist noch weitgehend unerforscht, insbesondere was die Möglichkeiten zur Synthese dieser Spezies betrifft. Hydrazide früher Übergangsmetalle – Systeme also, die für katalytische Reaktionen wie die Hydrohydrazinierung^[14] und Iminohydrazinierung^[14g,15] von Alkinen interessant sind – können jetzt als maskierte Metallanitrene aufgefasst werden, die sich durch eine Aktivierung der N-N-Bindung freisetzen lassen. Mechanistische Studien von Komplexen, die sich wie ein maskiertes Metallaniten verhalten,



Schema 7. Verlust der Trimethylsilylgruppe eines Urantrimethylsilylimid-Komplexes und Behandlung mit CO oder MeNC führen zu Isocyanat- bzw. Carbodiimid-Komplexen.

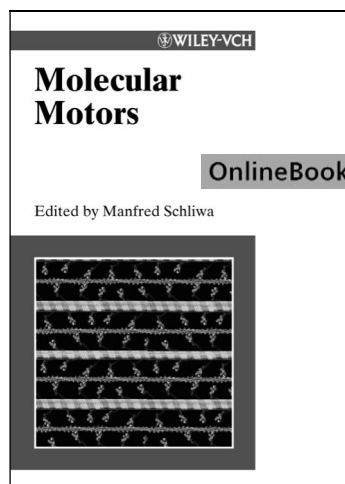
sollten Anhaltspunkte liefern, wie diese Art von reaktiven funktionellen Spezies katalytisch eingesetzt und vielleicht sogar isoliert werden kann.

Online veröffentlicht am 31. Januar 2008

- [1] a) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**; b) W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 8, 369; c) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 413; d) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 955.
- [2] Ein Beispiel: C. Newton, K. D. Edwards, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4032, zit. Lit.
- [3] a) D. C. Ware, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4605; b) H. W. Lam, C. M. Che, K. Y. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1411; c) K. D. Demadis, E.-S. El-Samanody, G. M. Coia, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 535; d) K. D. Demadis, T. J. Meyer, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5678; e) S. B. Seymore, S. N. Brown, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 462; f) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6252.
- [4] a) W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 418; b) W. P. Griffith, D. Pawson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 253; c) W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 417; d) K. D. Demadis, M. Bakir, B. G. Kleszczewski, D. S. Williams, P. S. White, T. J. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 511; e) D. S. Williams, T. J. Meyer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 823; f) M. H. V. Huynh, E.-S. El-Samanody, K. D. Demadis, T. J. Meyer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1403; g) K. D. Demadis, T. J. Meyer, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3610; h) T. J. Crevier, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5595; i) T. J. Crevier, J. M. Mayer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1891; j) A. G. Maestri, K. S. Cherry, J. J. Toboni, S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7459; k) S. N. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9752.
- [5] a) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, 268, 861; b) C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8623.
- [6] J.-P. F. Cherry, A. R. Johnson, L. M. Baraldo, Y.-C. Tsai, C. C. Cummins, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, K. B. Capps, C. D. Hoff, C. M. Haar, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7271.

- [7] H. Herrmann, J. L. Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8426.
- [8] J. D. Selby, C. D. Manley, M. Feliz, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2007**, 4937.
- [9] P. J. Walsh, M. J. Carney, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6343.
- [10] T. B. Parsons, N. Hazari, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8442.
- [11] L. Morello, P. Yu, C. D. Carmichael, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12796.
- [12] D. J. Mindiola, K. Meyer, J.-P. F. Cherry, T. A. Baker, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 1622.
- [13] I. Castro-Rodríguez, H. Nakai, K. Meyer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2389.
- [14] a) J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923; b) C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2853; c) L. Ackermann, R. Born, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9541; d) V. Khedkar, A. Tillack, M. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3123; e) Y. Li, Y. Shi, A. L. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1794; f) A. Tillack, H. Jiao, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409; g) S. Banerjee, Y. Shi, C. Cao, A. L. Odom, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5066; h) A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225.
- [15] S. Banerjee, A. L. Odom, *Organometallics* **2006**, *25*, 3099.

Concise Insight of 20 Years of Research



2002. XXII, 582 pages,
129 figures 48 in color,
20 tables. Hardcover.
ISBN 978-3-527-30594-0
€ 189.- / £ 120.- / US\$ 230.-

MANFRED SCHLIWA, *University
of Munich, Germany (Ed.)*

Molecular Motors

Cell motility, virus transport and developmental asymmetry are examples of biological processes related to the function or malfunction of the minute machinery of molecular motors. This handbook brings together current knowledge on the functionality, regulation, and interactions of cytoskeletal, DNA, and rotary motors. Leading experts present principles and applications ranging from atomic structure, biochemistry, and biophysics to

cell biology, developmental biology and pathology - all set to become a "classic" in the years to come.

"...essential reading for graduate students in the field of cell motility and molecular motors...
recommend it enthusiastically..."
- *Nature Cell Biology*

35180705_kn

Register now for the free
WILEY-VCH Newsletter!
www.wiley-vch.de/home/pas

WILEY-VCH • P.O. Box 10 11 61 • D-69451 Weinheim, Germany
Fax: +49 (0) 62 01 - 60 61 84
e-mail: service@wiley-vch.de • <http://www.wiley-vch.de>

 **WILEY-VCH**