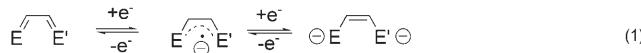


Etablierung der chelatbildenden α -Azocarbonyl-Funktion in π -Akzeptor-Liganden

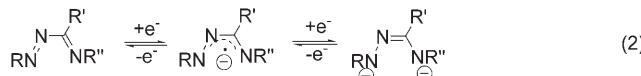
Sayak Roy, Monika Sieger, Biprajit Sarkar, Brigitte Schwederski, Falk Lissner, Thomas Schleid, Jan Fiedler und Wolfgang Kaim*

Im Gedenken an Hans Bock

Zweistufige Vierzentren-Redoxsysteme [siehe Gl. (1)] mit koordinierenden Heteroatomen in den 1,4-Positionen haben seit langem eine herausragende Bedeutung in der Koordinationschemie als potenziell „nicht-unschuldige“^[1] Chelatliganden. Die reduzierbaren α -Diimine ($E, E' = NR$) einschließlich der 1,4-Diazabutadiene,^[2] *o*-Chinondiimine^[3] oder „Polypyridine“ von der Art des 2,2'-Bipyridins oder 1,10-Phenanthrolins^[4] wurden häufig unter dem Aspekt der lichtinduzierten Ladungsübertragung untersucht, auf der anderen Seite können die leichter reduzierbaren α -Diketone und insbesondere die *o*-Chinone ($E, E' = O$)^[5] in ihren Übergangsmetallkomplexen den Effekt der Redoxisomerie („Valenztautomerie“) aufweisen.^[6] Die verwandten Komplexe mit α -Dithiolen-Liganden ($E, E' = S$), seit langem bekannt^[7] und kürzlich neu untersucht,^[8] werden oft als prototypische Koordinationsverbindungen mit teilweise kovalenten Metall-Donor-Bindungen beschrieben.



Donorgemischte Systeme $E \neq E'$ sind ebenfalls bekannt, etwa in Form der α -Iminoketone^[9] ($E = NR$, $E' = O$, insbesondere *o*-Chinonmonoimin-Derivate^[1a]), als α -Iminopyridine^[10] oder auch als α -Azoimine, $RNNC(R')NR''$ [Gl. (2)], unter Einbeziehung der stark π -akzeptierenden Azofunktionen^[11] und heteroaromatischer Komponenten wie Pyridine oder Tetrazine.^[12] Komplexe reduzierter α -Azoimine wurden kürzlich durch Ringöffnung von 1,2,4,5-Tetrazinen erhalten.^[13]



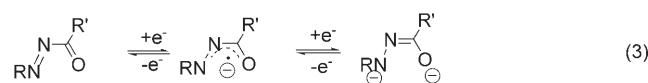
[*] S. Roy, Dr. M. Sieger, Dr. B. Sarkar, Dr. B. Schwederski, Dr. F. Lissner, Prof. Dr. T. Schleid, Prof. Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

Fax (+49) 711-685-64165
E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

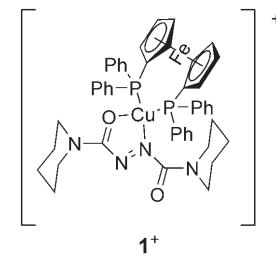
Dr. J. Fiedler
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry
v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic
Dolejškova 3, 18223 Prag (Tschechische Republik)

Die bislang wenig beachtete Kombination $RNNC(R')O$ [Gl. (3)], bei der π -elektronenarme^[14] Carbonyl- und Azo-Funktionen verknüpft sind, wurde in zwei- und einelektronenreduzierter Form beschrieben und strukturell charakterisiert,^[15] allerdings wurde noch nicht über die unreduzierte Anordnung $N=N-C=O$ als Teil eines isolierten Chelatkplexes berichtet.



Hier liefern wir den spektroskopischen und strukturellen Nachweis für eine derartige Konfiguration am Beispiel der Heterozweikern-Verbindung $[\text{Cu}^1(\text{adc-pip})(\text{dppf})](\text{BF}_4)$, **(1)**-(BF_4), die als tiefviolette Substanz aus der Reaktion von Azodicarbonylsäuredipiperid (adc-pip) mit $[\text{Cu}(\text{dppf})-(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$ (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) erhalten wurde.^[16a] Azodicarbonyl-Verbindungen $[R(O)CN(CO)R]'$ sind nicht nur nützliche Reagentien in der organischen Synthese,^[17] sondern auch einzigartige „nicht-unschuldige“ Liganden mit Verbrückungstendenz,^[15] während das metallorganische dppf als Ligand für Strukturzwecke, Elektronenübertragung und Katalyse wohletabliert ist.^[18]

Die Molekülstruktur von **1**⁺ (Abbildung 1)^[19] illustriert, dass eine der $N=N-C=O$ -Funktionen das Kupfer(I)-Zentrum



im heterozweikernigen $[\text{Cu}(\text{dppf})]^+$ chelatisiert, ohne zur monoanionischen (radikalischen) oder dianionischen Stufe reduziert zu sein. Diese Interpretation folgt nicht nur aus der Zusammensetzung der Substanz, sondern auch aus der Analyse der stark alternierenden Intrachelatbindungen mit Bindungslängen von $d_{N=N} = 1.258(7)$, $d_{C-N} = 1.466(8)$ und $d_{C=O} = 1.234(7)$ Å. Offenbar existiert nur eine relativ schwache π -

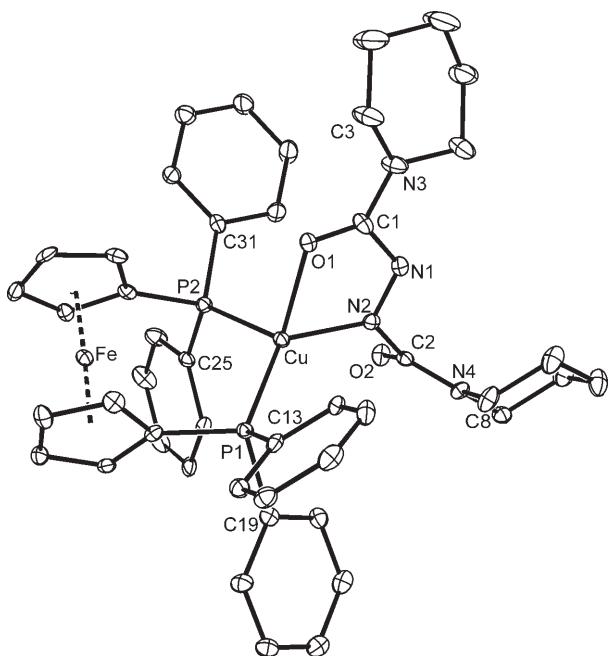


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations im Kristall von $(\mathbf{1})(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu-P1 2.228(2), Cu-P2 2.254(2), Cu-N2 1.990(5), Cu-O1 2.170(4), C1-O1 1.234(7), C1-N1 1.466(8), N1-N2 1.258(7), N2-C2 1.470(7), C2-O2 1.216(7), Cu-Fe 4.048; P1-Cu-P2 109.85(6), P1-Cu-N2 128.01(15), P1-Cu-O1 116.66(12), P2-Cu-N2 115.71(14), P2-Cu-O1 104.02(12), N2-Cu-O1 75.29(17).

Rückbindung von dieser Kupfer(I)-Form, was sonst zur Verlängerung von Doppelbindungen und zur Verkürzung der Einfachbindung oder sogar zur Reduktion des Liganden führen würde. Mit $d_{\text{Cu}-\text{N}} = 1.990(5)$ und $d_{\text{Cu}-\text{O}} = 2.170(4)$ \AA ist das Metallchelat verhältnismäßig unsymmetrisch, in Einklang mit sehr unterschiedlichen Basizitäten von N und O; der Diederwinkel zwischen den Ebenen P1-Cu-P2 und O1-Cu-N2 beträgt 87.14° , sodass die Koordination am Metall als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden kann. Die Stabilität dieser Konfiguration mit nicht-reduziertem $\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ wird vermutlich durch die Starrheit des Komplexfragments $[\text{Cu}(\text{dppf})]^+$ begünstigt.

Ein verwandter Komplex, $[\text{Cu}(\text{adc-NMe}_2)(\text{dppf})](\text{BF}_4)$, **(2)(BF₄)**, konnte aus Azodicarbonsäurebis(dimethylamid) erhalten werden.^[16] In beiden Fällen war es nicht möglich, vierkernige Cu_2Fe_2 -Verbindungen^[15] zu synthetisieren, möglicherweise wegen räumlicher Abstoßung. Die Aufnahme eines Elektrons durch $\mathbf{1}^+$ bei -0.87 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ bei -70°C ^[20] liefert einen neutralen Radikalkomplex $[\text{Cu}^1(\text{adc-pip}^-)(\text{dppf})]$, charakterisiert durch ein teilweise strukturiertes EPR-Signal mit 16 mT Gesamtbreite bei $g = 2.0073$. Aufschlussreich ist die spektroelektrochemische Verfolgung der Reduktion durch Carbonyl-Schwingungsspektroskopie (Abbildung 2). Diese zeigt, neben einer nur geringfügigen Veränderung ($1712 \rightarrow 1708 \text{ cm}^{-1}$) der nicht-koordinierten Carbonylgruppe, eine erhebliche Verschiebung der Absorption der koordinierten $\text{C}=\text{O}$ -Funktion zu niedrigeren Energien (von 1672 zu 1565 cm^{-1}).^[16b] Die zweite Reduktion bei -1.76 V erfolgt ebenfalls im Chelatring [Gl. (3)],

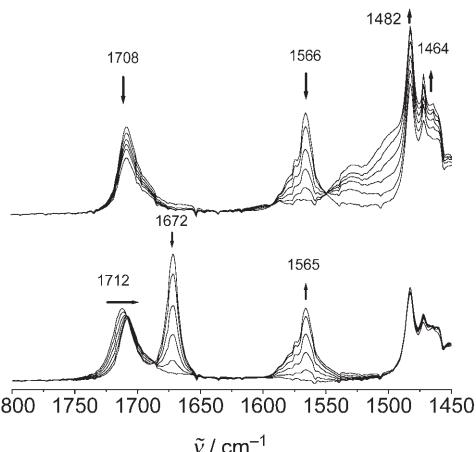


Abbildung 2. IR-Spektroelektrochemie der Umwandlung $\mathbf{1}^+ \rightarrow \mathbf{1}^-$ (unten) und $\mathbf{1}^- \rightarrow \mathbf{1}^-$ (oben) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$.

$\text{R}' = \text{C}(\text{O})\text{pip})$], wie aus der Verschiebung von $\tilde{\nu}_{\text{CO}(\text{coord.})}$ zu 1482 cm^{-1} und aus der unveränderten Absorption bei 1708 cm^{-1} (Abbildung 2) für $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ der nicht-koordinierten Carbonylgruppe deutlich wird.

Die schrittweise Reduktion von $(\mathbf{1})(\text{BF}_4)$ wird von UV/Vis-spektroskopischen Änderungen begleitet. Im ersten Schritt erfolgt eine bathochrome Verschiebung der Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande (MLCT, $\text{d}(\text{Cu}^1) \rightarrow \pi^*$) von 520 nm ($\epsilon = 2550 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nach 640 nm ($\epsilon = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),^[16b] im zweiten Schritt verschwindet die Absorption im Sichtbaren aufgrund der vollständigen Besetzung des π -Akzeptor-Molekülorbital durch zwei Elektronen.

Die Oxidation von $(\mathbf{1}^+)(\text{BF}_4)$ bei $+0.37$ V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ erfolgt reversibel an der Ferrocen-Funktion, was durch die nahezu unveränderten Carbonyl-Streckschwingungsbanden und das Entstehen einer für Ferrocen typischen^[21] Absorptions-schulter bei ca. 770 nm zusätzlich zur hypsochrom verschobenen MLCT-Bande ($520 \rightarrow 462 \text{ nm}$, $\epsilon = 3170 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bestätigt wird.^[16b]

Wir konnten somit zeigen, dass das heterozweikernige Komplexkation $[\text{Cu}(\text{dppf})]^+$ lediglich eine Ladungsübertragungswechselwirkung gegenüber der starken π -Akzeptor-Chelatfunktion $\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ aufweist, ohne dass vollständiger Elektronentransfer stattfindet. Als Ursache werden sterische Abstoßung und die Donorwirkung der Dialkylamino-Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom angenommen. Dadurch wurde es erstmals möglich, einen Metallkomplex mit unreduziertem α -Azocarbonyl-Liganden spektroskopisch und strukturell zu charakterisieren. Weitere potenzielle Chelatsysteme mit der Gruppe $\text{RN}=\text{N}-\text{C}(\text{R}')=\text{O}$ sind daher als neue π -Akzeptor-Liganden vorstellbar.

Eingegangen am 19. März 2008
Online veröffentlicht am 9. Juli 2008

Stichwörter: Azocarbonylverbindungen · Chelatliganden · IR-Spektroskopie · Kupfer · Zweikernkomplexe

- [1] a) P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213; b) M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275.
- [2] a) H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 520; b) G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151; c) N. Muresan, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Dalton Trans.* **2007**, 4390; d) M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1228; e) H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814.
- [3] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, B. Sarkar, W. Kaim, J. van Slageren, C. Duboc, J. Fiedler, *Dalton Trans.* **2008**, 1355, zit. Lit.
- [4] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, *12*, 135.
- [5] a) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331; b) S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5810.
- [6] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*–*217*, 99.
- [7] „Dithiolene Chemistry“: *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 52 (Hrsg.: E. I. Stiefel, K. D. Karlin), Wiley, Hoboken, **2004**.
- [8] K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552.
- [9] a) C. C. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7880; b) C. Bessenbacher, W. Kaim, Z. Anorg. Allg. Chem. **1989**, *577*, 39; c) A. Alberti, C. M. Camaggi, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 355.
- [10] C. C. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3181.
- [11] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin, J. Kroner, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 457.
- [12] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*–*221*, 463; b) D. Datta, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1085; c) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 126.
- [13] S. Maji, B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, S. M. Mobin, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1316.
- [14] A. Modelli, D. Jones, S. Rossini, G. Distefano, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3257.
- [15] a) M. Moschersch, J. S. Field, W. Kaim, S. Kohlmann, M. Krejčík, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 211; b) V. Kasack, W. Kaim, H. Binder, J. Jordanov, E. Roth, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1924; c) S. Roy, M. Sieger, P. Singh, M. Niemeyer, J. Fiedler, C. Duboc, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1699.
- [16] a) Die Komplexe wurden über folgende allgemeine Arbeitsvorschrift hergestellt (Details beziehen sich auf **(1)(BF₄)**): Eine Mischung aus $[\text{Cu}(\text{dppf})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (0.050 g, 0.714 mmol) und Azodicarbonsäuredipiperid (adc-pip) (0.020 g, 0.792 mmol) in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde 8 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt, wodurch eine tiefviolette Lösung entstand. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde eine dunkler Feststoff erhalten, der mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Die tiefviolette
- Substanz wurde aus Dichlormethan/Hexan (1:5) umkristallisiert. Ausbeute 41 mg (55 %); ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{CuF}_4\text{FeN}_4\text{O}_2\text{P}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (%): C 54.18, H 4.84 N 5.38; gef.: C 55.62, H 5.10, N 5.49; ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ = 1.61–1.82 (m, Piperidid), 3.42 (m, Piperidid), 3.75 (m, Piperidid), 4.32 (s, 4H, Cp), 4.52 (s, 4H, Cp), 7.35 ppm (m, 20H, Ph); ³¹P-NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ = –6.87 ppm; IR (CH_2Cl_2): 1672 cm^{-1} (koordiniertes C=O), 1712 cm^{-1} (freies C=O). Komplex **(2)(BF₄)**: Ausbeute 45 mg (65 %); ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{CuF}_4\text{FeN}_4\text{O}_2\text{P}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (%): C 51.20, H 4.40, N 5.82; gef.: C 50.77, H 4.46, N 5.87; ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ = 2.98 (s, 6H, CH_3), 3.16 (s, 6H, CH_3) 4.32 (s, 4H, Cp), 4.40 (s, 4H, Cp), 7.42 ppm (m, 20H, Ph); ³¹P-NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): –7.58 ppm; IR (CH_2Cl_2): 1686 (koordiniertes C=O), 1716 cm^{-1} (freies C=O). b) Spektroelektrochemische Daten für das System **2⁺/2**: IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$ Bu_4NPF_6): 1716–1714 ($\nu_{\text{CO}(\text{unkoord.})}$), 1686–1585 cm^{-1} ($\nu_{\text{CO}(\text{koord.})}$); UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$ Bu_4NPF_6): 521–626 nm. System **2⁺/2²⁺**: UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$ Bu_4NPF_6): 521–472 nm. Die zweite Reduktion **2/2[–]** erwies sich als nicht ausreichend reversibel für Spektroelektrochemie.
- [17] T. Y. S. But, P. H. Toy, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1340.
- [18] a) J. Pawlas, Y. Nakao, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3669; b) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852; c) W. Kaim, T. Sixt, M. Weber, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–*639*, 167; d) T. Sixt, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 80.
- [19] a) Einkristalle von **1**·H₂O wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Dichlormethan-Lösung erhalten und mittels Mo_{Kα}-Strahlung (0.71073 Å) untersucht. $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{BCuF}_4\text{FeN}_4\text{O}_2\text{P}_2$, $M_r = 937.02 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 18.9131(12)$ Å, $b = 9.3832(6)$ Å, $c = 26.1565(12)$ Å, $\beta = 106.199(4)$ °, $V = 4457.6(5)$ Å³, $T = 100(2)$ K, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.450 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.937 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max.}} = 56.52^\circ$, 8692 unabhängige Reflexe ($R(\text{int.}) = 0.0005$), $R_1 = 0.0840$, $wR2 = 0.1967$ [für 6280 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$], $R_1 = 0.1229$, $wR2 = 0.1784$ (alle Daten), GOF (F^2) = 1.120, Daten/Restraints/Parameter = 8692/0/555, Restelektronendichte 1.808 und –1.520 e Å^{–3}. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an F^2 (volle Matrix) unter Verwendung von SHELLX-97 (SHELXTL). CCDC 682007 enthält 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; b) G. M. Sheldrick, SHELLX-97 Program for Crystal Structure Solution and Refinement, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [20] Bei höheren Temperaturen sind die cyclovoltammetrischen Wellen verzerrt, vermutlich durch Konformationsänderungen der nicht-koordinierten Carboxamido-Funktion. Untersuchungen dieses Phänomens werden an anderer Stelle beschrieben. Die freien Liganden werden bei ca. –2.3 V vs. $\text{Fc}^{+/\text{o}}$ irreversibel reduziert.
- [21] a) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1984**; b) R. Prins, *Chem. Commun.* **1970**, 280.