

Metallkomplexe von Aminylradikalen

Robin G. Hicks*

Elektronische Strukturen · N-Liganden · Radikale · Stickstoff · Übergangsmetalle

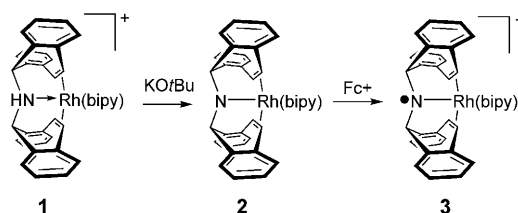
Bei Übergangsmetallkomplexen mit offenschaliger Elektronenkonfiguration liegt die Spindichte normalerweise mehr oder weniger am Metallion: Das ungepaarte Elektron (oder die Elektronen) befindet sich in den d-Orbitalen des Metalls und wird kaum zu den Liganden in der inneren Koordinationssphäre verschoben. Metallkomplexe mit einem ungepaarten Elektron am Liganden sind relativ selten, jedoch keineswegs unbekannt. Semichinon-Anionen^[1] und Phenoxyle^[2] sind zwei Beispiele für delokalisierte π -Radikale, die als Liganden über Sauerstoffatome an Metallzentren binden. Diesen beiden Klassen radikalischer Liganden wurde wegen ihrer Bedeutung für die bioanorganische Chemie und ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften große Beachtung geschenkt.

Radikalliganden mit Stickstoffatomen als Donoren sind ebenfalls bekannt. In diese Gruppe gehören verschiedene Radikalanionen^[3] und neutrale Radikale, beispielsweise Verdazyle^[4] und Thiazyle.^[5] In den meisten Fällen ist das ungepaarte Elektron über das konjugierte π -System des Liganden delocalisiert, und die Radikale sind auch im nicht-koordinierten Zustand stabil; die meisten Spezies sind in Lösung beständig und einige (z.B. Verdazyle und Thiazyle) sind isolierbare Verbindungen.

Aminylradikale (R_2N^\bullet), die wohl einfachsten organischen Stickstoffradikale, sind gewöhnlich sehr instabil und kurzlebig.^[6,7] Frühere Behauptungen,^[8,9] dass bestimmte Metallkomplexe als Metallaminyle formuliert werden könnten (Abbildung 1a), wurden nicht bestätigt.^[10,11] In diesen und anderen Fällen^[12] ist die Formulierung von Metallaminylen jedoch von zweitrangiger Bedeutung, und die Spezies werden weiterhin am besten als Metallamide beschrieben (Abbildung 1b). Andere Komplexe, für die zwingendere Beweise für einen Metallaminyl-Charakter vorlagen, waren für eine Isolierung nicht ausreichend stabil, sodass sich ihre Charak-

terisierung auf spektroskopische In-situ-Studien beschränkte.^[13] Somit wurden Komplexe von Metallaminylradikalen als flüchtige Spezies angesehen, die zur Umwandlung in die Metallamid-Konfiguration neigen (Abbildung 1b).

Der erste isolierbare Komplex eines Aminylradikals wurde 2005 von Grützmacher et al. beschrieben.^[14] Die Deprotonierung der NH-Gruppe des kationischen Rhodium(I)-Amins **1** führte zum neutralen Rhodium(I)-Amid **2** (Schema 1). Komplex **2** kann leicht oxidiert werden ($E^0 = -0.55$ V



Schema 1. Synthese des Rhodium(I)-Aminyl-Komplexes **3**. bipy = 2,2'-Bipyridin, Fc^+ = Ferrocenium.

gegen Ferrocen/Ferrocenium in DMSO) und bildet nach Reaktion mit dem Ferroceniumkation das Kation **3**, dessen $CF_3SO_3^-$ -Salz im festen Zustand und in Lösung stabil ist. EPR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich der größte Teil der Spindichte am Stickstoffatom befindet, was die Formulierung von **3** als Rhodium(I)-Komplex eines neutralen Aminylradikals gegenüber dem Rhodium(II)-Amid bevorzugt. Die EPR-Daten wurden durch DFT-Rechnungen bestätigt, die Spindichten von 57% am Stickstoffatom und 30% am Rhodiumatom voraussagen (Abbildung 2a). Das



Abbildung 1. Elektronische Grenzstrukturen von $M-NR_2$ -Fragmenten: a) Metallaminylradikal und b) Metallamid.

[*] Prof. Dr. R. G. Hicks
Department of Chemistry, University of Victoria
PO Box 3065 STN CSC, Victoria, B.C. V8W 3V6 (Kanada)
Fax: (+1) 250-721-7147
E-Mail: rhicks@uvic.ca
Homepage: <http://www.chemistry.uvic.ca/rgh.html>

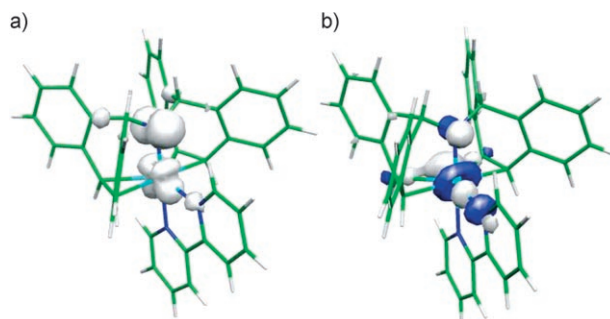
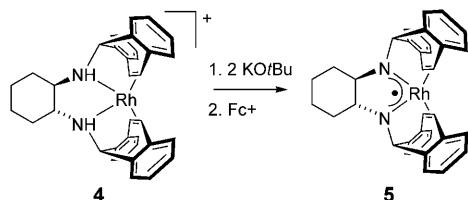


Abbildung 2. a) Spindichte und b) SOMO für **3**. Rh türkis, N blau, C grün, H weiß. Wiedergabe nach Lit. [14] mit Genehmigung der AAAS.

einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) von **3** (Abbildung 2b) besteht im Wesentlichen aus dem 2p-Orbital des Stickstoffatoms, hat aber auch Rh-N-antibindenden Charakter. Diese Beobachtung wurde experimentell bestätigt: Die Rh-N-Bindung in **3** (1.936(3) Å) ist kürzer als in **2** (2.045(3) Å), in dem das SOMO von **3** doppelt besetzt ist.

Die Stabilität von **3** beruht auch auf den spezifischen Substituenten der Aminylgruppe R_2N^{\bullet} . Das Stickstoffatom trägt zwei 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl- oder „trop“-Gruppen, die sterisch abschirmend wirken. Außerdem stellen die anhängenden C-C-Doppelbindungen zusätzliche Koordinationsstellen für das Metallatom zur Verfügung, sodass ein stärker bindender dreizähliger Ligand mit festgelegter Konformation resultiert, der eine maximale Wechselwirkung zwischen dem Amin(yl)-Donor und dem Metallion ermöglicht.

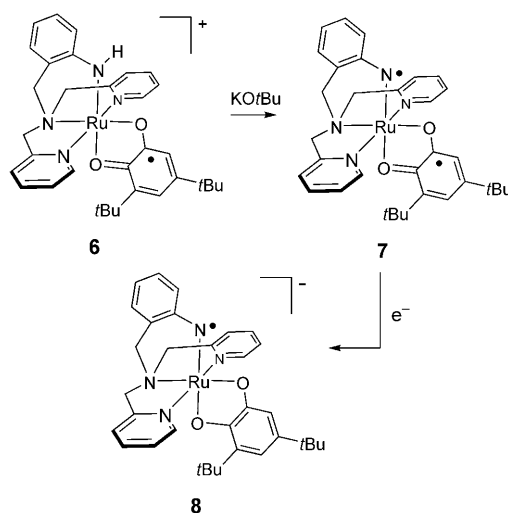
Der trop-Substituent spielt eine wichtige Rolle im ähnlichen Aminylkomplex **5**, der ebenfalls von Grützmacher et al. beschrieben wurde.^[15] In diesem Beispiel führt die doppelte Deprotonierung des kationischen Rhodium(I)-Diamins **4** zum entsprechenden anionischen Diamid. Die Einelektronenoxidation des Diamids liefert den Komplex **5** (Schema 2),



Schema 2. Synthese des Rhodium(I)-Aminyl-Komplexes **5**.

der formal als Rhodium(I)-Spezies mit einem Amid und einem neutralen Aminyl donor beschrieben werden kann. EPR-Daten und die Ergebnisse von DFT-Rechnungen deuten an, dass sich die Spindichte auf die beiden Stickstoffatome (insgesamt 56 %) und das Metallatom (41 %) verteilt. Somit kann für **5** ein delocalisierter Radikalanionligand postuliert werden, in dem die Delokalisierung „über das Metallzentrum“ verläuft. Eigenartigerweise scheint die angenommene Delokalisierung in **5** (im Vergleich zu **3**) nicht mit den Stabilitäten der beiden Aminylkomplexe zu korrelieren: Der Komplex **5** ist ein reaktiverer Wasserstoffabstraktor, der auch dem Lösungsmittel Wasserstoffatome entzieht, sodass noch keine Röntgenstrukturanalyse gelang.

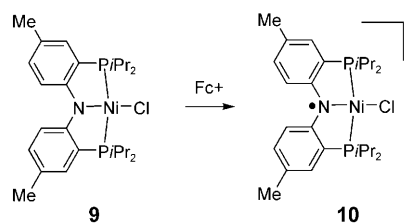
Tanaka et al.^[16] berichteten über einen ganz anderen Typ Aminylkomplex. Als radikalische Vorstufe dient das Kation **6**, eine Ruthenium(III)-Spezies mit einem Semichinon-Radikalanion und einem koordinierten Anilidanion $ArNH^-$, das Teil eines vierzähligen Liganden ist (Schema 3). Das NH-Proton von **6** kann mit KOtBu unter Bildung der Neutralverbindung **7** abgespalten werden, die als ein Ruthenium(III)-Semichinon-Komplex eines $ArN^{\bullet-}$ -Imidliganden beschrieben werden könnte. Jedoch spricht das Tieftemperatur-EPR-Spektrum für eine Triplettpezies, die nicht auf einen Ruthenium(III)-Semichinon-Komplex zurückgeführt werden kann, da solche Spezies wegen einer starken antiferromag-



Schema 3. Synthese der Ruthenium(II)-Aminyl-Komplexe **7** und **8**.

netischen Kopplung zwischen Rutheniumzentrum und Semichinonligand keine EPR-Signale ergeben. Resonanz-Raman-Spektroskopie und Rechnungen charakterisieren **7** vorzugsweise als Ruthenium(II)-Semichinon-Komplex mit einem Aminylradikalanion $ArN^{\bullet-}$, in dem ein intramolekularer Elektronentransfer vom Imid ArN^{2-} auf das Ruthenium(III)-Zentrum eingetreten ist. Aminylradikalanion-Anteile wurden bereits in anderen Metallimidokomplexen beobachtet,^[17,18] doch in **7** trägt $ArN^{\bullet-}$ entscheidend zur elektronischen Struktur bei. Die elektrochemische Reduktion von **7** liefert den anionischen Komplex **8**, in dem das Semichinon zu einem Catecholdianion reduziert wurde. Durch EPR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass ein ungepaartes Elektron am Aminylanion $ArN^{\bullet-}$ verbleibt; es wurden ein *g*-Wert um 2 und eine merkliche Hyperfeinkopplung zu einem Stickstoffatom beobachtet. DFT-Rechnungen ergaben, dass nahezu zwei Drittel der Spindichte am Stickstoffatom lokalisiert sind und im Wesentlichen kein Spin am Catecholat vorliegt.

Ein Merkmal des koordinierten Aminylradikalanions $ArN^{\bullet-}$ in **7** und **8** ist die erhebliche Spindichte am stickstoffsubstituierten Arenring. Dieses Charakteristikum ist auch bei einem neueren Aminylkomplex, dem Nickel(II)-System **10** von Mindiola et al., anzutreffen (Schema 4).^[19] Der quadratisch-planare Komplex **9** mit einem dreizähligen PNP-Amidoliganden kann zum $CF_3SO_3^-$ -Salz des Kations **10** oxidiert werden. Auch diese Spezies wurde mit verschiedenen Techniken untersucht, insbesondere Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zur Bestimmung der elektronischen Struktur.



Schema 4. Synthese des Nickel(II)-Aminyl-Komplexes **10**.

Die Ähnlichkeiten der Absorptionsprofile der L-Kanten von Nickel für **9** und **10** belegen, dass **9** nicht am Metallzentrum oxidiert wird. Insgesamt bestätigt die Charakterisierung von **10**, dass die Spezies bevorzugt als ein Nickel(II)-aminyl-Radikalkomplex beschrieben werden sollte – das heißt, bei der Reaktion von **9** mit Ferrocenium wird ein Elektron vom Amidstickstoffatom entfernt. Der größte Teil der Spindichte (69 %) befindet sich in **10** am Liganden und verteilt sich nahezu gleichmäßig auf das Stickstoffatom und die beiden aromatischen Substituenten (Abbildung 3). Ein kleinerer Anteil an Spindichte (26 %) ist am Nickelatom lokalisiert.

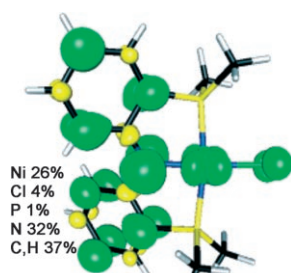


Abbildung 3. Spindichte in einem Modellkomplex für **10**. Ni blau, Cl grün, P gelb, N blau, C schwarz, H weiß. Wiedergabe nach Lit. [19] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Alle hier diskutierten Aminylradikalkomplexe haben ein wichtiges Merkmal gemeinsam. Obgleich sie am besten als metallkoordinierte Aminylradikale beschrieben werden, liegt dennoch ein wesentlicher Anteil der Spindichte am Metallion vor (und gegebenenfalls an anderen Stellen des Liganden), und der Beitrag der Metallorbitale zum SOMO ist nicht unerheblich. Daher sollten die kanonischen Formen in Abbildung 1 als Resonanzstrukturen aufgefasst werden; die tatsächliche Struktur liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen, was die Aminylradikale als neuartige „nicht-unschuldige“ Liganden identifiziert. Dieser Aspekt verdeutlicht die Herausforderungen bei der Aufklärung der elektronischen Strukturen von Metallaminylkomplexen. Dabei sollten die Möglichkeiten aller verfügbaren Untersuchungsmethoden ausgeschöpft werden; überdies sind theoretische Studien zur Ergänzung der experimentellen Arbeiten unerlässlich.

Die beschriebenen Metallaminylkomplexe haben eine weitere Gemeinsamkeit: Sie werden durch Oxidation von Metallamido- oder Metallimido-Vorstufen hergestellt. Angesichts des verbreiteten Einsatzes von chelatisierenden Amidoliganden in der Übergangsmetallchemie werden voraussichtlich noch viele weitere Aminylradikalkomplexe entdeckt werden. Solche Komplexe mit spintragenden, „nicht-unschuldigen“ Liganden^[20] könnten sich auch für chemische Umsetzungen als nützlich erweisen. So wurden beispielsweise

die Untersuchungen von Tanaka et al. zu den Ruthenium-anilindyl-Komplexen **7** und **8** durch die katalytische Aktivität eng verwandter Spezies angeregt.^[21,22] Es wurde gezeigt, dass die Aminylkomplexe **3** und **5** stöchiometrisch mit den Hydriden EH (E = SnR₃, SR; E = SiR₃ nur für **5**) zu den Dimeren EE und den entsprechenden Aminkomplexen **1** bzw. **4** reagieren.^[14,15] Kürzlich wurde auch berichtet, dass Iridiumanaloge von **5** als Kokatalysatoren bei der Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden wirken,^[23,24] was auf Perspektiven für Metallaminylkomplexe in der Katalyse hinweist.

Online veröffentlicht am 28. August 2008

- [1] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331.
- [2] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *50*, 151.
- [3] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187.
- [4] R. G. Hicks, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 597.
- [5] K. E. Preuss, *Dalton Trans.* **2007**, 2357.
- [6] A. R. Forrester, A. M. Hay, R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London, **1968**, S. 111.
- [7] *N-Centered Radicals* (Hrsg.: Z. B. Alfassi), Wiley, New York, **1998**.
- [8] D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 691.
- [9] D. Sellmann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 249.
- [10] R. Gross, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 856.
- [11] R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3596.
- [12] K. Pohl, K. Wieghardt, W. Kaim, S. Steenken, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 440.
- [13] F. N. Penkert, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildebrandt, S. Lecomte, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9663.
- [14] T. Buttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schonberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235.
- [15] P. Maire, M. Königsmann, A. Sreekanth, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6578.
- [16] Y. Miyazato, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5728.
- [17] E. Kogut, H. L. Wiencko, L. B. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11248.
- [18] G. C. Bai, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1856.
- [19] D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, J. C. Huffman, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3676.
- [20] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814.
- [21] T. Hino, T. Wada, T. Fujihara, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1596.
- [22] Y. Miyazato, T. Wada, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 745.
- [23] N. Donati, M. Königsmann, D. Stein, L. Udino, H. Grützmacher, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 721.
- [24] M. Königsmann, N. Donati, D. Stein, H. Schonberg, J. Harmer, A. Sreekanth, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3567.