

Was ist wirklich nötig, um Komplexe später Übergangsmetalle mit terminalen Oxo-Liganden zu stabilisieren?

Christian Limberg*

Dichtefunktionalrechnungen · Oxidationen ·
Oxo-Verbindungen · Pinzettenliganden · Platin

Die metallvermittelte Oxygenierung von organischen und anorganischen Substraten ist von fundamentaler Bedeutung, nicht nur in der Natur, sondern auch in akademischen und industriellen Laboratorien. Als repräsentative Beispiele für biologische Systeme lassen sich die Cytochrome P450 anführen oder auch die zahlreichen Molybdoenzyme, aus dem industriellen Bereich gehören der SOHIO-Prozess oder auch die Vanadiumoxid-katalysierte SO_2 -Oxidation zu den besonders wichtigen Verfahren, und aus dem präparativen Alltag sind einfache stöchiometrische Oxidationsmittel wie Permanganat-Salze genauso wenig wegzudenken wie Metall-Salen-Komplexe. Viele solcher Systeme entfalten ihre Wirkungskraft über terminale Oxo-Liganden, also über $\text{M}=\text{O}$ -Einheiten, die insofern besondere Beachtung erfahren. In diesem Zusammenhang verdient es eine kürzlich erschienene, bahnbrechende Arbeit^[1] zu einem neuartigen $\text{Pt}=\text{O}$ -Komplex, noch einmal vor einem allgemeineren Hintergrund beleuchtet zu werden.

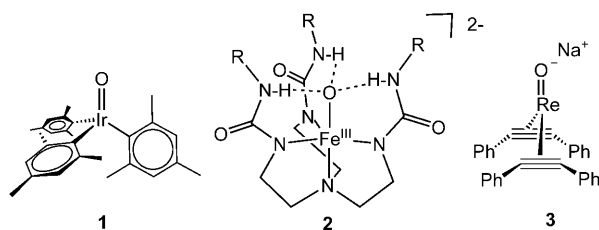
Betrachtet man den Übergangsmetallblock des Periodensystems, so stellt man im Hinblick auf das Auftreten terminaler Oxo-Liganden gewisse Trends fest, die sich als Konsequenz einer Balance zwischen d-Elektronen-Konfigurationseffekten und Oxidationsstufenstabilitäten^[2] ergeben. Im Bereich der frühen Übergangsmetalle (z.B. bei den Gruppen 4 und 5) findet man eine reichhaltige Oxo-Chemie (mit O^{2-} in allen möglichen Bindungsformen), wobei die entsprechenden Verbindungen sehr unreaktiv sind. Dies hat auch damit zu tun, dass die Zentralatome (abgesehen vom Vanadium) vergleichsweise redoxinert sind und daher gebundene Oxo-Liganden nicht bereitwillig übertragen; so können beispielsweise TiO_2 und ZrO_2 als Trägermaterialien für Katalysatoren eingesetzt werden.^[3] Vanadium hingegen, das eine Vielzahl von Oxidationsstufen einnehmen kann, ähnelt in seiner Oxo-Chemie eher den Gruppe-6-Elementen Molybdän und Wolfram, von denen unzählige Verbindungen

mit terminalen Oxo-Liganden bekannt sind. Während jedoch $\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}$ -Einheiten bei niedrigem Redoxpotential Oxo-Transfer-Reaktionen eingehen können, was auch von natürlichen Systemen genutzt wird,^[4] sind $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ -Einheiten vergleichsweise stabil und wirken häufig erst bei höheren Temperaturen oxidierend; Vanadium ist daher ein beliebtes Metall in der heterogenen Katalyse.^[5] Chrom steht ebenfalls in der Gruppe 6, doch $\text{Cr}^{\text{VI}}=\text{O}$ -Verbindungen verhalten sich deutlich reaktiver als $\text{M}^{\text{VI}}=\text{O}$ -Komplexe des Mo und des W: Sie gehören wie $\text{Mn}^{\text{VII}}=\text{O}$ -Verbindungen, denen sie viel ähnlicher sind, zu den stärksten Oxidationsmitteln.^[6,7] Wie in der Gruppe 6 nimmt die Reaktivität auch in der Gruppe 7 bei den höheren Homologen des Mangans ab, und den gleichen Trend findet man in der Gruppe 8, die schon zu den späten Übergangsmetallen gerechnet werden muss. Während hier die schwereren Elemente noch in den höchsten denkbaren Oxidationsstufen vorkommen und in diesen als Oxide mit 4 $\text{M}=\text{O}$ -Funktionen (OsO_4 und RuO_4) für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden können,^[8] gilt beim Eisen bereits die Oxidationsstufe +IV als stark oxidierend, und viele O_2 -aktivierende Oxygenasen machen sich solche $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Funktionen zu Nutze.^[9] Von Edelmetallen wie Ag, Au, Pd und Pt, die am äußeren Rand des Bereichs der späten Übergangsmetalle positioniert sind, waren bis vor wenigen Jahren keine Komplexe mit terminalen Oxo-Liganden bekannt. Was sind nun die Gründe dafür, dass beim Übergang vom ganz linken Rand des Übergangsmetallblocks zum rechten $\text{M}=\text{O}$ -Einheiten immer seltener werden und bereits in vergleichsweise niedrigen Oxidationsstufen stark oxidierend wirken? (Eisen- und Kupfer-Oxidase agieren beispielsweise bei viel höherem Redoxpotential als Molybdoenzyme.^[4])

Terminale Oxo-Liganden sind zum einen vergleichsweise harte Lewis-Basen und zum anderen starke π -Donoren; sie bilden daher besonders stabile Bindungen zu hochvalenten frühen (harten) Übergangsmetallionen, in deren Komplexen dann eine Delokalisation der Elektronen vom Sauerstoff in die leeren d-Orbitale erfolgen kann. Je weiter man im Periodensystem von den frühen zu den späten Übergangsmetallen geht, desto mehr sind deren d-Orbitale mit Valenzelektronen gefüllt, die auf die Oxo-Liganden abstoßend wirken. Ordnet man die bekannten $\text{O}=\text{M}$ -Verbindungen nach ihrer d-Elektronen-Konfiguration, stellt man entsprechend fest, dass Komplexe mit 0–2 d-Elektronen allgegenwärtig sind, wäh-

[*] Prof. C. Limberg
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 10829 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-20936966
E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de
Homepage: <http://www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg>

rend Oxo-Liganden in Komplexen mit mehr als 2 d-Elektronen (wie auch bei Oxidationsstufen $< +IV$) üblicherweise in verbrückenden Positionen zwischen zwei oder mehreren Metallzentren zu finden sind.^[10] Folglich existieren auch nur wenige stabile (isolierbare) d^4 - $M=O$ -Komplexe; das erste Beispiel mit einem Metall aus der Platingruppe war $[(\text{Mesityl})_3\text{Ir}=\text{O}]$ (**1**),^[11] in dem sich die d-Elektronen und der Oxo-Ligand durch die tetraedrische Koordinationsgeometrie aus dem Wege gehen (Schema 1),^[12] und in jüngerer Vergangen-



Schema 1. Isolierbare $M=O$ -Verbindungen mit d^4 -, d^5 - und d^6 -Konfigurationen.

heit hat vor allem die erstmalige strukturelle Charakterisierung eines $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexes von sich reden gemacht.^[13] Als Beispiel für eine d^5 -Metall-Oxo-Verbindung mag der Komplex **2** von Borovik und Mitarbeitern angeführt werden (Schema 1),^[14] bei dem es sich formal um einen $\text{Fe}^{\text{III}}=\text{O}$ -Komplex handelt, dessen Oxo-Ligand jedoch stark durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird, sodass er als Spezialfall betrachtet werden muss.

Die Synthese von Komplexen mit d^6 - $M=O$ -Einheiten glückte bisher nur bei zusätzlicher Koordination von sehr elektronenziehenden Liganden. So wurde bereits im Jahr 1989 über $\text{Na}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{O})(\text{PhCCPh})_2]$ (**3**) berichtet (Schema 1),^[10] in dem die Alkin-Liganden eine effiziente Rückbindung vom elektronenreichen Metallzentrum ermöglichen.

Vor wenigen Jahren gelang durch den Einsatz von Polyoxometallat(POM)-Liganden, die starke π -Akzeptoren sind, die Isolierung erster Komplexe der Edelmetalle Pt ,^[15] Pd ^[16] und Au ^[17] mit terminalen Oxo-Liganden. Besondere Aufmerksamkeit erfuhr hierbei der Platin(IV)-Komplex^[15a] $[\text{O}=\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]^{16-}$ (Abbildung 1, $\text{L} = [\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$) von Hill und Mitarbeitern, zum einen, weil mit dieser Verbindung der Durchbruch bei den wirklich späten Übergangsmetallen er-

reicht wurde, zum anderen, weil angenommen wird, dass intermediäre Platin-Oxo-Einheiten bei einer Vielzahl von oxidativen Prozessen an Platinoberflächen eine wichtige Rolle spielen, z. B. an der Kathode von Verbrennungszellen oder in industriellen Prozessen, bei denen trägergestütztes Platin eingesetzt wird (auch Abgaskatalysatoren bedienen sich des Platins).^[18] Molekulare Platin-Oxo-Verbindungen können als Modelle für solche Oberflächenintermediate betrachtet werden, und ihre Untersuchung liefert demzufolge wertvolle Erkenntnisse. Darüber hinaus werden auch in der homogenen Oxidationskatalyse Platinverbindungen eingesetzt,^[19] und Gasphasenuntersuchungen haben gezeigt, dass Pt^{I} die Oxidation von Methan mit Sauerstoff katalysieren kann, wobei intermediäre PtO^+ -Ionen auftreten.^[20]

Insofern besteht in vielen Bereichen ein großes Interesse an molekularen $\text{Pt}=\text{O}$ -Verbindungen. Die Tatsache, dass ihre erstmalige Isolierung durch den Einsatz von POM-Liganden gelang, lässt sich MO-theoretisch verstehen.^[15a] Die energetische Abfolge der d-Orbitale eines typischen Metall-Oxo-Komplexes mit verzerrt oktaedrischer Koordinationsphäre (wie hier bei einer $\text{O}=\text{PtO}_4(\text{O}(\text{OH}_2))$ -Einheit mit lokaler C_{4v} -Symmetrie) ist $d_{z^2}(\sigma) < d_{xz}, d_{yz}(\pi) < d_{xy}(\text{n.b.}) < d_{xz}, d_{yz}(\pi^*) < d_{x^2-y^2}(\text{n.b.}) < d_{z^2}(\sigma^*)$ (n.b.: nichtbindend). Bei d^2 -Systemen sind die untersten 4 Orbitale doppelt besetzt, und die Bindungsordnung der Metall-Oxo-Einheit beträgt 3, weil das d_{xy} -Orbital nichtbindenden Charakter hat. Mit jedem zusätzlichen d-Elektron wird die Bindungsordnung jedoch durch die Besetzung des antibindenden d_{xz}, d_{yz} -Orbitalpaars um 0.5 gesenkt und somit die $M=O$ -Bindung geschwächt (aktiviert). Im Fall einer d^6 -Konfiguration befinden sich in diesen π^* -Orbitalen schließlich 4 Elektronen; in Abwesenheit zusätzlicher Effekte hat die Bindung des Sauerstoffatoms zum Metallatom dann kaum noch π -Charakter und muss formal als Einfachbindung betrachtet werden. Eine solche Metall-Oxo-Funktion sollte sich entsprechend – anders als beispielsweise $\text{Cr}^{\text{VI}}=\text{O}$ - und $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Einheiten, die elektrophil reagieren – eher nucleophil verhalten. Tatsächlich handelt es sich bei der oben diskutierten $[\text{O}=\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]^{16-}$ -Verbindung um ein d^6 -System, doch die POM-Liganden L ermöglichen – vermittelt über ihre Oxo-Funktionen – eine $\text{Pt } d_{xz}, d_{yz} \rightarrow \text{W } d_{xz}, d_{yz}$ Rückbindung,^[21] d. h. die leeren W^{VI} -Orbitale fungieren als Akzeptoren und reduzieren den antibindenden Charakter der $\text{Pt } d_{xz}, d_{yz}$ -Orbitale durch ihre Absenkung. Dadurch werden der π -Bindungscharakter erhöht und die $\text{Pt}-\text{O}$ -Bindung gestärkt.

Die in der Organometall- und Koordinationschemie gängigen Alkyl- und Aryl-, N- und P-Donorfunktionen ermöglichen diese Art der Stabilisierung nicht, und dennoch erhielten Milstein und Mitarbeiter jüngst unter Verwendung eines PCN-Pinzetten-Liganden einen Platin(IV)-Komplex mit einem terminalen Oxo-Liganden, den sie isolieren, charakterisieren und auf seine Reaktivität hin untersuchen konnten (**4** in Schema 2).^[1]

Die Synthese gelang ausgehend vom kationischen Komplex **5** durch Umsetzung mit Dimethyloxiran, und obwohl es mangels geeigneter Einkristalle nicht möglich war, Röntgen- und Neutronenbeugungsstudien durchzuführen, konnte die Identität von **4** mithilfe einer Vielzahl von Methoden sowie durch DFT-Studien enthüllt werden. So konnte eine Bande bei 783 cm^{-1} im IR-Spektrum einer $\nu_{\text{Pt}=\text{O}}$ -Schwingung zuge-

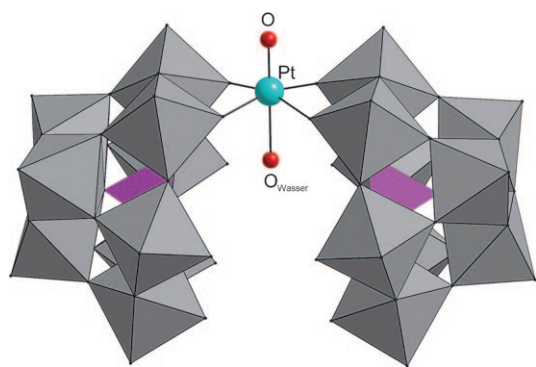
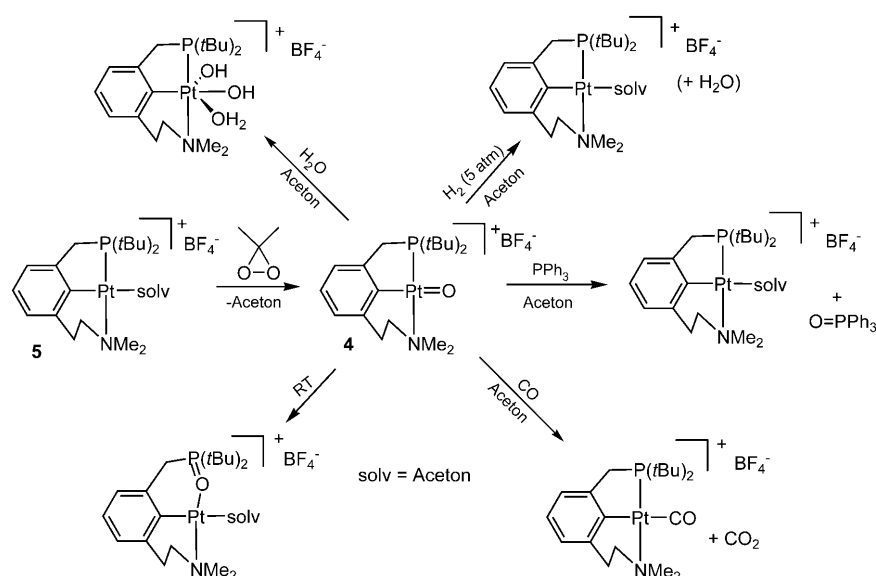


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{O}=\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]^{16-}$ im Kristall.^[15a]



Schema 2. Synthese und Reaktivität des $\text{Pt}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexes **4**.

ordnet werden, und die beobachtete Verschiebung im ^{195}Pt -NMR-Spektrum ist ein Beleg für die Oxidationsstufe +IV am Platinatom, die auch durch die Ergebnisse von XANES-Untersuchungen bestätigt wurde. Auf der Grundlage der so hergeleiteten Konstitution wurde anschließend die Molekülstruktur von **4** berechnet, nachdem zuvor die gewählte DFT-Methode über Rechnungen an vergleichbaren Komplexen, die auch röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten, validiert worden war. Es zeigte sich, dass das Platinzentrum eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsumgebung ausbildet, sodass sich die d-Elektronen und der Oxo-Ligand – anders als bei dem oben beschriebenen tetraedrisch koordinierten Iridium-Komplex, **1**^[11,12] – stören und d-Elektronen $\text{Pt}-\text{O}-\pi^*$ -Orbitale besetzen. Allerdings biegt sich der Oxo-Ligand um 35.3° aus der C-Pt-P-Ebene heraus, um ungünstige Überlappungen zwischen Metall- und Ligand-Orbitalen zu vermindern.^[1] Auch die EXAFS-Daten sind in guter qualitativer Übereinstimmung mit der theoretisch ermittelten Struktur. Während die DFT-Rechnungen auch zeigen, dass eine Dimerisierung der Verbindung aufgrund der Reste am Liganden in Lösung nicht möglich ist, wird doch ersichtlich, dass diese den Oxo-Liganden nicht völlig abschirmen. Er ist exponiert, wird durch d-Elektronen abgestoßen, und der *trans*-ständige Aryl-Ligand kann die Situation nicht durch Übernahme von Elektronendichte entlasten; somit würde man eine hohe Reaktivität und Zersetzlichkeit erwarten, die es fast unmöglich machen sollte, **4** zu isolieren. Tatsächlich ist **4** jedoch sowohl in Pulverform als auch in Lösung zumindest so stabil, dass eine Charakterisierung ohne weitere Vorkehrungen bei Raumtemperatur mit den oben genannten Methoden möglich war; zwar zersetzt sich **4** mit der Zeit über die intramolekulare Übertragung des Oxo-Liganden auf die koordinierte Phosphanfunktion, doch dieser Prozess ist erst nach 3 Tagen vollständig abgeschlossen. Auch die bislang beschriebene oxidative Reaktivität entspricht derjenigen, die man von „normalen“ Metall-Komplexen mit terminalen Oxo-Liganden kennt (Schema 2). PPh_3 wird zu $\text{O}=\text{PPh}_3$ umgesetzt,

und es überrascht auch nicht, dass CO zu CO_2 und H_2 zu H_2O oxidiert werden. Allerdings lieferte die Reaktion mit Wasser ein sehr interessantes Ergebnis: H_2O addiert an die $\text{Pt}=\text{O}$ -Funktion, wobei eine wohldefinierte $\text{Pt}(\text{OH})_2$ -Verbindung gebildet wird, die vollständig charakterisiert werden konnte. In dieser Klarheit ist die Reaktionssequenz sicherlich einzigartig, und sie könnte beispielsweise als möglicher Elementarschritt bei der O_2 -Oxidation von Pt^{II} -Komplexen im wässrigen Milieu zu Pt^{IV} -Verbindungen, die in Zusammenhang mit der Entwicklung von Katalysezyklen für Alkanoxidationen von großem Interesse ist, eine wichtige Rolle spielen.^[19,22]

Insgesamt erschüttert der Beitrag von Milstein und Mitarbeitern erneut das etablierte gedankliche Modell zur Erklärung des Mangels an Oxo-Ver-

bindungen der späten Übergangsmetalle. Während man sich die Stabilität von Verbindungen wie diejenige in Abbildung 1 noch über spezielle Akzeptoreigenschaften der koordinierten Liganden erklären kann, handelt es sich bei **4** um eine Organoplatinverbindung, in der die Liganden hauptsächlich σ -Donor-Charakter besitzen. Insofern ist fraglich, ob $\text{Pt}=\text{O}$ -Einheiten auf Oberflächen und in molekularen Verbindungen nicht viel häufiger auftreten, als man es bislang angenommen hat, und ob nicht bereits eine größere Zahl solcher Verbindungen existieren würde, wenn ihre Synthese gezielter und vorbehaltloser verfolgt worden wäre. Die hier diskutierte Publikation ermuntert dies zu tun, und eventuell kann dann auch die Titelfrage befriedigend beantwortet werden.

Online veröffentlicht am 4. Februar 2009

- [1] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitun, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, 455, 1093.
- [2] Im Sinne, wie sie beispielsweise für die wässrige Phase durch Auftragung von $\Delta z E^\circ$ gegen die Oxidationsstufe z nach Frost ersichtlich werden.
- [3] R. A. van Santen, M. Neurock, *Molecular Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **2005**.
- [4] J. J. Fraustó da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [5] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, 78, 25.
- [6] G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1855; C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2083.
- [7] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 441; K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science* **1995**, 269, 1849; C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5932.
- [8] K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2024; M. Bakke, A. E. Froehaug, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9, 507; M. Bakke, A. E. Froehaug, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9, 310; N. M. Neisius, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3218.

- [9] C. Krebs, D. Galonić Fujimori, C. T. Walsh, J. M. Bollinger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 484; W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522.
- [10] E. Spaltenstein, R. R. Conry, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8741.
- [11] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2009.
- [12] C. L. Hill, *Nature* **2008**, *455*, 1045.
- [13] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037.
- [14] C. E. MacBeth, A. P. Golombek, V. G. Young, Jr., C. Yang, K. Kuczera, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *Science* **2000**, *289*, 938.
- [15] a) T. M. Anderson, W. A. Neiwert, M. L. Kirk, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, C. L. Hill, *Science* **2004**, *306*, 2074; b) zur Publikation einer weiteren POM-Pt^{IV}=O-Verbindung (U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, T. Ozeki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2003**, *59*, m152) vergleiche R. Cao, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, P. Kögerler, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9380 und U. Kortz, U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, M. H. Dickman, G. B. Jameson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9383.
- [16] T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, W. A. Neiwert, S. Wu, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Keita, L. Nadj, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11948.
- [17] R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Y. V. Geletii, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Kögerler, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11118.
- [18] M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 209; A. J. Appleby, F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Krieger, Malabar, FL, **1993**; G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**; M. A. Benvenuto, A. Sen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 970.
- [19] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507.
- [20] R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1174.
- [21] C. Rong, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2932.
- [22] V. V. Rostovtsev, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, T. L. Lasseter, K. I. Goldberg, *Organometallics* **1998**, *17*, 4530; J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horvath, K. Eller, *Organometallics* **1993**, *12*, 895.