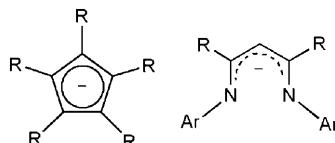


nacnac ist zurück! Entwicklungen bei β -Diketiminato-komplexen des Nickels

Daniel J. Mindiola*

β -Diketiminatoliganden · Distickstoff · Eisen · Nickel · Reduktionen

Neben dem Cyclopentadienylliganden (Schema 1, R = CH₃ oder andere Positionen bei sperrigeren Gruppen) gehören die β -Diketiminate $\{\text{ArNC(R)}_2\text{CH}^-\}$ (Ar = Aryl und R = CH₃ oder sperrigere Gruppe, Schema 1), die im Allgemeinen mit



Schema 1. Allgemeine Struktur von Cyclopentadienyl- und nacnac-Liganden.

„nacnac“ bezeichnet werden, zu den am häufigsten verwendeten Hilfsliganden für metallorganische Reagenzien oder Katalysatoren.^[1] Das nacnac-Ligandengerüst ist wie das des acac-Liganden (Acetylacetonat) aufgebaut, nur dass die Sauerstoffatome gegen Stickstoffreste wie NR (R = Alkyl, Silyl, Ar) ersetzt sind. Als Ergebnis hiervon kann der Substituent am Stickstoffdonoratom das Metallzentrum sterisch schützen, was beim acac nicht der Fall ist. Zur Beliebtheit von nacnac tragen vor allem der monoanionische Charakter der β -Diketiminatogruppe, ihre chelatisierenden Eigenschaften bei zugleich variabler Haptizität und die leichte Herstellung bei. Hinzu kommt, dass sich sowohl elektronische als auch sterische Parameter sehr flexibel einstellen lassen.^[1] Es ist daher nicht überraschend, dass der nacnac-Ligand fast alle Elemente des Periodensystems stabilisieren kann, sodass Hauptgruppen-, Übergangsmetall-, Lanthanoid- und Actinoidkomplexe bekannt sind.^[1]

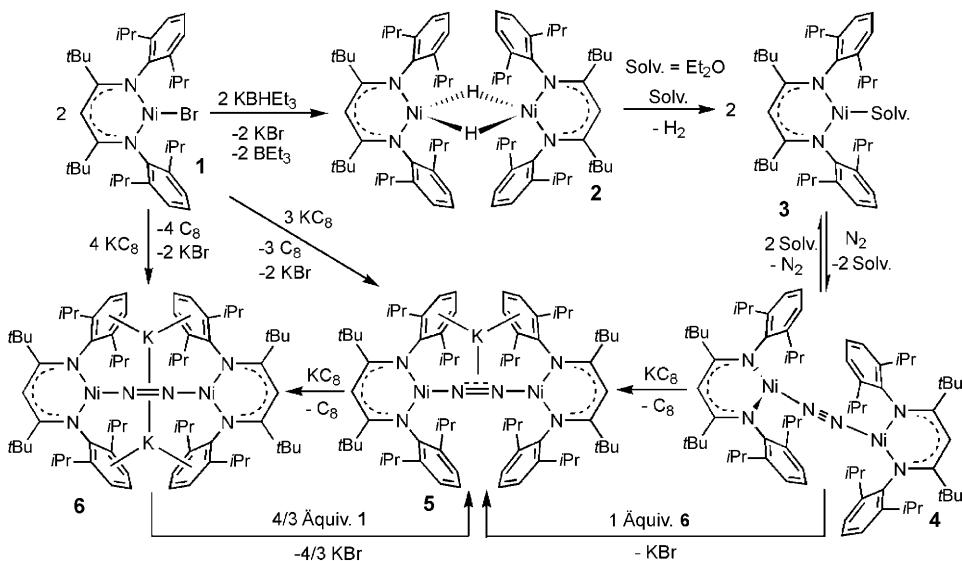
Die ersten dokumentierten Fälle von β -Diketiminato-Metallkomplexen wurden von McGeachin^[2] sowie Parks und Holm^[3] im 1968 beschrieben. Als Metall wurde Ni^{II} verwendet, und mittels zweier N-substituierter β -Diketiminatoliganden konnte eine ganze Reihe von Geometrien, angefangen von quadratisch-planaren bis hin zu tetraedrischen Formen, realisiert werden. Mehr als 40 Jahre später haben

nun Limberg und Mitarbeiter kürzlich gezeigt, dass eine sterisch modifizierte Variante des 1968 verwendeten β -Diketiminatoliganden auch ungesättigte $\{(\text{ArNC(tBu)}_2\text{CH})\text{Ni}^1\}$ -Gerüste (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) stabilisieren kann und dass die Bedingungen zur Erzeugung des Ni^I-Komplexes so gewählt werden können, dass sich ein chemisch resistentes und biologisch relevantes Molekül wie N₂ aktivieren lässt.^[4] In ihren Untersuchungen verwendeten Limberg und Mitarbeiter verschiedene präparative Ansätze, um die Komplexe $\{(\text{ArNC(tBu)}_2\text{CH})\text{Ni}\}_2(\mu_2,\eta^1:\eta^1\text{-N}_2)\text{]}^{x-}$ (x = 0, 1, 2) zu isolieren und zu charakterisieren, wodurch es möglich war, quasi Momentaufnahmen der Einelektronenreduktion von zwei durch N₂ verbrückten Nickelzentren zu erstellen.^[4] Schema 2 gibt einen Überblick über diese Synthesestrategien. Hierbei gelang es, ausgehend von einer einzigen Vorstufe einen neutralen Komplex (**4**) sowie Reduktionsprodukte mit gerader oder ungerader Ladungszahl (Komplexe **5** und **6**) zu isolieren. Eine Reihe von spektroskopischen Methoden (u. a. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) sowie eine theoretische Analyse der Grenzorbitale wurde eingesetzt, um die Bindungsverhältnisse und Spinzustände der paramagnetischen Komplexe zu beleuchten. Außerdem wurde gefunden, dass das monoanionische N₂-Salz **5** durch Komproportionierungsreaktionen aus **1** und **4** oder **4** und **6** (Schema 2) hergestellt werden kann.

Überraschenderweise sind nur wenige N₂-Komplexe von Nickel bekannt,^[5] weshalb die vorliegende Arbeit^[4] einen riesigen Entwicklungssprung in Richtung N₂-Aktivierung und -Reduktion unter Verwendung eines 3d-Übergangsmetalls wie Nickel darstellt. Holland und Mitarbeiter berichteten über eine ähnliche Gruppe von Komplexen mit Eisen als Zentralatom.^[6] In diesen Untersuchungen führte die Behandlung von $\{(\text{ArNC(tBu)}_2\text{CH})\text{FeCl}\}$ mit einem starken Reduktionsmittel wie NaC₁₀H₈ zur N₂-Aktivierung unter Bildung der neutralen Spezies $\{(\text{ArNC(tBu)}_2\text{CH})\text{Fe}\}_2(\mu_2,\eta^1:\eta^1\text{-N}_2)$. Wie in Schema 2 dargestellt ist, wird bei Zufügung von zwei Äquivalenten eines starken Reduktionsmittels (K oder Na-Metall) das dianionische Salz gebildet, analog dem Nickelkomplex **6**.^[6] In Tabelle 1 sind die Schwingungsfrequenzen und die metrischen Parameter des N-N-Bausteins in neutralen und geladenen Metallspezies zusammengefasst. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Schwingungsfrequenz und die N-N-Bindungslänge im freien N₂ aufgeführt. Anhand der Daten kann festgestellt werden, dass die Veränderung der Bindungsordnung in der aktivierten N₂-Einheit im Eisensystem ausgeprägter ist als im Nickelsystem. Die

[*] 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. Syntheseansatz zur Herstellung von zweikernigen Nickelkomplexen mit einem aktivierten N_2 -Liganden.

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) und Bindungslängen (in \AA) der N-N-Bindung im freien N_2 und in aktivierten Formen.^[a]

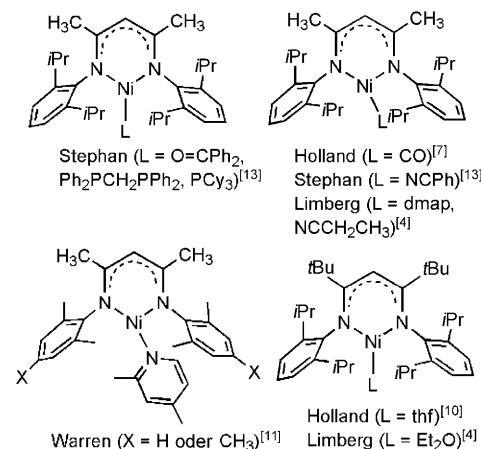
N_2	$\{[Fe]_2N_2\}$	$\{[Fe]_2N_2\}^{2-}$	4	5	6
$\tilde{\nu}_{\text{IR}}$	—	—	2164	—	—
$\tilde{\nu}_{\text{Raman}}$	2331	1778	1589	—	1825
$d(\text{NN})$	1.098	1.182(5)	1.241(7)	1.120(4)	1.143(8)

[a] {Fe} steht für das Gerüst $\{(\text{ArNC}(t\text{Bu})_2\text{CH})\text{Fe}\}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Daten sind auch mit der Tatsache im Einklang, dass der Austausch zwischen **4** und dem freien N_2 schneller erfolgt als beim neutralen Fe-Analogon.^[4,6] Auch hinsichtlich der Linearität der MN_2M -Brücke und der Anordnung des K^+ -Ions sind die Strukturen von $K_2\{(\text{ArNC}(t\text{Bu})_2\text{CH})M\}_2(\mu_2,\eta^1:\eta^1\text{-}N_2)$ ($M = \text{Fe, Ni}$) gleichartig. Die Verbindungen sind keine diskreten Salze, da die K^+ -Ionen mit der N_2 -Einheit und den Arylresten des β -Diketiminatoliganden wechselwirken. So weist die Molekülstruktur von **5** eine lineare NiN_2Ni -Brücke auf, was darauf schließen lässt, dass die K^+ -Ionen diesen Geometriertyp erzwingen. Auf der anderen Seite zeigen sich jedoch zwischen den Nickel- und Eisensystemen erhebliche Unterschiede bei den Festkörperstrukturen der neutralen Spezies $\{(\text{ArNC}(t\text{Bu})_2\text{CH})M\}_2(\mu_2,\eta^1:\eta^1\text{-}N_2)$. Im Falle von $M = \text{Ni}$ ist die Geometrie von $\{(\text{ArNC}(t\text{Bu})_2\text{CH})\text{Ni}-N\}$ T-förmig, wobei die Arylgruppen aus sterischen Gründen nahezu orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Bei $M = \text{Fe}$ tritt eine solche Verformung nicht auf, wodurch die Bildung eines Systems mit ungefährer D_{2h}/D_{2d} -Symmetrie möglich wird. Holland und Mitarbeiter konnten jedoch sowohl eine lineare als auch eine verdrillte Form analog zu **4** kristallisieren, wenn die Größe des β -Diketiminatoliganden auf $\{\text{ArNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}\}^-$ reduziert wurde.^[6] Hier stellt sich nun die Frage, was die beobachteten geometrischen Eigenschaften stärker beeinflusst: die Packungskräfte oder aber elektronische Faktoren? Bei den d^4 - und d^9 -3d-Übergangsmetallkomplexen wurden Y- bis T-förmige Geometrien für dreifach koordinierte Systeme vom Typ $\{(\text{ArNC}(t\text{Bu})_2\text{CH})M-X\}$

gefunden. In beiden Fällen hatte die Verformung elektronische Ursachen, und sterische Aspekte spielten nur eine untergeordnete Rolle. In diesem konkreten Fall wurde die Verformung sowohl auf eine differentielle Ladungsabgabe als auch auf Pauli-Abstoßung des dritten Donors X zurückgeführt.^[7,8]

Beispiele von niedrig koordinierten, einkernigen Ni^1 -Komplexen waren bis dato äußerst selten,^[9] was die Suche nach Ni^1 -Komplexen, die durch einen β -Diketiminatoliganden stabilisiert werden, zu einem aktuellen und wichtigen Forschungsgebiet macht. Bahnbrechende Arbeiten auf diesem Feld stammen von Holland und Mitarbeiter, vor allem durch die Synthese der Komplexe $\{(\text{ArNC}(t\text{Bu})_2\text{CH})\text{Ni}(\text{thf})\}^{10}$ (Y-Form) und später $\{(\text{ArNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH})\text{Ni}(\text{CO})\}$ (T-Form; Schema 3).^[7] Weitere Studien wurden von den Arbeitsgruppen um Warren und Stephan ausgeführt, die den Ni^1 -Komplex $\{(\text{ArNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH})\text{Ni}(2,4\text{-Lutidin})\}$ ($\text{Ar} =$



Schema 3. Bekannte β -Diketiminatokomplexe mit einkernigem, dreifach koordiniertem Ni^1 -Zentrum. Cy = Cyclohexyl, dmap = Dimethylaminopyridin.

2,6-Me₂C₆H₃]^[11] bzw. die zweikernige Spezies $[(\{ArNC-(CH_3)_2CH\})_2Ni]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_6H_5Me)]^{[12]}$ herstellten (Schema 3). In letzterem Fall konnte gezeigt werden, dass der Toluol-ligand durch eine Fülle von Substraten wie Alkine, Olefine, Benzophenon, Nitrile und Phosphane ersetzt werden kann.^[13] Durch eine leichte Modifizierung der Reaktionsbedingungen und der sterischen Eigenschaften des β -Diketiminatoliganden gelang Limberg und Mitarbeitern die Optimierung eines Ni^I-Systems, das außer den gängigeren Donorliganden auch N₂ aktivieren kann. Somit gibt es nun immer mehr Beispiele für dreifach koordinierte Ni^I- β -Diketiminatokomplexe (Schema 3).

Obwohl nun Fe- oder Ni-Spezies vom Typ $[(\{ArNC-(tBu)_2CH\})_2M]_2(\mu_2,\eta^1:\eta^1-N_2)]^{x-}$ ($x=0, 1$ und 2) verfügbar sind, steht die N₂-Einheit nicht für eine Funktionalisierung zur Verfügung, was vermutlich daran liegt, dass das Metall bereitwillig ein Elektron abgibt, einhergehend mit der Freisetzung von N₂. Somit lassen sich diese Verbindungen am ehesten als Elektronenreservoirs betrachten, wobei die π^* -Orbitale der MN₂M-Gruppierung als Speichereinheit dienen. Der β -Diketiminatoligand wird sicher weiterhin im Blickpunkt stehen, insbesondere wegen seiner Fähigkeit, die Reaktivität des Metallzentrums über die sterische Umgebung zu steuern. Die Veröffentlichung von Limberg und Mitarbeitern ist ein Beleg dafür, wie kleine Veränderungen zu ganz neuen Ergebnissen führen können. Es bleibt jedoch die Frage, warum hier, anders als in den Arbeiten von Holland, Stephan und Warren, die N₂-Aktivierung gelang. Könnte dies an den veränderten Synthesebedingungen für das Ni^I-System liegen, wie z. B. dem Fehlen eines koordinierenden Lösungsmittels? Man kann nie genug über ein System lernen – und trotz der diversen Zerfallswege spielen nacnac-Liganden also nach wie vor eine große Rolle in der Koordinationschemie.^[1]

Eingegangen am 13. März 2009

Online veröffentlicht am 24. Juni 2009

[1] Übersichten über die Chemie der β -Diketiminate: a) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. S. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*,

3031; b) P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905; c) D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 813; d) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601; e) H. W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969; f) D. J. Emslie, W. E. Piers, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*–234, 129; g) J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1998**, *17*, 1315; h) R. R. Holm, M. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, *14*, 241.

- [2] S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1903.
- [3] J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1408.
- [4] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer, B. Ziemer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357.
- [5] a) P. W. Jolly, K. Jonas, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 731; b) P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 109; c) C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 998; d) K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 74; e) R. Waterman, G. L. Hillhouse, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 328.
- [6] a) J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222; b) J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756.
- [7] N. A. Eckert, A. Dinescu, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7702.
- [8] H. Fan, D. Adhikari, A. A. Saleh, R. L. Clark, F. J. Zuno-Cruz, G. Sanchez Cabrera, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17351.
- [9] a) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, R. J. Smallwood, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 872; D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4623.
- [10] P. L. Holland, T. R. Cundari, L. L. Perez, N. A. Eckert, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14416.
- [11] E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11248.
- [12] a) G. Bai, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1856. Ein ähnlicher Komplex mit einem chelatisierenden Phosphanliganden ist beschrieben worden: b) I. Bach, K.-R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Rufinska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4959.
- [13] G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 5901.