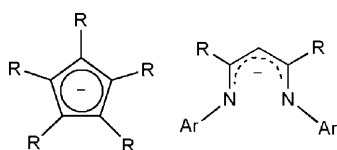


nacnac ist zurück! Entwicklungen bei β -Diketiminato-komplexen des Nickels

Daniel J. Mindiola*

β -Diketiminatoliganden · Distickstoff · Eisen · Nickel ·
Reduktionen

Neben dem Cyclopentadienylliganden (Schema 1, $R = \text{CH}_3$ oder andere Positionen bei sperrigeren Gruppen) gehören die β -Diketiminato $\{\text{ArNC}(\text{R})_2\text{CH}^-\}$ ($\text{Ar} = \text{Aryl}$ und $\text{R} = \text{CH}_3$ oder sperrigere Gruppe, Schema 1), die im Allgemeinen mit



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

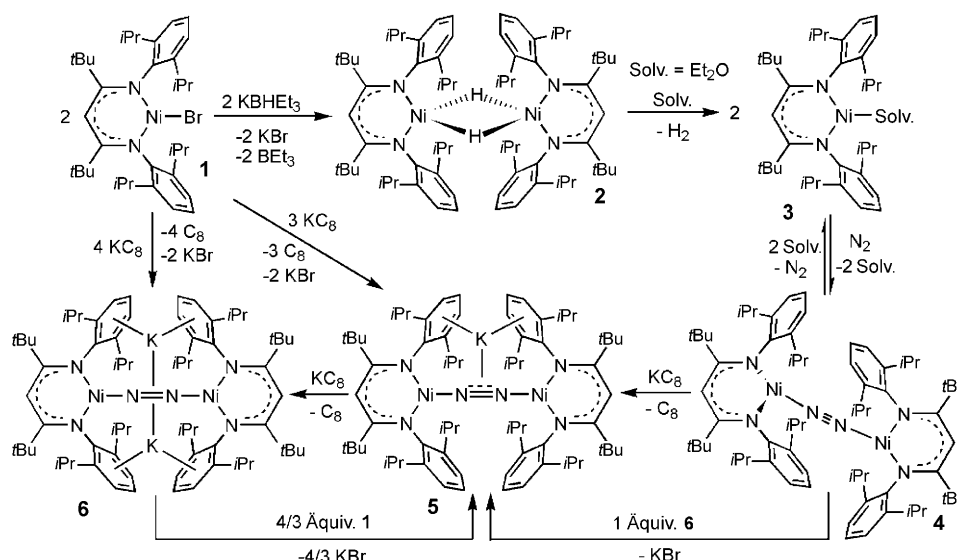
„nacnac“ bezeichnet werden, zu den am häufigsten verwendeten Hilfsliganden für metallorganische Reagentien oder Katalysatoren.^[1] Das nacnac-Ligandengerüst ist wie das des acac-Liganden (Acetylacetonat) aufgebaut, nur dass die Sauerstoffatome gegen Stickstoffreste wie NR ($\text{R} = \text{Alkyl}$, 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 $\{(\text{ArNC}(\text{tBu})_2\text{CH})\text{Ni}^{\text{I}}\}$ -Gerüste ($\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 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 N_2 aktivieren lässt.^[4] In ihren Untersuchungen verwendeten Limberg und Mitarbeiter verschiedene präparative Ansätze, um die Komplexe $[\{(\text{ArNC}(\text{tBu})_2\text{CH})\text{Ni}\}_2(\mu_2, \eta^1: \eta^1\text{-N}_2)]^{x-}$ ($x = 0, 1, 2$) zu isolieren und zu charakterisieren, wodurch es möglich war, quasi Momentaufnahmen der Einelektronenreduktion von zwei durch N_2 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 N_2 -Salz **5** durch Komproportionierungsreaktionen aus **1** und **6** oder **4** und **6** (Schema 2) hergestellt werden kann.

Überraschenderweise sind nur wenige N_2 -Komplexe von Nickel bekannt,^[5] weshalb die vorliegende Arbeit^[4] einen riesigen Entwicklungssprung in Richtung N_2 -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 $[\{(\text{ArNC}(\text{tBu})_2\text{CH})\text{FeCl}\}]$ mit einem starken Reduktionsmittel wie $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ zur N_2 -Aktivierung unter Bildung der neutralen Spezies $[\{(\text{ArNC}(\text{tBu})_2\text{CH})\text{Fe}\}_2(\mu_2, \eta^1: \eta^1\text{-N}_2)]$. Wie in Schema 2 dargestellt ist, wird bei Zugabe 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 N_2 aufgeführt. Anhand der Daten kann festgestellt werden, dass die Verringerung der Bindungsordnung in der aktivierten N_2 -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. Synthesearbeit zur Herstellung von zweikernigen Nickelkomplexen mit einem aktivierten N₂-Liganden.

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) und Bindungslängen (in Å) der N-N-Bindung im freien N₂ und in aktivierten Formen.^[a]

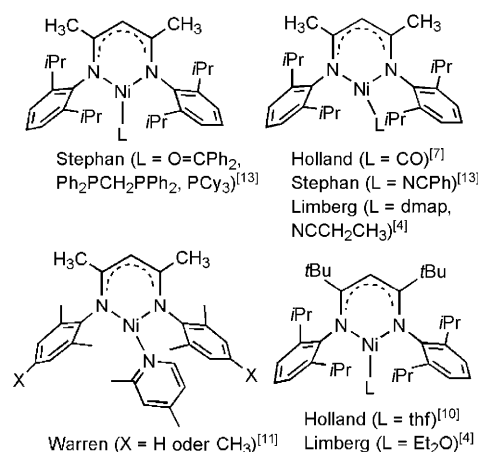
	N ₂	[{Fe} ₂ N ₂]	[{Fe} ₂ N ₂] ²⁻	4	5	6
$\tilde{\nu}_{\text{IR}}$	—	—	—	2164	—	—
$\tilde{\nu}_{\text{Raman}}$	2331	1778	1589	—	1825	1696
$d(\text{NN})$	1.098	1.182(5)	1.241(7)	1.120(4)	1.143(8)	1.185(8)

[a] {Fe} steht für das Gerüst $\{[(\text{ArNC}(\text{tBu})_2\text{CH})\text{Fe}]\}$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).

Daten sind auch mit der Tatsache im Einklang, dass der Austausch zwischen 4 und dem freien N₂ schneller erfolgt als beim neutralen Fe-Analogon.^[4,6] Auch hinsichtlich der Linearität der MN₂M-Brücke und der Anordnung des K⁺-Ions sind die Strukturen von K₂[[{ArNC(*t*Bu)₂CH}M]₂(μ₂,η¹:η¹-N₂)] (M = Fe, Ni) gleichartig. Die Verbindungen sind keine diskreten Salze, da die K⁺-Ionen mit der N₂-Einheit und den Arylresten des β-Diketiminatoliganden wechselwirken. So weist die Molekülstruktur von 5 eine lineare Ni₂Ni-Brücke auf, was darauf schließen lässt, dass die K⁺-Ionen diesen Geometrietyp erzwingen. Auf der anderen Seite zeigen sich jedoch zwischen den Nickel- und Eisensystemen erhebliche Unterschiede bei den Festkörperstrukturen der neutralen Spezies [[{ArNC(*t*Bu)₂CH}M]₂(μ₂,η¹:η¹-N₂)]. Im Falle von M = Ni ist die Geometrie von [[{ArNC(*t*Bu)₂CH}Ni-N] T-förmig, wobei die Arylgruppen aus sterischen Gründen nahezu orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Bei M = Fe tritt eine solche Verformung nicht auf, wodurch die Bildung eines Systems mit ungefähre D_{2h}/D_{2d}-Symmetrie möglich wird. Holland und Mitarbeiter konnten jedoch sowohl eine lineare als auch eine verdrehte Form analog zu 4 kristallisieren, wenn die Größe des β-Diketiminatoliganden auf {ArNC(CH₃)₂CH⁻ reduziert wurde.^[6] Hier stellt sich nun die Frage, was die beobachteten geometrischen Eigenschaften stärker beeinflusst: die Packungskräfte oder aber elektronische Faktoren? Bei den d⁴- und d⁹-3d-Übergangsmetallkomplexen wurden Y- bis T-förmige Geometrien für dreifach koordinierte Systeme vom Typ [[{ArNC(*t*Bu)₂CH}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^I-Komplexen waren bis dato äußerst selten,^[9] was die Suche nach Ni^I-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 [{ArNC(*t*Bu)₂CH}Ni(thf)]^[10] (Y-Form) und später [{ArNC(CH₃)₂CH}Ni(CO)] (T-Form; Schema 3).^[7] Weitere Studien wurden von den Arbeitsgruppen um Warren und Stephan ausgeführt, die den Ni^I-Komplex [{Ar'NC(CH₃)₂CH}Ni(2,4-Lutidin)] (Ar' =



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

2,6-Me₂C₆H₃)^[11] bzw. die zweikernige Spezies [({ArNC-(CH₃)₂CH)Ni]₂(μ-η³:η³-C₆H₅Me)]^[12] herstellten (Schema 3). In letzterem Fall konnte gezeigt werden, dass der Toluolligand 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)M]₂(μ₂η¹:η¹-N₂)]^{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 ncnac-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-Diketiminatate: 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. Stöber, 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.