

N_2^{3-} : eine Lücke in der $N_2^n^-$ -Reihe gefüllt

Wolfgang Kaim* und Biprajit Sarkar*

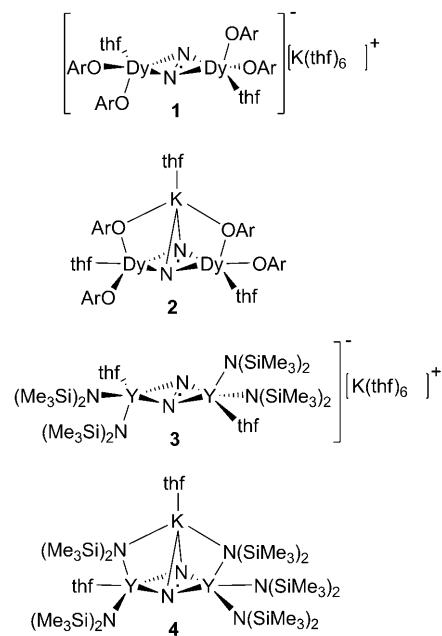
Koordinationschemie · Radikalkomplexe · Selten-
erdmalle · Stickstoff · Superoxid-Analoga

Parallel zur Aufklärung der heterogen katalysierten Reaktion von adsorbiertem N_2 und H_2 zu NH_3 unter realen oder idealisierten Bedingungen^[1] und in Ergänzung laufender Untersuchungen zur enzymatischen Stickstoff-Fixierung^[2] haben die Primärprodukte der N_2 -Reduktion besondere Aufmerksamkeit erfahren, sowohl als adsorbierte wie auch als metallstabilisierte Moleküllionen. Die Ein-Elektronen-Reduktion zu N_2^{3-} ^[3] und die Stabilisierung der Zwei-Elektronen-reduzierten Form, des Diazenido(2-)-Ions („Pernitrid“, N_2^{2-}) in Festkörpern^[4] oder Metallkomplexen^[5] oder auch der konjugierten Säure H_2N_2 (Diazen, „Diimin“) in Koordinationsverbindungen^[6] wurden mit großem Interesse registriert.^[7]

Der nächste Schritt zum Drei-Elektronen-reduzierten N_2^{3-} (Dinitrid(3-)) wurde bislang nicht intensiv diskutiert, wohl wegen der hohen negativen Ladung zusätzlich zum Radikalcharakter. Trotzdem ist dies überraschend, da N_2^{3-} in einer isoelektronischen Beziehung zum Hyperoxid („Superoxid“)-Radikalanion O_2^{+} steht, das eine gut untersuchte Struktur^[8] und Koordinationschemie aufweist^[9] und wegen seiner biologischen und technischen Relevanz^[10] eingehend erforscht ist [siehe Gl. (1)].

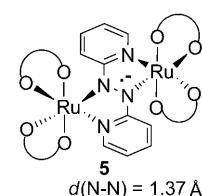
Unter Verwendung von Dysprosium- und Yttrium-Komplexfragmenten haben Evans und Mitarbeiter nun Drei-

Elektronen-reduziertes N_2 als Brückenliganden in den Komplexen **1–4** nachweisen können (Abbildung 1).^[11] Die Verbindungen **1–4** wurden durch Reaktion von N_2 mit $DyI_3/$



$KOAr$ ($OAr = OC_6H_3(CMe_3)_2-2,6$) oder $Y[N(SiMe_3)_2]_3/K$ erhalten und über Elementaranalyse, Raman- und EPR-Spektroskopie sowie kristallstrukturanalytisch charakterisiert.

Ähnlich wie die bekannten Redoxsysteme (O_2)^k ($k = 0, 1-, 2-$) oder (NO)^m ($m = +, 0, -$)^[12] verhält sich Distickstoff als potenziell nicht-unschuldiger^[13a] (oder „verdächtiger“^[13b]) Ligand (N_2)ⁿ, der in Koordinationsverbindungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen als N_2 , N_2^{2-} oder N_2^{4-} auftreten kann.^[14] Die Identifizierung des Distickstoff-Liganden als Radikal-Trianion N_2^{3-} in den Komplexen **1–4** beruht insbesondere auf der N-N-Bindungslänge, wenngleich solche zunehmend beliebten Korrelationen^[15] zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung mit einiger Vorsicht anzuwenden sind.^[16] Der hier beobachtete N-N-Abstand von etwa 1.40 Å^[11] für **1–4**, wie er auch in wenig verkleinerter Form für Diorganodiazabenzo(Azo)-Radikalkomplexe wie **5** gefunden wurde,^[16] ist gut in Einklang mit einer Bindungsordnung von 1.5.



[*] Prof. Dr. W. Kaim, Dr. B. Sarkar

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

Fax: (+49) 711-685-641-65

E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

sarkar@iac.uni-stuttgart.de

Homepage: <http://www.iac.uni-stuttgart.de/Arbeitskreise/AKSarkar/default.htm>

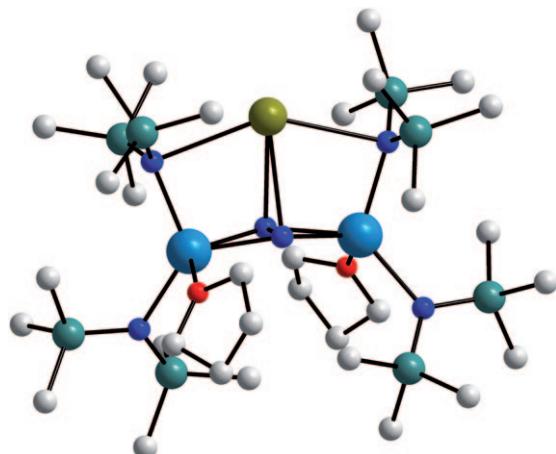


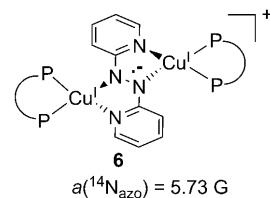
Abbildung 1. Molekülstruktur von 4 (ohne THF-Solvatmolekül); grau C, gelb K, dunkelblau N, rot O, türkis Si, hellblau Y.

Superoxid^[8] und dessen Metallkomplexe^[9] sind (infolge der weniger negativen Ladung) durch noch etwas geringere Element-Element-Abstände von ca. 1.33 Å gekennzeichnet. Koordinationsverbindungen mit Radikal-Trianionen als Liganden sind bekannt, beispielsweise die Chlorophyll-Anionen $[(\text{Chl}^{3-})(\text{Mg}^{2+})]^-$ (Chl = Chlorin) als primäre Elektronenübertragungsprodukte der Photosynthese^[17] oder auch zweikernige Metallkomplexe zweifach deprotonierter 2,5-Dihydroxy-*p*-benzosemichinone.^[18]

Die eindeutige Identifizierung eines Radikalliganden wie N_2^{3-} in Komplexen mit potenziell redoxaktiven Metallen ist nicht trivial. Die Feststellung einer „Metallkomplex-Stabilisierung ungewöhnlicher Moleküle“ wie es Radikale (z. B. R_2N^\cdot)^[19] oder Radikalionen (z. B. $\text{CO}_2^\cdot-$)^[20] sind, bedarf klarer Beweise für die individuellen Oxidationsstufen von Metallen und Liganden. Beispielsweise ergab sich hinsichtlich der Metallstabilisierung von Aminyl-Radikalen^[19] eine nicht immer eindeutige Situation^[19a] bezüglich der Alternativen $[\text{L}_n\text{M}^k(\text{R}_2\text{N}^\cdot)]$ und $[\text{L}_n\text{M}^{k+1}(\text{R}_2\text{N}^-)]$.

Zusätzlich zur N-N-Bindungslänge und zu weiteren Bindungsparametern wie den M-N- und K-N-Abständen,^[21] zur Bestätigung über Raman-Spektren ($\tilde{\nu}(\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}) = 1425 \text{ cm}^{-1}$ für 4), zu MO-Betrachtungen und zur Unterstützung durch DFT-Rechnungen^[11] bekräftigen insbesondere die EPR-Spektren der paramagnetischen Spezies 3 und 4 die Radikal-Kationen-Komplex^[22]-Formulierung $[\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2^{3-})\text{Y}^{\text{III}}]$: Die hohe spektrale Auflösung, die geringe Abweichung mit $g = 2.0038$ von $g = 2.0023$ des freien Elektrons, die geringe Metallhyperfeinkopplung für $^{89}\text{Y}(I=1/2)$ von nur 3.1 G und die relativ große $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Hyperfeinaufspaltung von 5.8/8.2 Gauss, wie sie vergleichbar auch für den Radikal-Komplex 6^[23] beobachtet wurde, bestätigen die überwiegend ligandzentrierte Spindichte, was auch durch DFT-Rechenergebnisse gestützt wird.^[11] Die Dysprosium-Komplexe 1 und 2 konnten wegen der 4f⁹-Konfiguration von Dy^{3+} (im Unterschied zu 4f⁰ für Y^{3+}) nicht mit dieser Methode untersucht werden.

Bemerkenswert bleibt, dass die Redox- und Koordinationschemie des einfachen N_2 noch immer Überraschungen bereit hält, hier in Form einer unerwarteten und bis jetzt unbenannten, jedoch grundlagenrelevanten Spezies.^[7,14] Im



$$a(\text{N}_{\text{azo}}) = 5.73 \text{ G}$$

vorliegenden Fall 1–4 ermöglichen die Koordinationsumgebung, die stark ionisch geprägte Bindung und die Symmetrie des π -Orbitals von N_2 sowohl räumliche Abschirmung als auch die Vermeidung unerwünschter Elektronentransfer-Alternativen, insbesondere eine Disproportionierung. Wie auch in der $(\text{O}_2)^{k-}$ -Reihe führt die weitergehende Reduktion schließlich zur Element-Element-Bindungsspalzung, wie kürzlich anhand einer dissoziativen, Nitridspezies erzeugten Fünf-Elektronen-Reduktion von Distickstoff demonstriert werden konnte.^[24] Darüber hinaus eröffnet der Nachweis des fehlenden Bindeglieds N_2^{3-} als isoelektronisches Analogon von O_2^{2-} (Superoxid) die Suche nach dem ebenfalls isoelektronischen NO^{2-} , einer hoch reduzierten Spezies aus der NO^m -Redoxreihe mit den bisher lediglich bekannten Stufen $m = +, 0$ und $-$.

Online veröffentlicht am 7. November 2009

- [1] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524.
- [2] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 609.
- [3] M. Chiesa, E. Giannello, D. M. Murphy, G. Pacchioni, M. C. Paganini, R. Soave, Z. Sojka, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 497.
- [4] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Y. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4866.
- [5] I. Vidyaratne, J. Scott, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7040.
- [6] D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1271.
- [7] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**, S. 340–342; b) F. Tuczek, *Nachr. Chem. Tech.* **2006**, *54*, 1190; c) F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639.
- [8] H. Seyed, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 875.
- [9] a) S. Schmidt, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1657; b) C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867.
- [10] a) I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, *Dalton Trans.* **2008**, 5259; b) J. Huber in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3359–3384.
- [11] W. J. Evans, M. Fang, G. Zucchi, F. Furche, J. W. Ziller, R. M. Hoekstra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11195.
- [12] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403.
- [13] a) M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275; b) C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [14] B. A. Mackay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385.
- [15] S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5810.
- [16] a) B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, G. K. Lahiri, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3532; b) B.

- Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5655.
- [17] S. E. J. Rigby, I. P. Muhuddin, S. Santabarbara, M. C. W. Evans, P. Heathcote, *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 319.
- [18] S. Ghumaan, B. Sarkar, S. Maji, V. G. Puranik, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. J. -Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10816.
- [19] a) R. Gross, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 856; b) T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235; c) W. Kaim, *Science* **2005**, *307*, 216; d) R. G. Hicks, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7393.
-
- [20] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757.
- [21] Side-on-Koordination von K^+ mit unreduziertem N_2 : S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer, B. Zierner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357.
- [22] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187; b) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*–*221*, 463.
- [23] S. Roy, M. Sieger, P. Singh, M. Niemeyer, J. Fiedler, C. Duboc, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1699.
- [24] G. B. Nikiforov, I. Vidyaratne, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7415.