

Mechanistische Einblicke in die Bindung und Aktivierung von N₂O an Übergangsmetallzentren

William B. Tolman*

N₂O-Aktivierung · Stickstoffoxide · Katalyse · Reaktionsmechanismen · Übergangsmetalle

Da Distickstoffoxid eine bedeutende Rolle beim Ozonabbau in der Stratosphäre und als Treibhausgas spielt, besteht ein großes Interesse daran, seinen Abbau insbesondere durch Metallpromotoren zu verstehen und effizienter zu machen. Neue Erkenntnisse über die Reaktionspfade bei der N₂O-Reduktion durch Metallionen in der Gasphase sowie in heterogenen, homogenen und biologischen Katalysesystemen haben interessante Einblicke in die Struktur und Eigenschaften von Metall-N₂O-Addukten und abgeleiteten Intermediaten gegeben. Dieses vertiefte Verständnis wird sicher zur Entwicklung von wirksameren Katalysatoren für die Verringerung der N₂O-Emissionen beitragen.

Reaktivität von N₂O gegen Metallzentren in ganz verschiedenen Umgebungen, z.B. in der Gasphase, auf Feststoffträgern, in Enzymen und als lösliche Komplexe in Lösungen. Diese Untersuchungen haben Erkenntnisse

1. Einleitung

Distickstoffoxid (N₂O), ein wichtiger Bestandteil der Erdatmosphäre, hat wegen seiner Auswirkungen auf die Umwelt in letzter Zeit große Aufmerksamkeit erfahren.^[1,2] Es ist ein starkes Treibhausgas (mit einem ca. 300-mal höheren Treibhauspotenzial als CO₂)^[3] und am Abbau des stratosphärischen Ozons beteiligt.^[4,5] Biologische Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse innerhalb des globalen Stickstoffkreislaufs beeinflussen den N₂O-Anteil in der Atmosphäre.^[6,7] Es wird geschätzt, dass sich die Konzentration von N₂O auf 0.5–0.9 ppb (Teile pro Milliarde) pro Volumen pro Jahr erhöhen wird. Dieser Anstieg wird zum Großteil durch die Industrie, die Verwendung fossiler Brennstoffe und die Landwirtschaft verursacht.^[3]

Um diesem Anstieg entgegenzuwirken, wurde intensiv an der Entwicklung von Methoden zur N₂O-Entfernung gearbeitet, insbesondere durch heterogene metallkatalysierte N₂O-Zersetzung und -Reduktion.^[8] Biologische Systeme bilden und verbrauchen N₂O durch Reaktion mit Metallionen, die in Enzymen eingekapselt sind.^[6,9] Diese natürlichen metallvermittelten Prozesse inspirierten die Erforschung der

darüber geliefert, wie N₂O an Metallionen binden und für eine N-N- oder N-O-Bindungsspaltung oder eine Insertion in M-C- oder M-H-Bindungen aktiviert werden könnte. In diesem Kurzaufsatz werden die Ergebnisse mehrerer Untersuchungen zusammengefasst, mit einem Schwerpunkt auf den Fortschritten der letzten zehn Jahre. Bisherige Übersichtsartikel sollen ergänzt werden;^[10] dabei soll besonderes Gewicht auf Strukturvorschläge für N₂O-Addukte sowie die elektronischen Auswirkungen einer Metallkoordination von N₂O gelegt werden.

Einige allgemeine Anmerkungen zu den (Ligand-)Eigenschaften von N₂O sollen bei der Einordnung der folgenden Diskussion helfen. Die Atomabstände und das mit 0.161 D geringe Dipolmoment von N₂O (Punktgruppe C_{∞v}) sind in Einklang mit den wesentlichen Beiträgen der in Abbildung 1 (oben) gezeigten Resonanzstrukturen. Die Elektronenkonfiguration von N₂O ist (1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(5σ)²(6σ)²(1π)⁴(7σ)²(2π)⁴(3π)⁰,^[11] wobei die Grenzmolekülorbitale (Abbildung 1, unten) den 2π-Orbitalsatz als HOMO (insgesamt praktisch nichtbindend) und den 3π*-Orbitalsatz als LUMO (antibindend zwischen allen Atomen) umfassen. Thermodynamisch betrachtet ein starkes Oxidationsmittel, ist N₂O jedoch kinetisch widerspenstig gegen Zersetzung und Reduktion. Diese kinetischen Barrieren können durch Bindung und Aktivierung durch Metallionen überwunden werden.^[12] N₂O ist allerdings wegen seiner schwachen σ-Donor- und π-Akzeptoreigenschaften im Allgemeinen ein schlechter Ligand für Übergangsmetalle, und es gibt noch keine eindeutige Röntgenkristallstruktur von einem Metall-N₂O-Komplex. Es ist eine Reihe von möglichen Bindungsweisen und elektronischen Strukturen in derartigen

[*] Prof. W. B. Tolman
Department of Chemistry, Center for Metals in Biocatalysis und
Center for Sustainable Polymers, University of Minnesota
207 Pleasant Street SE, Minneapolis, MN 55410 (USA)
Fax: (+1) 612-626-7541
E-Mail: wtolman@umn.edu
Homepage: <http://www.chem.umn.edu/groups/tolman>

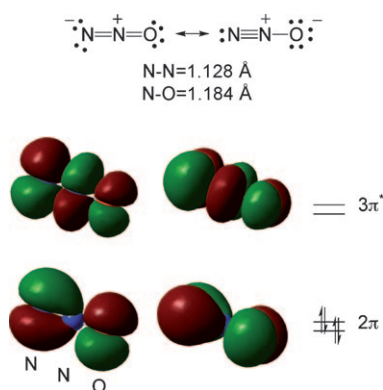


Abbildung 1. Bindungsbeschreibungen für N₂O. Oben: Die wesentlichen Resonanzstrukturen und Abstände zwischen den Atomen. Unten: Die entarteten Paare von N₂O-Grenzorbitalen, die auf dem mPW1PW-Niveau mit dem MIDI!-Basissatz berechnet wurden, visualisiert bei einem Konturniveau von 0.02 a.u. (Rechnungen und Orbitalzeichnungen von C. J. Cramer).

Komplexen vorstellbar (Abbildung 2). Belege für die verschiedenen Möglichkeiten werden in diesem Kurzaufsatz vorgestellt.

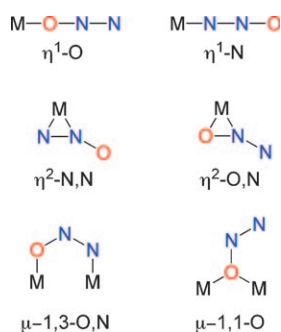
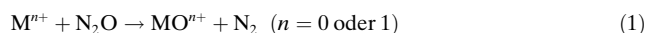


Abbildung 2. Mögliche Bindungsarten von N₂O an ein Übergangsmetall.

2. Metall-N₂O-Wechselwirkungen in der Gasphase oder inerten Matrices

Viele Untersuchungen an Reaktionen von N₂O mit Metallatomen oder -ionen in der Gasphase oder in inerten Ma-

trices wurden durchgeführt, um grundlegende thermodynamische, kinetische und mechanistische Erkenntnisse mit möglicher Relevanz für komplexere Systeme zu gewinnen. Am intensivsten erforscht wurde die in Gleichung (1) gezeigte Reaktion, weil es sich hierbei um einen Schritt in einem katalytischen Oxidationsprozess handelt, der die Reaktion eines Substrats (z. B. CO) mit einer MOⁿ⁺-Spezies umfasst.^[13]



In einer illustrativen Studie (siehe Lit. [13] für weitere Studien) wurde die ICP/SIFT-Tandem-Massenspektrometrie (ICP: induktiv gekoppeltes Plasma, SIFT: selected ion flow tube) verwendet, um die Reaktionen von 46 atomaren Kationen ($n = 1$) mit N₂O bei 295 K zu vermessen.^[14] In einigen Fällen ergaben die Reaktionen die einfachen Addukte MN₂O⁺ oder die N-N-Spaltungsprodukte MN⁺ + NO, der vorherrschende Reaktionspfad war allerdings die N-O-Bindungsspaltung [Gl. (1)]. Interessanterweise verliefen viele der exothermen Sauerstoffatomtransfers mit einer geringen Effizienz, was entweder an den intrinsischen kinetischen Barrieren oder an den Barrieren liegt, die aus der Notwendigkeit der Spin-Erhaltung resultieren;^[15] N₂O und N₂ weisen beide Grundzustandsingulets auf, und M⁺ und MO⁺ müssen denselben Spin haben, damit die Reaktion Spin-erlaubt ist, was aber oft nicht der Fall ist (z. B. für M = Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Ru).

Die Interpretation dieser und anderer experimenteller Befunde für atomare Ionen ($n = 1$) wurde durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen gestützt. Zum Beispiel wurde die Umwandlung von Fe⁺ in FeO⁺ kürzlich von verschiedenen Autoren untersucht,^[16–18] und es herrschte Einigkeit darüber, dass N₂O über sein O-Atom end-on an Fe⁺ gebunden ist ($\eta^1\text{-O}$), allerdings gab es Unstimmigkeiten über den genauen Weg der anschließenden Umwandlung zu FeO⁺ + N₂. Mithilfe einer besonders gut kalibrierten Methode fand man, dass die O-Abspaltung und die N-O-Insertion von verschiedenen Spinzuständen aus ablaufen (Abbildung 3).^[18] Die Unterschiede in den Reaktionspfaden werden am deutlichsten anhand der Strukturen der Übergangszustände ersichtlich: Beim Quartett (⁴TS_{1,P}) liegt eine Side-on-Koordination des Eisenzentrums durch die N-O-Bindung ($\eta^2\text{-O,N}$) vor, während beim Sextett (⁶TS_{1,P}) das Eisenzentrum wie im Anfangsaddukt (**1**) end-on gebunden ($\eta^1\text{-O}$) ist, jedoch mit einer verkürzten Fe-O- und einer verlängerten N-O-Bindung. Dies ist in Einklang mit einem Reaktionspfad über eine einfache Freisetzung von N₂ über N-O-Bindungsspaltung. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, dass die Reaktion keine Aktivierungsbarriere hat,^[19] liegt ⁴TS_{1,P} 2.8 kcal mol^{−1} unter dem Sextettstartpfad, und die Spinumkehr ist geschwindigkeitsbestimmend (Zwei-Zustands-Reaktivität).^[20] Auf der Grundlage von Rechnungen für Rh⁺ und Pt⁺,^[21] Ti⁺,^[22] 4d-Übergangsmetallionen (außer Tc⁺ und Cd⁺)^[23] sowie [(Benzol)M⁺]-Intermediaten (M = Mn⁺ und Co⁺) bei katalytischen Benzoloxidationen^[24] sind auch analoge Reaktionspfade für die Reaktion gemäß Gleichung (1) vorgeschlagen worden, an denen eine O-Koordination von N₂O an das Metallion beteiligt ist.



William B. Tolman erhielt 1983 den BA in Chemie von der Wesleyan University, Middletown (USA), und promovierte 1987 in Chemie an der University of California, Berkeley. Nach einem Postdoktorat am MIT wechselte er 1990 an die University of Minnesota, wo er nun ein Distinguished McKnight University and Lee Irvin Smith Professor ist und die Fakultät für Chemie leitet. Sein Gebiet ist die bioanorganische Synthesechemie mit Schwerpunkt auf der Modellierung aktiver Stellen in Kupferproteinen und der Polymerisationskatalyse sowie auf der Synthese biologisch abbaubarer Materialien aus erneuerbaren Ressourcen.

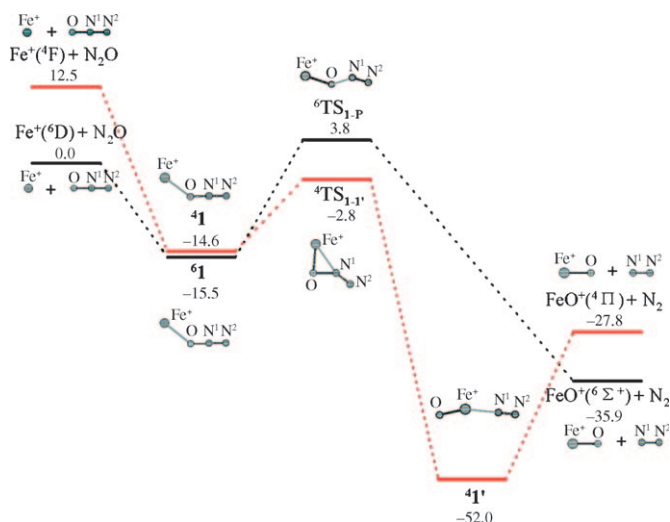


Abbildung 3. Berechnetes Energieprofil für die Fe^+ -vermittelte N_2O -Reduktion. Die Zahlen entsprechen relativen Stabilitätswerten (in kcal mol^{-1}) bezüglich der getrennten Reaktanten $\text{N}_2\text{O} + \text{Fe}^+(^6\text{D})$. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society, siehe Lit. [18].

Auch Gasphasenreaktionen von N_2O mit Metallatomen [Gl. (1) mit $n=0$] wurden mit vielzähligen experimentellen Methoden ausgiebig untersucht.^[25] Rechnungen^[26–28] stützen im Allgemeinen die End-on-O-Koordination von N_2O an das Metallzentrum ($\eta^1\text{-O}$) mit anschließendem Ladungstransfer (Metall-zu- N_2O) unter M-O-NN-Biegung entlang des Pfads der N-O-Bindungsspaltung. Mit dem Ladungstransfer gehen die Besetzung des LUMO von N_2O ($3\pi^*$ in Abbildung 1) und eine 4s/3d-Orbitalrehybridisierung am Metallzentrum einher. Dabei kommt es zu zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen dem N_2O -HOMO (2π) und den 3d-Orbitalen des Metallzentrums, was zur Schwächung der N-O-Bindung beiträgt. Das Ausmaß des Ladungstransfers erhöht sich innerhalb der Reihe der Übergangsmetalle; so wurde berichtet, dass die Reaktion von N_2O mit Cu „über den nichtadiabatischen Elektronentransfer am Kreuzungspunkt der neutralen $\text{Cu}(4s^2S_{1/2}) + \text{N}_2\text{O}(X^1\Sigma^+)$ - und der ionischen $\text{Cu}^+ + \text{N}_2\text{O}^-$ -Potentialenergieoberflächen verläuft.“^[26]

Es wurden auch alternative Reaktionspfade für Gleichung (1) – mit einer N-Koordination von N_2O ($\eta^1\text{-N}$) an Pt^{+29} oder U^{+30} in der Gasphase – beschrieben. Außerdem wurde für die N_2O -Komplexe von Ni, Pd, Pt und MCl ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$), die in festem Argon bei ca. 12 K eingebettet waren, der $\eta^1\text{-N}$ -Bindungsmodus nachgewiesen.^[31,32] Die Strukturen wurden anhand der IR-Spektren verschiedener N_2O -Isotopomere zugeordnet. Im Falle von CuCl wurde durch DFT-Rechnungen vorhergesagt, dass die N-Koordination um $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstiger sein sollte als die O-Koordination. Die Autoren postulieren eine Bindungsweise mit einer synergistischen σ -Abgabe vom 7σ -Orbital des N_2O in ein leeres σ -Orbital des Metallions und π -Rückbindung von den d-Orbitalen des Metallzentrums in das $3\pi^*$ -Orbital von N_2O (Abbildung 4). Eine solche Rückbindung ist bei Kupfer wahrscheinlich minimal, kann aber bei anderen Metallen ausgeprägter sein (siehe Abschnitt 5).

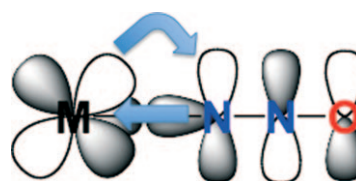


Abbildung 4. Bindende Wechselwirkungen für eine N-Koordination von N_2O an ein Metallion M, wobei die synergistische σ -Abgabe an M vom N_2O - 7σ -Orbital (es ist nur der Orbitallappen am terminalen N-Atom dargestellt) und die π -Rückbindung von M in das $3\pi^*$ -Orbital von N_2O dargestellt sind.

3. N_2O -Aktivierung in der heterogenen Katalyse

Es gibt ein reges Interesse an der Entwicklung von Heterogenkatalysatoren zur Beseitigung von gebildetem N_2O insbesondere in Anlagen zur Adipinsäure- und Salpetersäurerherstellung.^[8,33–36] Für die Aufklärung der Vorgänge bei der N_2O -Reduktion durch solche Katalysatoren auf molekularer Ebene konzentrierte man sich meist auf Metalloberflächen sowie eisen- und kupferdotierte Zeolithe und gelangte mit diesen Systemen zu bemerkenswert detaillierten Erkenntnissen.

Obwohl die N_2O -Zerlegung auf definierten Metalloberflächen im Detail von den jeweiligen Oberflächenstruktureigenschaften abhängt, konnte mithilfe experimenteller (winkel aufgelöster Desorption, Rastertunnelmikroskopie, Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie)^[37–39] und theoretischer Methoden^[39] ein allgemeines Bild der beteiligten Abläufe gezeichnet werden. Wie durch neuere theoretische Untersuchungen der Reaktion von N_2O an $\text{Rh}(111)$ ^[40,41] und $\text{Pd}(110)$ ^[39,42] illustriert wurde, verläuft die N_2O -Adsorption über eine $\eta^1\text{-N}$ -End-on-Koordination oder über eine gebogene Brücke (z. B. $\mu\text{-}1,3\text{-O,N}$), die einander energetisch ähnlich sind. Beim anschließenden Abbau wird N_2 (was thermodynamisch günstiger ist als die Abgabe von NO) auf einem berechneten Reaktionspfad abgegeben, der dem in Abschnitt 2 für Metallatome beschriebenen Pfad entspricht (Abbildung 5). So führt der Elektronentransfer über die Rückbindung von einem Metallatom zum $3\pi^*$ -Orbital von N_2O (vgl. Abbildung 4) zur Krümmung des $\eta^1\text{-N}$ -koordinierten N_2O -Moleküls, zur Wechselwirkung des O-Atoms mit einem nahen Oberflächenmetallatom und zur Aktivierung der N-O-Bindung für die Spaltung.^[39,41]

Für andere Oberflächen sind alternative Abläufe vorgestellt worden. Zum Beispiel ließen DFT-Rechnungen den Schluss zu, dass Side-on-Bindungen (d. h. „parallel“ wie $\eta^2\text{-N,N}$ oder -N,O) von N_2O an die GaN(0001)-Oberfläche energetisch günstiger als eine End-on-Koordination sind.^[43] Weiterhin belegte eine neuere Untersuchung zur N_2O -Spaltung auf einer $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Oberfläche, dass die $\eta^1\text{-O}$ -Koordination gegenüber der N-Koordination an Sauerstoffleerstellen auf der Oberfläche begünstigt ist.^[44] Dieser Wechsel des bevorzugten Bindungsmodus in Bezug auf den für reine Metalloberflächen postulierten (N-Koordination) ist in Einklang mit dem erwarteten Effekt bei Erhöhung der Metalloxidationsstufe.

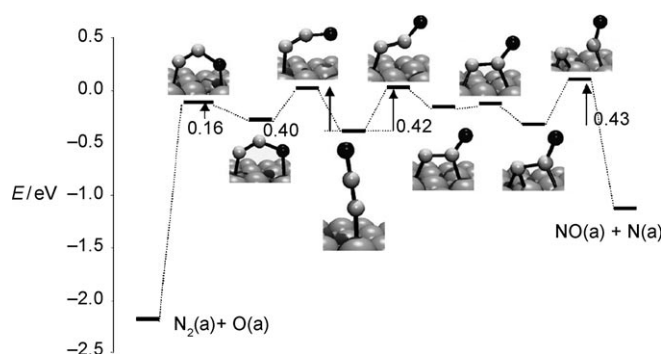


Abbildung 5. Berechnete Reaktionspfade für die N₂O-Aktivierung und die Zerlegung an Rh(111) in adsorbiertes N₂ und O (links) sowie in adsorbiertes NO und N (rechts), wobei das Nullenergieniveau dem nicht wechselwirkenden N₂O-Molekül in der Gasphase entspricht. Wiedergabe mit Genehmigung von Elsevier Inc., siehe Lit. [41]

Eisenzeolithe wie Fe-ZSM-5 sind wohl die meistuntersuchten Heterogenkatalysatoren für den N₂O-Abbau, zum einen wegen ihrer hohen Reaktivität und zum anderen wegen ihrer Bedeutung als Modellsysteme für die größere Klasse der metallionendotierten Zeolithe.^[45] Das mechanistische Verständnis wird allerdings durch die Tatsache erschwert, dass verschiedene Arten von Eisenplätzen vorliegen, deren jeweiliger Anteil von der Herstellungsmethode, der Beladung und den Reaktionsbedingungen abhängt und die unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen.^[45–47] Im Wesentlichen wurden zwei Modelle entwickelt; das eine konzentriert sich auf einkernige Eisenzentren^[48,49] und das andere auf zweikernige, hydroxo/oxo-verbrückte Eisenzentren.^[50–52] Beide können vorhanden und unter bestimmten Bedingungen gleichzeitig aktiv sein.^[53] In beiden Modellen wird postuliert, dass N₂O in einem η¹-O-Modus an ein Eisen(II)-Ion adsorbiert und dass N₂ unter Bildung eines Eisenoxo-Intermediats eliminiert wird. Zum Beispiel wurde der in Abbildung 6 gezeigte Übergangszustand der N₂-Produktion für den [Fe^{II}₂(μ-OH)(μ-O)]⁺-Kern innerhalb von ZSM-5 berechnet.^[52] Die anschließende Kupplung des resultierenden terminalen Oxoatoms mit dem Brückenatom kann die Bildung von molekularem Sauerstoff beim katalytischen N₂O-Abbau erklären, eine Hypothese, die Denkanstöße hinsichtlich der Wege

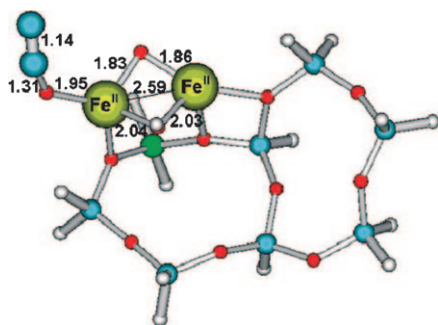


Abbildung 6. Berechnete Struktur des Übergangszustandes für die N₂O-Zerlegung an [Fe^{II}₂(OH)(O)]⁺ in ZSM-5. Grau H, kleine blaue Atome Si, grün Al, rot O, große blaue Atome N. Die Bindungslängen sind in Ångström angegeben. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society, siehe Lit. [52].

zur Sauerstoffentstehung an mehrkernigen Metallzentren in Biologie und Katalyse liefert.^[54] Es wurden interessante Parallelen zwischen der N₂O-Reaktivität der Dieisenplätze in Fe-ZSM-5 und der mutmaßlichen Bis(μ-oxo)dikupfer-Zentren in Cu-ZSM-5 gezogen.^[55,56] Die höhere Aktivität von Cu-ZSM-5 wurde der leichteren intramolekularen O–O-Kupplung der Brücken-O-Atome zugeschrieben, wie von synthetischen Kupferkomplexen bekannt.^[57,58]

4. N₂O-Aktivierung in der Biologie: Distickstoffoxid-Reduktase

In der Natur erfolgt die Umwandlung von N₂O in N₂ und H₂O bei der biologischen Denitrifikation durch das Metalloenzym Distickstoffoxid-Reduktase (N₂OR), eine Schlüsselkomponente des globalen Stickstoffkreislaufs.^[59,60] Das aktive Zentrum enthält vier Kupferionen mit einem μ₄-verbrückenden Sulfid in einer einzigartigen Clusteranordnung, die im oxidierten Zustand röntgenkristallographisch^[61–63] und spektroskopisch^[64–70] bestimmt worden ist (Abbildung 7).

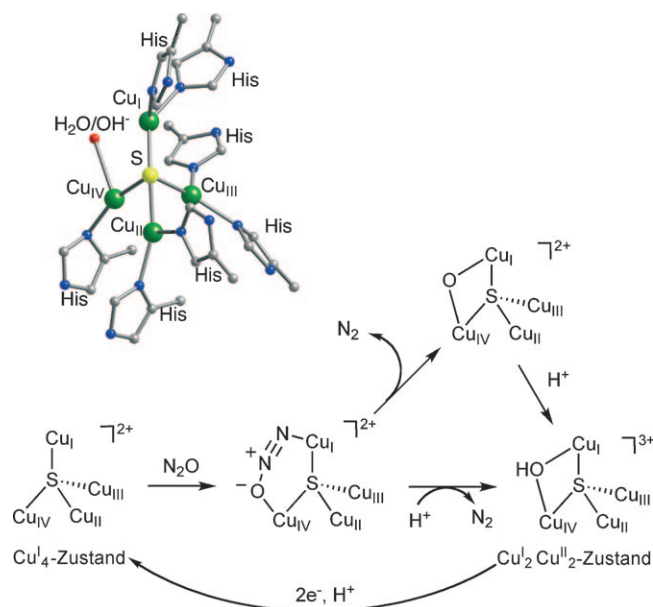


Abbildung 7. Postulierter Mechanismus der Reduktion von N₂O durch N₂OR.^[69–72] Einschub: aus der röntgenkristallographischen Analyse abgeleitete Struktur des aktiven Zentrums.

Man nimmt an, dass die Reaktion von N₂O mit der vollständig reduzierten Form (alles Kupfer(I)) abläuft, und Rechnungen zufolge verläuft die Reaktion über eine gebogene μ-1,3-O,N-Bindung von N₂O an zwei der Kupferionen.^[71,72] Die N–O-Bindungsspaltung wird wohl vom gleichzeitigen Elektronentransfer vom Cluster in das π*-LUMO des gebogenen N₂O induziert, was durch die Lieferung eines oder mehrerer Protonen noch erleichtert werden könnte.

Dieser faszinierende Vorschlag zusammen mit der neuartigen [Cu₄(μ-S)]ⁿ⁺-Struktur löste ein großes Interesse an der Entwicklung synthetischer Modelle zur Untersuchung der grundlegenden Chemie von Kupfer-Schwefel-Bausteinen mit

biologisch relevanten N-Donorliganden aus.^[73–75] In entsprechenden Forschungsarbeiten wurde eine Vielzahl von Struktureinheiten und elektronischen Strukturen entworfen (Abbildung 8), und es folgte eine intensive Diskussion über

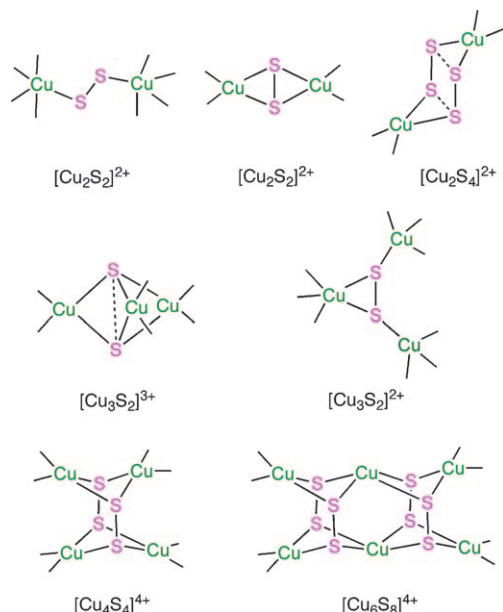


Abbildung 8. Kernstrukturbausteine, die durch Röntgenkristallographie für Kupfer-Schwefel-Komplexe mit N-Donorliganden (nicht gezeigt) ermittelt wurden.

grundsätzliche Fragen zur chemischen Bindung von verschiedenen Spezies (z.B. $[\text{Cu}_2\text{S}_4]^{2+}$ - und $[\text{Cu}_3\text{S}_2]^{3+}$ -Kerne).^[76–78] Bisher wurde eine biologisch relevante Reaktivität gegen N_2O nur bei einem Komplex mit einem $[\text{Cu}_3\text{S}_2]^{2+}$ -Kern beobachtet. Hierbei handelt es sich um einen lokalisiert-gemischvalenten Cluster, der N_2O bei niedrigen Temperaturen zu N_2 reduziert (siehe Abschnitt 5).^[75]

5. N_2O -Bindung und -Aktivierung durch Metallkomplexe in Lösung

Die Reaktionen von N_2O mit Übergangsmetallkomplexen in Lösung sind in Abbildung 9 zusammengefasst. Sie können in folgende Kategorien eingeteilt werden: Oxo-

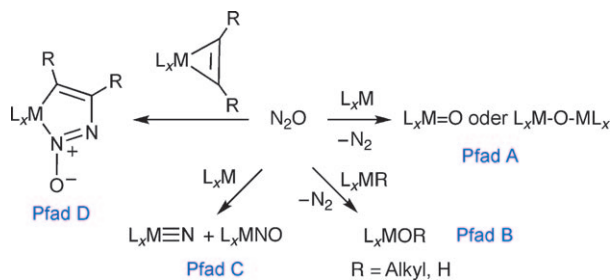


Abbildung 9. Allgemeine Zusammenfassung der Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit N_2O in Lösung.

transfer unter N_2 -Freisetzung (Pfad A), Insertion von Sauerstoff in Metall-Alkyl- oder Metall-Hydrid-Bindungen unter Freisetzung von N_2 (Pfad B), N-N-Bindungsspaltung (Pfad C) und Insertion in Metall-Alkyl/Alkin-Bindungen, wobei Produkte mit dem intakten N_2O -Baustein gebildet werden (Pfad D; siehe Lit. [79] für ein weiteres Beispiel).^[2] Es wird allgemein davon ausgegangen, dass bei den meisten dieser Reaktionen als erstes Intermediat ein N_2O -Addukt gebildet wird, jedoch sind direkte experimentelle Nachweise dafür rar, und auch röntgenkristallographisch konnte kein solches Addukt eindeutig bestimmt werden. Mechanistische, spektroskopische und theoretische Daten^[80,81] lassen darauf schließen, dass bei dem ungewöhnlich stabilen Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+}$ eine End-on- η^1 -N-Koordination von N_2O vorliegt. Aus NMR-spektroskopischen Daten wurde für einen verwandten Ruthenium(II)-Komplex ein ähnlicher Koordinationsmodus abgeleitet.^[82]

Kürzlich durchgeführte DFT-Rechnungen für mehrere Systeme, die in die Kategorien gemäß Abbildung 9 fallen, haben interessante mechanistische Daten geliefert. Es wurde z.B. postuliert, dass die Reaktionen von $[(\text{dmpe})_2\text{Ru}(\text{H})_2]$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$) und $[(\text{dmpe})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{OH})]$ mit N_2O unter Bildung der Sauerstoffatom-Insertionsprodukte $[(\text{dmpe})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{OH})]$ bzw. $[(\text{dmpe})_2\text{Ru}(\text{OH})_2]$ ^[83] über einen nucleophilen Angriff des Hydrids am terminalen N-Atom von N_2O mit anschließender Isomerisierung zu einem O-gebundenen Ru-ONNH-Intermediat verlaufen.^[84] Bei der nachfolgenden intramolekularen Umlagerung entstehen die Ru-OH-Einheit und N_2 .

Einer gängigeren Hypothese zufolge besteht der erste Reaktionsschritt in der Bindung von N_2O durch eine η^1 -N-Koordination. Gemäß einer theoretischen Untersuchung der Reaktion von $[\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$), die entsprechend dem Reaktionspfad C verläuft, soll z.B. im Dublettmodellkomplex $[(\text{N}_2\text{O})\text{Mo}(\text{NH}_2)_3]$ eine η^1 -N-Koordination vorliegen, was zu einer erheblichen Verlängerung der N-N-Bindung führt.^[85] Untersuchungen zum Einbau von N_2O in $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{Alkin})]$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr ; $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$; Reaktionspfad D) und mit einem Rutheniumnitrid unter Bildung von N_2 und einer Ru-NO-Spezies (Reaktionspfad nicht dargestellt) ergaben, dass die η^1 -N-Koordination von N_2O der Insertion und Umlagerung vorausgeht.^[86,87] In den berechneten Pfaden von Reaktionen unter Beteiligung von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ^[88] sowie von Reaktionen der Komplexe früher und mittlerer Übergangsmetallionen, die zu N_2 und terminalen oder verbrückten Metalloxoprodukten führen (Abbildung 10),^[89] wird eine ähnliche End-on- η^1 -N-Koordination gegenüber der O-Koordination bevorzugt. Diese Schlussfolgerung steht „im Gegensatz zur traditionellen Meinung, dass die Sauerstoffabspaltung aus N_2O durch frühe oder mittlere Übergangsmetalle eine Koordination von N_2O über das Sauerstoffende umfasst, der sich entweder eine Insertion des Metallzentrums in die N-O-Bindung oder eine direkte Freisetzung des N_2 -Moleküls anschließt.“^[89] Eine wesentliche Hypothese bei all diesen Untersuchungen war, dass die Elektronenabgabe (Rückbindung) vom Metallion in das π^* -LUMO des η^1 -N-kordinierten N_2O die Ursache für die Bevorzugung dieser Bindungsart ist und eine wichtige Rolle bei der Aktivierung der N_2O -Einheit für weitere Reaktionen spielt. In der Tat

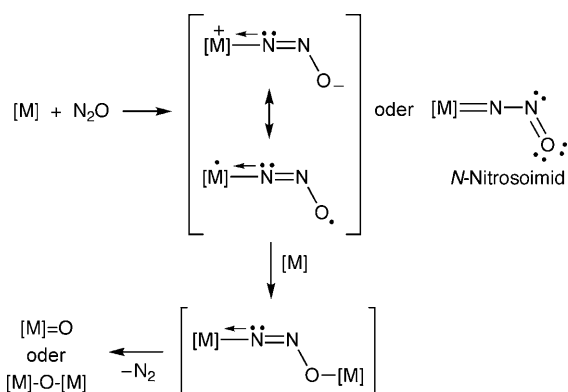


Abbildung 10. Allgemeiner Mechanismus^[89] von Reaktionen der Übergangsmetallkomplexe $[M]$ mit N_2O , die dem Reaktionspfad A folgen (Abbildung 9), einschließlich einer früher vorgeschlagenen Alternative für die N-Nitrosoimidbindung.^[90]

wurde dieser Gedanke in früheren Rechnungen weitergeführt, bei denen gezeigt wurde, dass bei Erhöhung der Fähigkeit des Metallzentrums zur Elektronenabgabe eine vollständige Reduktion zur gebogenen N_2O^{2-} -Einheit eintreten kann (zum N-Nitrosoimid; Abbildung 10).^[87,90,91]

Ein anderer Mechanismus wurde für die Reaktion von N_2O mit dem Übergangsmetallkomplex $[(Me_3tacn)_3Cu_3S_2]^{2+}$ ($Me_3tacn = N,N,N$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonon) formuliert.^[75] Experimentelle und theoretische Daten sprechen für die Dissoziation eines Kupfer(I)-Fragments unter Bildung einer Dikupfer(I,II)-Spezies, die N_2O durch μ -1,1-O-Koordination bindet und eine N-O-Bindungsspaltung durch den berechneten Übergangszustand in Abbildung 11 herbeiführt. Dieser Reaktionspfad für einen Schwefel-verbrückten, mehrkernigen Kupferkomplex unterscheidet sich von jenem, der die μ -1,3-O,N-Koordination bewirkt, die für das aktive

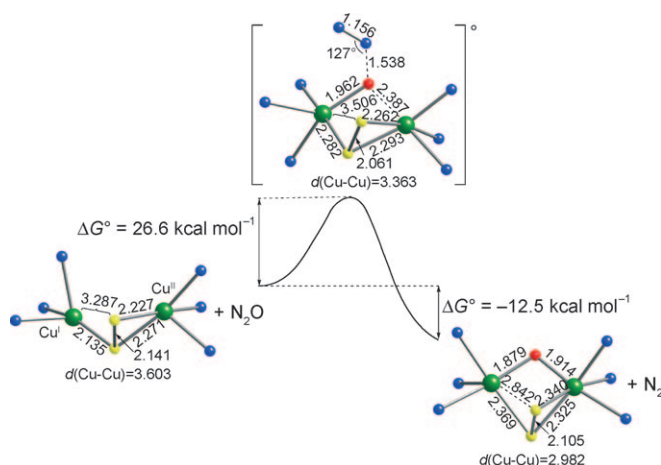


Abbildung 11. Reaktionskoordinate für die N-O-Bindungsspaltung, die auf dem M06-L-DFT-Niveau für die von $[(Me_3tacn)_3Cu_3S_2]^{2+}$ abgeleitete Dikupferspezies berechnet wurde. Ausgewählte Bindungsabstände sind in Ångström angegeben. Die C- und H-Atome von Me_3tacn sind weggelassen. Die Gibbs-Energien entsprechen den Werten, die nach der Korrektur für die Solvatisierung berechnet werden. Grün Cu, blau N, gelb S, rot O. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society, siehe Lit. [75].

Zentrum im Kupfercluster von N_2OR angenommen wurde.^[71,72]

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Mechanistische Untersuchungen, bei denen wesentlich auf DFT-Rechnungen zurückgegriffen wurde, haben interessante Einblicke darin gewährt, wie N_2O gebunden und für den Abbau und/oder die Reduktion an Übergangsmetallen in verschiedenen Umgebungen (in der Gasphase, auf Feststoffträgern, in der Biologie und bei Komplexen in homogener Lösung) aktiviert werden kann. Die formulierten Reaktionspfade verdeutlichen die Vielfalt der Systeme, die in der Lage sind, mit N_2O zu reagieren, und die unzähligen Pfade, auf denen N_2O mit einem oder mehreren Metallzentren reagieren kann. Bei all dieser Vielfalt gibt es jedoch auch Gemeinsamkeiten: So ist z. B. bei vielen Systemen (besonders bei den elektronenreichen) eine N-Koordination wahrscheinlich, und die Rückbindung vom d-Orbital des Metallzentrums in das LUMO von N_2O (das $3\pi^*$ -Orbital im freien Molekül) ist ein wichtiger Bestandteil der Bindung, was sich entscheidend auf Folgereaktionen auswirkt.

Allgemein betrachtet ist die Theorie den Experimenten allerdings noch ein Stück weit voraus; es mangelt an eindeutigen Beweisen, die die aus Rechnungen abgeleiteten Hypothesen untermauern. Zu den offenen Punkten zählen die noch ausstehende röntgenkristallographische Charakterisierung eines Metall- N_2O -Addukts, die direkte spektroskopische Beobachtung von Intermediaten entlang der N_2O -Reduktionspfade und die Herstellung eines strukturell exakten und funktionsfähigen synthetischen Modells des N_2OR -Clusters mit aktiven Zentren. Diese und verwandte Aspekte bleiben wichtige Forschungsziele, nicht zuletzt wegen der Bedeutung von N_2O als Luftschadstoff und Treibhausgas.^[92]

Ich danke den NIH (GM47365) für die finanzielle Unterstützung der Forschung zur Kupferbioanorganik in meinem Labor sowie all den hervorragenden Mitarbeitern und Kollegen, die zur hier zitierten Forschung beigetragen haben.

Online veröffentlicht am 7. Januar 2010

Übersetzt von Katrin Harder, Birkenstein

- [1] W. C. Troglér, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 187, 303–327.
- [2] A. V. Leont'ev, O. A. Fomicheva, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 91–104.
- [3] 2009 U. S. Greenhouse Gas Inventory Report, Environmental Protection Agency, (<http://tinyurl.com/emissionsreport>).
- [4] M. Prather, *Science* **1998**, 279, 1339–1341.
- [5] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann, *Science* **2009**, 326, 123–125; Highlight: M. Dameris, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 499–501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 489–491.
- [6] R. R. Eady, S. S. Hasnain in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 8 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 759–786.
- [7] W. C. Troglér, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 973–976.
- [8] F. Kapteijn, J. Rodríguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1996**, 9, 25–64.

- [9] P. Chen, S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4224–4233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4132–4140.
- [10] D.-H. Lee, B. Mondal, K. D. Karlin in *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 43–79.
- [11] D. F.-T. Tuan, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 871–876.
- [12] Kürzlich wurde über eine alternative Methode in Form einer Reaktion mit sterisch gehinderten Lewis-Säure/Base-Paaren berichtet: E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918–9919.
- [13] D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354.
- [14] V. Lavrov, V. Blagojevic, G. Koyanagi, G. Orlova, D. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5610–5624.
- [15] H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75–105.
- [16] V. Blagojevic, G. Orlova, D. K. Böhme, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3545–3555.
- [17] F. Rondinelli, N. Russo, M. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7489–7493.
- [18] L. Zhao, Y. Wang, W. Guo, H. Shan, X. Lu, T. Yang, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5676–5683.
- [19] P. B. Armentrout, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2449–2457.
- [20] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145.
- [21] F. Rondinelli, N. Russo, M. Toscano, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1886–1890.
- [22] L. Lu, X. Liu, Y. Wang, H. Wang, *THEOCHEM* **2006**, *774*, 59–65.
- [23] X. Yang, Y. Wang, Z. Geng, Z. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *430*, 265–270.
- [24] L. Zhao, Z. Liu, W. Guo, L. Zhang, F. Zhang, H. Zhu, H. Shan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4219–4229.
- [25] M. L. Campbell, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3048–3053, zit. Lit.
- [26] E. S. Kryachko, O. Tishchenko, M. T. Nguyen, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *89*, 329–340.
- [27] A. Stirling, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4058–4067.
- [28] A. Delabie, C. Vinckier, M. Flock, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5479–5485.
- [29] Y. Wang, Q. Wang, Z. Geng, Y. Si, J. Zhang, H. Li, Q. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 13–17.
- [30] M. E. Alikhani, M. D. C. Michelini, N. Russo, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12966–12974.
- [31] X. Jin, G. Wang, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8017–8022.
- [32] G. Wang, X. Jin, M. Chen, M. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 130–134.
- [33] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 117–151.
- [34] S. Alini, F. Basile, S. Blasioli, C. Rinaldi, A. Vaccari, *Appl. Catal. B* **2007**, *70*, 323–329, zit. Lit.
- [35] H. Jiang, H. Wang, F. Liang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3027–3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2983–2986, zit. Lit.
- [36] E. Kondratenko, O. Ovsitser, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3271–3273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3227–3229, zit. Lit.
- [37] T. Matsushima, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 435–477.
- [38] T. Matsushima, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1415–1426.
- [39] D. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2369–2376, zit. Lit.
- [40] J. F. Paul, J. Pérez-Ramírez, F. Arnple, J. M. Ricart, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17921–17927.
- [41] J. M. Ricart, F. Ample, A. Clotet, D. Curulla, J. W. Niemantsverdriet, J. F. Paul, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2005**, *232*, 179–185.
- [42] A. Kokalj, *Surf. Sci.* **2003**, *532*, 213–220.
- [43] C. Hu, Y. Chen, J. Li, Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 213–217.
- [44] W.-K. Chen, B.-Z. Sun, X. Wang, C.-H. Lu, *J. Theor. Comput. Chem.* **2008**, *7*, 263–276.
- [45] A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Ricchiardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3483–3499, zit. Lit.
- [46] K. Sun, H. Xia, Z. Feng, R. van Santen, E. Hensen, C. Li, *J. Catal.* **2008**, *254*, 383–396.
- [47] J. Long, X. Wang, Z. Ding, Z. Zhang, H. Lin, W. Dai, X. Fu, *J. Catal.* **2009**, *264*, 163–174.
- [48] A. Heyden, B. Peters, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1857–1873.
- [49] A. Heyden, N. Hansen, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17096–17114.
- [50] N. Hansen, A. Heyden, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2092–2101.
- [51] M. F. Fellah, I. Onal, *Catal. Today* **2008**, *137*, 410–417.
- [52] H. Guesmi, D. Berthomieu, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20319–20328, zit. Lit.
- [53] N. Hansen, A. Heyden, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Catal.* **2007**, *248*, 213–225.
- [54] T. A. Betley, Q. Wu, T. Van Voorhis, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1849–1861, zit. Lit.
- [55] P. J. Smeets, B. F. Sels, R. M. van Teeffelen, H. Leeman, E. J. M. Hensen, R. A. Schoonheydt, *J. Catal.* **2008**, *256*, 183–191.
- [56] P. J. Smeets, M. H. Groothaert, R. M. van Teeffelen, H. Leeman, E. J. M. Hensen, R. A. Schoonheydt, *J. Catal.* **2007**, *245*, 358–368.
- [57] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397–1400.
- [58] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047–1076.
- [59] W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, *Adv. Microb. Physiol.* **2006**, *52*, 107–227.
- [60] E. Solomon, R. Sarangi, J. Woertink, A. Augustine, J. Yoon, S. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 581–591.
- [61] K. Brown, M. Tegen, M. Prudencio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau, *Nat. Struct. Biol.* **2000**, *7*, 191–195.
- [62] K. Brown, K. Djinovic-Carugo, T. Haltia, I. Cabrito, M. Saraste, J. J. G. Moura, I. Moura, M. Tegen, C. Cambillau, *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 41133–41136.
- [63] K. Paraskevopoulos, S. V. Antonyuk, R. G. Sawers, R. R. Eady, S. S. Hasnain, *J. Mol. Biol.* **2006**, *362*, 55–65.
- [64] T. Rasmussen, B. C. Berks, J. Sanders-Loehr, D. M. Dooley, W. G. Zumft, A. J. Thomson, *Biochemistry* **2000**, *39*, 12753–12756.
- [65] M. L. Alvarez, J. Ai, W. Zumft, J. Sanders-Loehr, D. M. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 576–587.
- [66] P. Chen, S. DeBeer George, I. Cabrito, W. E. Antholine, J. J. G. Moura, I. Moura, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 744–745.
- [67] P. Chen, I. Cabrito, J. J. G. Moura, I. Moura, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10497–10507.
- [68] V. S. Oganessian, T. Rasmussen, S. Fairhurst, A. J. Thomson, *Dalton Trans.* **2004**, 996–1002.
- [69] S. Ghosh, S. I. Gorelsky, S. DeBeer George, J. M. Chan, I. Cabrito, D. M. Dooley, J. J. G. Moura, I. Moura, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3955–3965.
- [70] K. Fujita, J. M. Chan, J. A. Bollinger, M. L. Alvarez, D. M. Dooley, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1836–1844.
- [71] P. Chen, S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4224–4233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4132–4140.
- [72] S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 278–290.

- [73] J. T. York, I. Bar-Nahum, W. B. Tolman, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 885–893.
- [74] R. Sarangi, J. T. York, M. E. Helton, K. Fujisawa, K. D. Karlin, W. B. Tolman, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 676–686.
- [75] I. Bar-Nahum, A. Gupta, S. Huber, M. Ertem, C. Cramer, W. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2812–2814.
- [76] C. Mealli, A. Ienco, A. Poduska, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2906–2910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2864–2868.
- [77] R. Carrasco, G. Aullón, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 536–546.
- [78] S. Alvarez, R. Hoffmann, C. Mealli, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8358–8373.
- [79] T. Labahn, A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1273–1277.
- [80] F. Bottomley, W. V. F. Brooks, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 501–502, zit. Lit.
- [81] F. Paulat, T. Kuschel, C. Näther, V. Praneeth, O. Sander, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6979–6994.
- [82] C. B. Pamplin, E. S. F. Ma, N. Safari, S. J. Rettig, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8596–8597.
- [83] A. W. Kaplan, R. G. Bergman, *Organometallics* **1998**, 17, 5072–5085.
- [84] H. Yu, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2008**, 27, 3825–3833.
- [85] D. Khoroshun, D. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1999**, 18, 5653–5660.
- [86] H. Yu, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2007**, 26, 6769–6777.
- [87] A. Walstrom, M. Pink, H. Fan, J. Tomaszewski, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7704–7706.
- [88] J. A. Olabe, G. L. Estiu, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4873–4880.
- [89] H. Yu, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2009**, 28, 1158–1164.
- [90] H. Fan, K. G. Caulton, *Polyhedron* **2007**, 26, 4731–4736.
- [91] J. Lee, M. Pink, J. Tomaszewski, H. Fan, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8706–8707.
- [92] Anmerkung im Fahnenstadium: Kürzlich gelang die Strukturcharakterisierung von Komplexen, in denen Zink(II)-Ionen von einem Phosphan-stabilisierten N₂O-Fragment koordiniert werden: R. C. Neu, E. Otten, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9889–9892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9709–9712.