

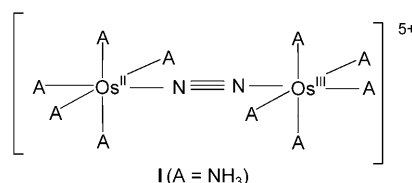
Photolyse von $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ in wässriger Lösung – Spaltung von N₂ durch eine intramolekulare Photoredoxreaktion**

Horst Kunkely und Arnd Vogler*

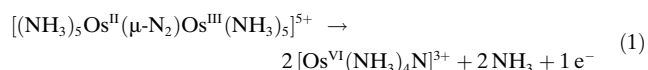
Die mangelnde Reaktivität des Distickstoffmoleküls ist seit vielen Jahren eine Herausforderung.^[1,2] Die Schwierigkeit, Stickstoff chemisch umzuwandeln, beruht auf der extremen Stabilität der Dreifachbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen. Als Folge der großen Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO (23 eV) geht N₂ kaum Redoxreaktionen ein. Die Umwandlung von N₂ zu einfachen Spezies wie Ammoniak oder Nitrid erfordert die Übertragung von sechs Elektronen. Solche Vielelektronenprozesse sind allgemein mit hohen Aktivierungsbarrieren verbunden. Nichtsdestoweniger ist die Reduktion von N₂ zu NH₃ möglich: In der Natur läuft diese Umwandlung mit dem Enzym Nitrogenase als Katalysator ab, und industriell wird sie durch den Haber-Bosch-Prozess ermöglicht, der allerdings extreme Bedingungen erfordert. Folglich besteht ein beträchtliches Interesse daran, diese Reaktion unter milden Bedingungen durchzuführen. Im Prinzip kann eine Katalyse durch eine Photoreaktion ersetzt werden. In günstigen Fällen ist die Photoaktivierung selektiv und vermeidet unerwünschte Neben- und Folgereaktionen. Darüber hinaus kann Licht nicht nur die Aktivierungsenergie sondern auch die Energie für eine endotherme Reaktion liefern, die als Katalyse bei mäßigen Temperaturen nicht abläuft.

In diesem Zusammenhang soll auf einige photochemische Untersuchungen von zweikernigen N₂-verbrückten Komplexen hingewiesen werden.^[3,4] Jedoch ist in diesen Fällen N₂ in einer reduzierten Form vorhanden, sodass eine Doppel- statt einer Dreifachbindung zwischen den Stickstoffatomen vorliegt. Dies erleichtert die Spaltung des N₂-Liganden erheblich, die dann nicht nur photochemisch^[3,4] sondern sogar thermisch erfolgen kann.^[4] Dagegen ist die reduktive Spaltung einer N-N-Dreifachbindung in einem molekularen Komplex sicherlich schwieriger zu erreichen. Dieser Prozess wurde bisher auch nicht beobachtet.

Wir haben uns daher entschieden, einen zweikernigen Komplex mit einer N₂-Brücke zu untersuchen, in dem das freie N₂-Molekül weitgehend unversehrt vorliegt. Zu diesem Zweck haben wir das Kation $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (**I**) ausgewählt.^[5,6] Dieser Komplex bietet mehrere Vorteile. Er ist leicht zugänglich sowie ziemlich stabil in wässriger Lösung und unter Lichtausschluss. Dank seiner intensiven Farbe kann sein Verschwinden sehr genau verfolgt werden. Obgleich es sich bei diesem Komplex um eine gemischtva-



lente Verbindung mit erheblicher elektronischer Delokalisierung zwischen beiden Metallzentren handelt, bleibt die Dreifachbindung des freien N₂ auch im koordinierten Zustand erhalten, wie durch Schwingungsspektroskopie gezeigt wurde. Schließlich kann man davon ausgehen, dass die Spaltung von N₂ in diesem Komplex durch eine intramolekulare Redoxreaktion erfolgt, in der nur ein Überschusselektron zu Komplikationen führen kann [Gl. (1)].



Das erwartete Photoprodukt $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{3+}$ ist ebenfalls ziemlich stabil und gut charakterisiert.^[7-9] Es soll an dieser Stelle betont werden, dass die umgekehrte Reaktion als photochemischer^[8,9] und sogar als thermischer^[10,11] Prozess bereits beobachtet wurde. Es ist offensichtlich relativ einfach, zwei Nitridkomplexe mit einer Os^{VI}≡N|-Gruppe zu einem zweikernigen N₂-Komplex zu kuppeln, da dadurch die extrem stabile N-N-Dreifachbindung entsteht.

Die Bestrahlung von **I** [Absorptionsspektrum:^[5] λ_{max} = 700 nm, (ε = 4000 M⁻¹ cm⁻¹) und 238 nm (41 000) mit einer Schulter bei 260 nm (21 000)] ist mit dem Ausbleichen der grünen Lösung und dem Verschwinden der Absorption bei 700 nm verbunden (Abbildung 1).

Während **I** nicht luminesziert, zeigt das Photoprodukt eine orangefarbene Emission bei λ_{max} = 570 nm (Abbildung 2), die mit zunehmender Bestrahlungsdauer intensiver wird. Die Emission wird auf die Bildung von $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{3+}$ (**II**) zurückgeführt.^[7-9] Diese Zuordnung wird durch das Anregungsspektrum der photolysierten Lösung bestätigt (Abbildung 2), das dem Absorptionsspektrum^[7-9,12] [λ_{max} = 236 nm (3100 M⁻¹ cm⁻¹) mit Schultern bei 270 nm (1350), 325 nm (75) und 410 nm (ε = 25 M⁻¹ cm⁻¹)] und dem Anregungsspektrum einer authentischen Probe von **II** sehr ähnlich ist. Die Konzentration dieses Komplexes in der photolysierten Lösung kann durch die Messung der Emissionsintensität (λ_{Anregung} = 380 nm) unter Berücksichtigung der Restabsorption von **I** bei dieser Wellenlänge bestimmt werden. Die Photolyse von **I** findet nicht statt, wenn mit λ = 700 nm bestrahlt wird, sondern nur mit kürzerwelligem Licht (λ < 450 nm). Die Quantenausbeute beträgt φ = 0.002 bei einer

[*] H. Kunkely, A. Vogler
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93053 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: arnd.vogler@chemie.uni-regensburg.de

[**] Wir danken der DFG (Vo 211/18-1) für die Unterstützung dieser Arbeit.

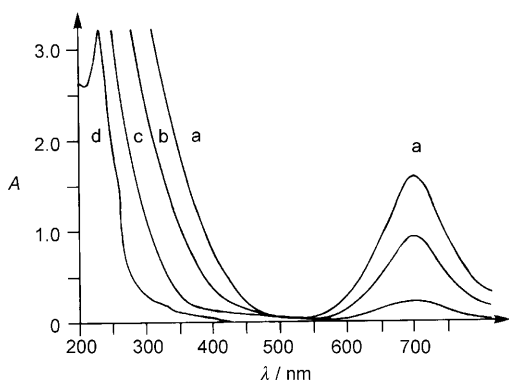


Abbildung 1. Spektrale Änderungen während der Photolyse von $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ (4.1×10^{-4} M in 10^{-3} M wässriger $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) unter Argon bei Raumtemperatur nach 0 min (a), 30 (b), 60 (c) und 120 min (d) Bestrahlung mit $\lambda = 250\text{--}390$ nm (UV-Filter Schott UG 11/2) in einer 1-cm-Küvette.

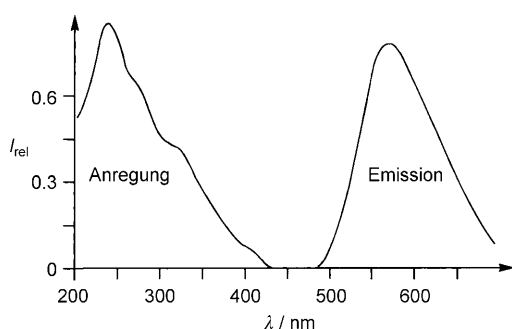


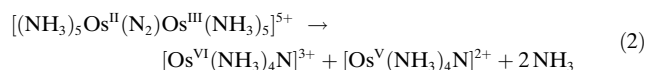
Abbildung 2. Elektronisches Anregungs- ($\lambda_{\text{em}} = 570$ nm) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{Anregung}} = 380$ nm) von $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ (4.1×10^{-4} M in 10^{-3} M wässriger $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) unter Argon bei Raumtemperatur nach 120 min Bestrahlung mit $\lambda = 250\text{--}390$ nm (UV-Filter Schott UG 11/2) in einer 1-cm-Küvette.

Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm und 0.003 bei 365 nm. Der Komplex **I** wird nicht vollständig in **II** umgewandelt. Nach vollständiger Photolyse war das Verhältnis von **I** zu **II** gleich $1:1.7 \pm 10\%$. Folglich muss ein weiterer Os-Komplex entstanden sein. Vermutlich handelt es sich dabei um $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$; dieser Komplex kann in der photolysierten Lösung nicht durch sein Absorptionsspektrum identifiziert werden, das lediglich aus einer kurzwelligen Schulter bei $\lambda_{\text{max}} = 220$ nm mit mäßiger Intensität ($\epsilon = 1100$) besteht. Aber nach Zusatz von Iodid unterliegt der Aqua-Komplex einer raschen Substitution unter Bildung des Komplexes $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$,^[13] der eine langwellige LMCT-Bande aufweist ($\lambda_{\text{max}} = 407$ nm, $\epsilon = 1970$). Tatsächlich erscheint diese Absorption im Spektrum der photolysierten Lösung, wenn Iodid zugesetzt wird. Es wurde ein molares Verhältnis von **I** zu $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$ gleich $3:0.8 \pm 10\%$ gefunden. Weder **I** noch **II** reagieren mit Iodid. Ammoniak wurde als weiteres Photoprodukt von **I** beobachtet und spektrophotometrisch bestimmt.^[14] Jede Störung durch **I** oder die Bestandteile der photolysierten Lösung konnte ausgeschlossen werden. Es wurde ein molares Verhältnis von **I**/ NH_3 gleich $1.8 \pm 5\%$ ermittelt. Außerdem führt die Photolyse von **I** nicht zu einer

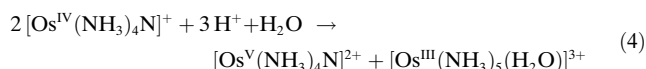
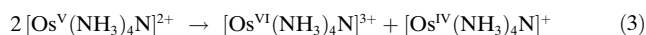
Gasentwicklung. Im Unterschied dazu wird während der Bestrahlung von $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ Stickstoff gebildet.^[15] In diesem Fall erscheint bei höheren Komplexkonzentrationen N_2 in Gasblasen, die schon zu Beginn der Photolyse sichtbar sind.

Die langwellige Absorption von **I** bei 700 nm wurde einem Intervallenzübergang innerhalb des delokalisierten $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ -Systems zugeordnet, während die UV-Banden einem MLCT-Übergang zur N_2 -Brücke zugeschrieben werden.^[5] Diese Zuordnungen werden auch von der Photoaktivität von **I** bestätigt. Eine Absorption bei 700 nm ist mit keiner Photoaktivität verbunden. Im Unterschied dazu führt die MLCT-Anregung zur Oxidation des Metalls und Reduktion von N_2 gemäß Gleichung (1). Natürlich bedeutet die MLCT-Anregung und Produktbildung nicht eine Übertragung von sechs Elektronen auf N_2 sondern nur eine Verschiebung der Elektronendichte, da die Bindungen im Komplex stark kovalent sind. Im Unterschied zu der Umwandlung von **I** zu **II** wird bei der MLCT-Anregung von $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ Stickstoff nicht reduziert, sondern nur abgespalten.^[15] Dies geschieht wahrscheinlich deshalb, weil in diesem Fall kein einfacher photochemischer Mechanismus zur Verfügung steht, der zur Bildung stabiler Reaktionsprodukte von N_2 führt.

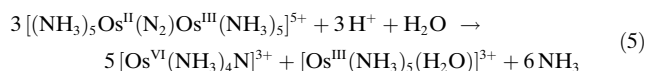
Die Verteilung der Photoprodukte von **I**, wie sie durch analytische Messungen erhalten wird, lässt vermuten, dass das Überschusselektron in Gleichung (1) zu Komplikationen führt. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass der photochemische Primärschritt nach Gleichung (2) stattfindet, da Reaktionen dieses Typs in umgekehrter Richtung als thermische^[10,11] und photochemische^[8,9] Prozesse bereits bekannt sind. Die Abgabe von Ammoniak [Gl. (2)] beruht auf dem starken *trans*-Effekt von Nitrid.



Im Unterschied zu $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{3+}$ ist der Komplex $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{2+}$ ^[16] nicht stabil, und eine anschließende Disproportionierung kann zur Produktbildung führen [Gl. (3) und (4)].



Diese Reaktionen oder Modifizierungen davon könnten die stöchiometrische Gleichung (5) für den Gesamtprozess er-

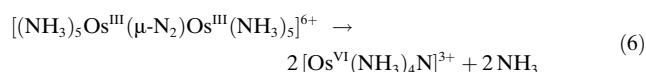


geben. Die analytischen Ergebnisse stimmen mit dieser Gleichung annähernd überein.

Im Allgemeinen sind Komplexe mit $\text{Os}^{\text{V}} \equiv \text{N}$ -Gruppen nicht stabil,^[7-9,16] weil Os^{V} sowohl stark oxidierend als auch reduzierend ist.^[17] In Abwesenheit geeigneter Redoxpartner disproportioniert Os^{V} zu Os^{VI} und Os^{IV} [Gl. (3)]. Folglich sollte

es auch möglich sein, Os^{V} durch andere redoxaktive Reagentien abzufangen. Beispielsweise kann Sauerstoff offensichtlich $[\text{Os}^{\text{V}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{2+}$ zu $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{3+}$ oxidieren und das Überschusselektron übernehmen [vgl. Gl. (1)]. In Übereinstimmung mit dieser Annahme führt die Photolyse von **I** in Gegenwart von Sauerstoff zu mehr $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{3+}$ und weniger $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ als die Photolyse von **I** unter Argon. Der Anteil von $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{3+}$ nimmt um 13 % zu, wenn die Photolyse von **I** ($4 \times 10^{-4} \text{ M}$) in Gegenwart von O_2 stattfindet. Dies kommt einer vollständigen Umwandlung (17 %) recht nahe.

Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen stellt sich die Frage, was geschieht, wenn $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ [18] bestrahlt wird. Läuft die Photolyse nach der einfachen Gleichung (6) ab?



Weil $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ labil ist und sich in wässriger Lösung schon bei 5°C rasch zersetzt, [5,18] ist eine verlässliche Untersuchung sehr schwierig. Aber ein qualitatives Experiment ist ziemlich aufschlussreich: Im Unterschied zur Photolyse von $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (**I**) ist die Bestrahlung einer wässrigen Lösung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ mit einer heftigen Entwicklung von Stickstoff verbunden, die weniger stürmisch auch thermisch erfolgt. Das photochemische Verhalten des Komplexions mit der Ladung $6+$ lässt sich mit den Eigenschaften im angeregten Zustand erklären. Es ist bekannt, dass die MLCT-Übergänge von Os^{III} -Komplexen bei höheren Energien liegen als die von Os^{II} . [19] Ein reaktiver ($\text{Os} \rightarrow \text{N}_2$)-MLCT-Zustand des ($6+$)-Kations ist anscheinend mit konventionellen Lichtquellen ($\lambda > 230 \text{ nm}$) nicht mehr zugänglich. Alternativ oder zusätzlich könnten jetzt auch Ligandenfeld(LF)-Zustände besetzt werden, welche die Abgabe von N_2 veranlassen.

Die Photoaktivierung von Stickstoff in **I** in einer wässrigen Lösung ist sicherlich von erheblicher Bedeutung. Es ist aber auch von großem Interesse, ob der durch die reduktive Spaltung von N_2 erhaltene Nitridligand des Photoprodukts zur Bildung nützlicher Stickstoffverbindungen genutzt werden kann. [4] In der Tat war bereits bekannt, dass Komplexe mit $\text{Os}^{\text{VI}}\equiv\text{N}$ -Gruppen an Stickstoffatom-Übertragungsreaktionen teilnehmen oder zu Os^{II} - oder Os^{III} -Komplexen reduziert werden können. [17,20,21] Im letzteren Fall führt die Protonierung des Nitridliganden zu Ammoniak. Unsere Beobachtungen können daher mit dem Haber-Bosch-Verfahren in Verbindung gebracht werden, das allerdings nicht in Lösung sondern an der Oberfläche eines Festkörpers stattfindet. In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, dass Schrauzer [22] und Kisch [23] mit Mitarbeitern die Photo-reduktion von N_2 an TiO_2 beobachtet haben.

Zusammenfassend beschreiben wir die Photolyse einer wässrigen Lösung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}(\text{N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, die durch MLCT-Anregung ausgelöst wird. Als Folge wird mit $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{NH}_3)_4\text{N}]^{3+}$ ein Hauptprodukt gebildet, in dem der verbrückende N_2 -Ligand zu Nitrid reduziert ist. Schließlich soll noch betont werden, dass die elektronische CT-Anregung

nicht nur die notwendige intramolekulare Redoxreaktion begünstigt, sondern auch die erforderliche Energie für die Aktivierung und Spaltung des extrem stabilen N_2 -Moleküls liefert.

Experimentelles

$[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}(\text{N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ [5,6] sowie $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{NH}_3)_4\text{N}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [7–9] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Photolysen wurden in wässrigen, mit Argon gesättigten Lösungen durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe (Osram HBO 200 W/2). Der quantitative Nachweis von Ammoniak wurde durch einen von Merck [14] erhältlichen Testsatz ermöglicht.

Eingegangen am 8. September 2009,
veränderte Fassung am 7. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 4. Februar 2010

Stichwörter: Distickstoff · Koordinationschemie · Nitride · Osmium · Photochemie

- [1] S. Gambarotta, J. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5412–5422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5298–5308.
- [2] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 379–409.
- [3] E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono, J. Heschelbrouck, C. Rizzoli, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4025–4027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3907–3909.
- [4] J. J. Curley, T. R. Cook, S. Y. Reece, P. Müller, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9394–9405.
- [5] D. E. Richardson, J. P. Sen, J. D. Buhr, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3136–3140.
- [6] P. A. Lay, R. H. Magnuson, J. Sen, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7658–7659.
- [7] C.-M. Che, T.-C. Lau, H.-W. Lam, C.-K. Poon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 114–116.
- [8] C.-M. Che, H.-W. Lam, W.-F. Tong, T.-F. Lai, T.-C. Lau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1883–1884.
- [9] H.-W. Lam, C.-M. Che, K.-Y. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1411–1416.
- [10] J. T. Buhr, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2208–2212.
- [11] D. C. Ware, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4605–4610.
- [12] J. T. Buhr, J. R. Winkler, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2416–2425.
- [13] P. A. Lay, R. H. Magnuson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3001–3007.
- [14] Spectroquant Ammonium Cell Test, Merck KGaA, Deutschland.
- [15] T. Matsubara, M. Bergkamp, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1604–1607.
- [16] C.-M. Che, V. W.-W. Yam, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 233–325.
- [17] D. W. Pipes, M. Bakir, S. E. Vitols, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5507–5514.
- [18] P. A. Lay, R. H. Magnuson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2551–2552.
- [19] P. A. Lay, R. H. Magnuson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2848–2853.
- [20] M. Bakir, P. S. White, A. Dovletoglou, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2835–2836.
- [21] D. C. Ware, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4598–4605.
- [22] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189–7193.
- [23] H. Kisch, O. Linnik, *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 10–11.