

Ruthenium- und Osmium-Metalloradikale

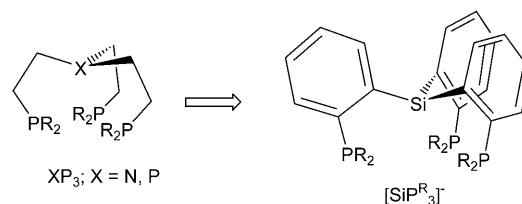
Rinaldo Poli*

Distickstoff · „Nicht-unschuldige“ Liganden ·
Osmium · Radikale · Ruthenium

Abgesehen von wenigen gut verstandenen Ausnahmen (wie die quadratisch-planare d^8 -Konfiguration und Komplexe mit starken π -Donorliganden) folgen Komplexe von 4d- und 5d-Übergangsmetallen normalerweise der 18-Elektronen-Regel. Im Vergleich zu den 3d-Metallen haben die 4d- und 5d-Metalle diffusere und polarisierbarere d-Orbitale, die stärker kovalente Bindungen und geringere Paarungsenergien und folglich eine geringere Stabilität von offenschaligen Konfigurationen bewirken, insbesondere in niedrigen Oxidationsstufen und bei späten Übergangsmetallen.^[1] Die koordinative Absättigung des Metallzentrums wird durch Komplexierung einer entsprechenden Zahl an Ein- und Zweielektronenliganden und/oder durch Bildung von Metall-Metall-Bindungen in mehrkernigen Clustern erreicht. Dagegen kann die Bildung von einkernigen metalloradikalischen Komplexen mithilfe spezieller Liganden besondere Eigenschaften und eine ungewöhnliche Reaktivität hervorrufen. Ein gutes Beispiel ist die Verwendung von voluminösen Porphyrinen oder geometrisch gespannten Alkenliganden, mit denen stabile Porphyrin-Rhodium(II)-Komplexe oder Alken-Rhodium(II)-Komplexe und Alken-Iridium(II)-Komplexe synthetisiert wurden, die Anwendungen in C-H-Aktivierung und Katalyse finden.^[2,3]

Kürzlich wurden mit Ruthenium und Osmium, den schwereren Elementen der 8. Gruppe, allgemein durch elektrochemische Methoden Komplexe in der formalen Oxidationsstufe I mit metalloradikalischerem Charakter hergestellt, jedoch nur als instabile Spezies oder nicht isolierbar. Pilloni et al. wiesen 1977 darauf hin, dass die Koordinationsgeometrie ein wichtiger Faktor bei der Bildung stabiler einkerniger d^7 -Komplexe sein könnte und dass die vermutete Labilität des Chloridliganden im Komplex $[\text{Ru}(\text{dppp})_2\text{Cl}]$ ($\text{dppp} = 1,3\text{-Bis(diphenylphosphanyl)propan}$) den Zerfall über Disproportionierung verursacht.^[4] Ein längerlebiger, dennoch nicht isolierbarer Ruthenium(I)-Komplex, $[\text{Ru}(\text{PP}_3)_2\text{Cl}]$,^[5] wurde durch Verwendung des vierzähligen Sacconi-Phosphanligan-

den $\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ erhalten, der bekannterweise $\text{M}(\text{L}_4)$ -Einheiten entweder in einer oktaedrischen (mit zwei zusätzlichen *cis*-Liganden) oder in einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie stabilisiert (mit einem zusätzlichen axialen Liganden). Wesentlich für die weitere Stabilisierung des Komplexes könnte die Einführung einer anionischen Funktion in den vierzähligen Liganden sein, um dadurch eine $\text{M}(\text{XL}_3)$ -Einheit zu erhalten. Entsprechend dieser Idee hat die Gruppe um Peters kürzlich Tris(*o*-phosphanylphenyl)silyl-Liganden entwickelt, die dem Sacconi-System ähnlich sind (Schema 1), und gezeigt, dass diese Liganden die Eisen(I)-Distickstoffkomplexe $[(\text{SiP}^{\text{R}}_3)\text{Fe}(\text{N}_2)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ oder $i\text{Pr}$) stabilisieren können.^[6-8]



Schema 1. Beziehung zwischen dem Sacconi-Liganden XP_3 und $[\text{SiP}^{\text{R}}_3]^-$ -Liganden von Peters und Mitarbeitern.

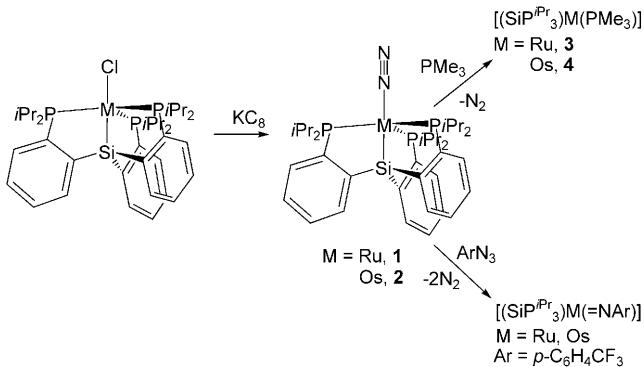
Daraufhin wurde der Ligand mit $\text{R} = i\text{Pr}$ erfolgreich für die Synthese der ersten stabilen einkernigen Ruthenium(I)- und Osmium(I)-Metalloradikale eingesetzt (Schema 2).^[9] Die Vorstufen $[(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)\text{MCl}]$ wurden aus $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{MCl}_2]_2$ und $\text{HSiP}^{i\text{Pr}}_3$ in Gegenwart von Et_3N synthetisiert und dann durch Reduktion mit KC_8 unter Distickstoff in $[(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)\text{M}(\text{N}_2)]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \mathbf{1}; \text{Os}, \mathbf{2}$) umgewandelt.

Die Charakterisierung durch IR-, NMR- und EPR-Spektroskopie sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1 für **1**) bestätigt die Formulierung einer einkernigen M^1 -Spezies. Der N_2 -Ligand ist labil und konnte gegen PM_{e}^3 unter Bildung der entsprechenden $[(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)\text{M}(\text{PM}_{\text{e}}^3)]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Ru}, \mathbf{3}; \text{Os}, \mathbf{4}$) ausgetauscht werden, die gleichfalls vollständig charakterisiert wurden.

Die elektrochemische Untersuchung der beiden Distickstoff-Komplexe **1** und **2** ergab eine Reduktion und eine Oxidation. Der Reduktionsprozess ist für beide Verbindungen reversibel, und die stabilen M^0 -Produkte wurden nach einer stöchiometrischen Reduktion mit KC_8 dann auch isoliert und kristallographisch charakterisiert. Der Oxidationsprozess ist nur für die Ruthenium-Spezies reversibel, und das stabile Produkt, das einen sehr labilen N_2 -Liganden enthält, konnte

[*] Prof. R. Poli

CNRS; LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination)
Université de Toulouse; UPS, INPT
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse (Frankreich)
und
Institut Universitaire de France
103, bd Saint-Michel, 75005 Paris (Frankreich)
Fax: (+33) 5-6155-3003
E-Mail: rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr
Homepage:
http://www.lcc-toulouse.fr/equipe_g/pages/poli/index.html



Schema 2. Synthese und Reaktivität von $[(\text{SiP}^{\text{Pr}}_3)\text{M}(\text{N}_2)]$ -Komplexen von Ruthenium und Osmium.

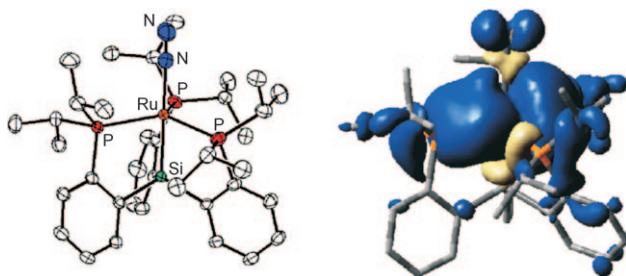


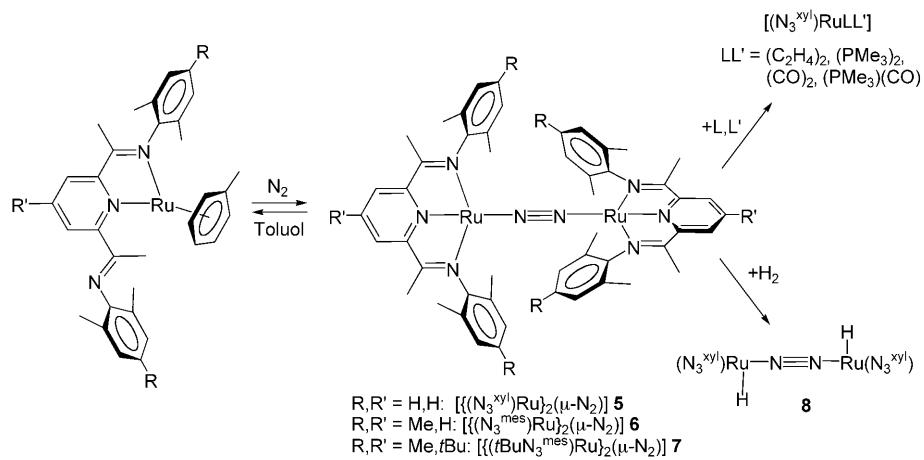
Abbildung 1. Ergebnis einer Röntgenkristallstrukturanalyse von **1** (links) und berechnete Spindichteverteilung für diese Verbindung (rechts).

durch stöchiometrische Oxidation mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\cdot\cdot\cdot\}]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) erhalten werden.

Der radikalische Charakter am Metall wird in der chemischen Reaktivität von **1** deutlich, speziell durch die Bildung der Ruthenium(II)-Komplexe $[(\text{SiP}^{\text{Pr}}_3)\text{RuH}(\text{N}_2)]$, $[(\text{SiP}^{\text{Pr}}_3)\text{RuI}]$ und $[(\text{SiP}^{\text{Pr}}_3)\text{Ru}(\text{SPh})]$ nach Umsetzung mit Bu_3SnH , I_2 bzw. PhSSPh . Eine Zweielektronen-Reaktivität wird aber auch durch die Reaktionen von **1** und **2** mit Organoaziden gezeigt, die über die Eliminierung von N_2 zu Imido/Nitren-Produkten führen (neben der zuvor beschriebenen Umwandlung zu **3** und **4**; Schema 2).

EPR-spektroskopische Untersuchungen und DFT-Rechnungen bestätigen die Beschreibung der Komplexe **1–4** als echte Metallradikale. Die Spektren zeigen deutlich anisotrope rhombische Tensoren mit größeren ($g_{\max} - g_{\min}$)-Werten als normalerweise für ligandzentrierte Radikale beobachtet werden. Hingegen ergaben die Rechnungen, dass sich die Spindichte zum Großteil am Metall (76 % für **1**, 69 % für **2**, 84 % für **3** und 79 % für **4**) und auch in nicht unerheblichem Ausmaß am P-Kern befindet (Abbildung 1). Die beobachtete Hyperfeinaufspaltung von Phosphor ist im Einklang mit dem ungepaarten Elektronen, das sich in der äquatorialen Ebene befindet.

Eine weitere neuere Studie von Berry^[10] hat gezeigt, dass die Ruthenium(0)-Komplexe $[(\eta^6\text{-Toluol})\text{Ru}(\text{N}_3^{\text{Ar}})]$, in denen der 2,6-Diiminopyridin-Ligand (N_3^{Ar}) nur zweifach koordiniert ist, unter Distickstoff in die diamagnetischen zweikernigen $[(\text{N}_3^{\text{Ar}})\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_2)]$ -Komplexe **5–7** umgewandelt werden (Schema 3). Dabei ist die Koordinationsgeometrie streng quadratisch planar, was für ein formales Ruthenium(0)-Zentrum ungewöhnlich ist. In Anbetracht der bekannten Beteiligung der 2,6-Diiminopyridin-Liganden und aufgrund der früheren Erkenntnis, dass ähnliche $[(\text{N}_3^{\text{Ar}})\text{FeCl}]$ - und $[(\text{N}_3^{\text{Ar}})\text{Fe}(\text{N}_2)_2]$ -Komplexe am besten als Eisen(II)-Komplexe mit Transfer von einem oder zwei Elektronen zum Liganden beschrieben werden,^[11,12] wurde die elektronische Struktur der Verbindungen **5–7** genau analysiert. Der Strukturdurchweis (Abstände der Imino($\text{C}=\text{N}$)-Liganden) und eine ungewöhnliche temperaturunabhängige Resonanzverschiebung für die Iminmethylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deuten ein gewisses Maß an Ligandenbeteiligung an. Durch den Austausch des N_2 -Liganden in Verbindung **5** gegen andere neutrale Donorliganden (C_2H_4 , PMe_3 , CO) werden fünfzehn koordinierte Komplexe $[(\text{N}_3^{\text{xyl}})\text{RuLL}']$ erhalten (Schema 3), die hinreichend als Ruthenium(0)-Derivate beschrieben werden können. Andererseits führt die Addition von H_2 zu einem ungewöhnlichen zweikernigen Rutheniumhydrid-Komplex $[(\text{N}_3^{\text{xyl}})\text{RuH}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**8**; Schema 3), dessen Struktur aus zwei quadratisch-pyramidal umgebenen Rutheniumzentren mit jeweils einem axialen Hydridoliganden gebildet wird, wobei die Metallzentren über eine lineare N_2 -Brücke verbunden sind.^[13] Dieser Komplex wird formal als Ruthenium(I)-Spe-



Schema 3. Synthese und Reaktivität von $[(\text{SiP}^{\text{Pr}}_3)\text{M}(\text{N}_2)]$ -Komplexen.

ties beschrieben und ist tatsächlich paramagnetisch, wie für ein ungepaartes Elektron pro $\{(\text{N}_3^{\text{xy}})\text{Ru}(\text{H})\}$ -Einheit erwartet werden würde. Jedoch scheint dieser Komplex für die Addition eines weiteren Moleküls H_2 zur Bildung eines Dihydrido-Ruthenium(II)-Produkts unzugänglich zu sein. DFT-Rechnungen mit gebrochener Symmetrie an einem einkernigen $[(\text{N}_3^{\text{xy}})\text{Ru}(\text{H})(\text{N}_2)]$ -Modellkomplex ergeben einen großen Beitrag der $\text{Ru}^{\text{II}}/(\text{N}_3^{\text{Ar}})^-$ -Form, mit 73 % einfach besetztem Molekülorbital (SOMO) an den (N_3^{Ar}) -Liganden und nur 19 % an den Metallzentren. Abschließend scheint die Ein-elektronen-Reaktivität von **5** mit H_2 besser durch eine formale Umwandlung einer Ruthenium(I)- zu einer Ruthenium(II)-Spezies beschrieben zu werden als von Ruthenium(0) zu Ruthenium(I).

Zusammenfassend haben die beiden eleganten Studien von Peters und Berry erstmalig hervorgehoben, dass relativ stabile Komplexe von Ruthenium und Osmium in der Oxidationsstufe I mithilfe stabilisierender Liganden erhalten werden können, doch auch, dass interne elektronische Umlagerungen unter Beteiligung des Liganden möglich sind. Sie haben deutlich gezeigt, wie wichtig der Einsatz verschiedener experimenteller und theoretischer Charakterisierungsmethoden ist, um die elektronische Struktur dieser Systeme angemessen zu beschreiben.^[9,10,13] Erste Untersuchungen weisen bereits auf eine interessante Reaktivität dieser Spezies hin. Anzumerken ist, dass kürzlich eine Übersicht zu Rutheniumkomplexen mit beteiligten („non-innocent“) Liganden erschienen ist,^[14] in der jedoch keine Systeme mit einem

Rutheniumzentrum in der formalen Oxidationsstufe I beschrieben werden.

Eingegangen am 5. Mai 2010
Online veröffentlicht am 12. November 2010

- [1] R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135–2204.
- [2] B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5305–5311.
- [3] B. De Bruin, D. G. H. Hetterscheid, A. J. J. Koekkoek, H. Grützmacher in *Progress in Inorganic Chemistry*, Band 55, Wiley, New York, **2007**, S. 247–354.
- [4] G. Zotti, G. Pilloni, M. Bressan, M. Martelli, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *75*, 607–612.
- [5] C. Bianchini, F. Laschi, M. Peruzzini, P. Zanello, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 271–274.
- [6] N. P. Mankad, M. T. Whited, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5870–5873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5768–5771.
- [7] M. T. Whited, N. P. Mankad, Y. H. Lee, P. F. Oblad, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2507–2517.
- [8] Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558–565.
- [9] A. Takaoka, L. C. G. Gerber, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4182–4185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4088–4091.
- [10] M. Gallagher, N. L. Wieder, V. K. Dioumaev, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **2010**, *29*, 591–603.
- [11] S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912.
- [12] S. C. Bart, E. Lobkovsky, E. Bill, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7055–7063.
- [13] N. L. Wieder, M. Gallagher, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4107–4109.
- [14] J. L. Boyer, J. Rochford, M. K. Tsai, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 309–330.