

Über die Quecksilberbrücke – ein Weg zu einem Diwasserstoffcobaltkomplex**

R. Morris Bullock*

Cobalt · Diwasserstoff · Hydridliganden · NMR-Spektroskopie · Quecksilber

Der Bericht von Kubas et al. 1984 über einen Metallkomplex mit Diwasserstoffligand war der Beginn einer neuen Ära in der metallorganischen und anorganischen Chemie.^[1] Hydrierungen sind Grundsteine der homogenen Katalyse,^[2] weshalb Reaktionen von Metallkomplexen mit H₂ seit Jahrzehnten untersucht werden. Die Idee einer Bindung von H₂ als Ligand an das Metallzentrum, ohne dass dabei die H-H-Bindung vollständig unter Bildung eines Dihydrids gespalten wird, war jedoch überraschend.

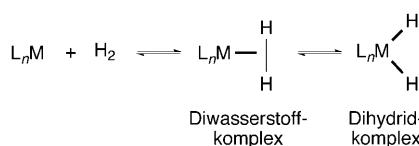
In traditionellen Liganden erfolgt die Bindung über freie Elektronenpaare, bei Diwasserstoffkomplexen hingegen durch Donierung von Elektronendichte aus der unpolaren H-H- σ -Bindung in die d-Orbitale des Metallzentrums. Eine Rückbindung der besetzten d-Orbitale des Metallatoms zum σ^* -Orbital von H₂ ist ebenfalls beteiligt; in Fällen, in denen diese Rückbindung stark ausgeprägt ist, kann eine Spaltung der H-H-Bindung auftreten und zu einem Dihydrid mit zwei M-H-Bindungen und ohne H-H-Bindung führen (Schema 1). Die Erkenntnis, dass H₂ an ein Metallzentrum binden kann, veranlasste viele Forschungsgruppen zu ausführlichen Studien zu den strukturellen, spektroskopischen und Reaktivitätseigenschaften von Diwasserstoffkomplexen.^[3] Mittlerweile wurde bereits über Hunderte von Komplexen mit H₂

berichtet, weshalb die Bildung eines Komplexes mit einem H₂-Liganden keine Überraschung mehr ist.

Ungeachtet der in den letzten 25 Jahren gestiegenen Zahl an unterschiedlichen Komplexen mit H₂ lässt sich die Vielfalt der Diwasserstoffkomplexe quer über das Periodensystem durchaus noch vergrößern. Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe, wie Wolfram, Rhenium, Ruthenium und Osmium, dominieren auf dem Gebiet der Diwasserstoffkomplexe. Außerdem wurde eine wesentliche Zahl an kationischen Fe(H₂)-Komplexen synthetisiert.^[4] Dagegen sind Diwasserstoffkomplexe mit Metallen der ersten Übergangsreihe deutlich seltener. [Cr(CO)₅(H₂)]^[5] ist nur unter hohem H₂-Druck oder bei tiefen Temperaturen stabil. Kubas et al. synthetisierten den Komplex [Cr(CO)₃(PiPr₃)₂(H₂)], aus dem sich in Lösung leicht H₂ abspaltet.^[6] Diwasserstoffmangankomplexe [Mn(Diphosphan)(CO)(H₂)] sind bekannt, verlieren aber leicht H₂.^[7] Einige Nickelkomplexe reagieren leicht mit Wasserstoff, beispielsweise in der elektrokatalytischen Oxidation von H₂,^[8] doch berichteten erst vor Kurzem Caulton et al. über einen Diwasserstoffkomplex von Nickel.^[9] Allerdings ist es nicht überraschend, dass H₂-Liganden in Komplexen mit Metallen der ersten Übergangsreihe seltener auftreten als solche mit Metallen der zweiten und dritten Reihe. Die Dissoziationsenergie der Bindung zwischen Hydriden und Metallzentren der ersten Übergangsreihe (M-H-Bindungen) ist gewöhnlich wesentlich niedriger als jene in entsprechenden Komplexen von Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe. Diese Tendenz zeigt sich auch in der relativen Seltenheit von M(H₂)-Komplexen mit Metallen der ersten Reihe.

Heinekey et al. haben nun einen faszinierenden Syntheseweg für einen Diwasserstoffcobaltkomplex entwickelt (Schema 2).^[10] Diwasserstoffliganden an Cobaltzentren werden sehr selten beobachtet. Brookhart et al. berichteten über den kationischen Komplex [Cp^{*}Co(PMe₃)(H)(η^2 -H₂)]⁺ (Cp^{*} = C₅Me₅), dessen Hydridoligand gegen den H₂-Liganden ausgetauscht werden kann.^[11] [Co(CO)₂(NO)(H₂)] wurde durch IR-Spektroskopie bei -104 °C in flüssigem Xenon unter einem H₂-Druck von 10 bar charakterisiert, doch der Komplex zerstörte sich bei Druckabnahme.^[12]

Der Ausgangskomplex [(POCOP)CoI] (Schema 2) hat einige ungewöhnliche Merkmale: Das paramagnetische Cobalt(II)-iodid-Fragment mit einem ungepaarten Elektron ist ein seltenes Beispiel für einen 15-Elektronen-Komplex. In vielen Fällen bilden Halogenidometallkomplexe, die koordi-

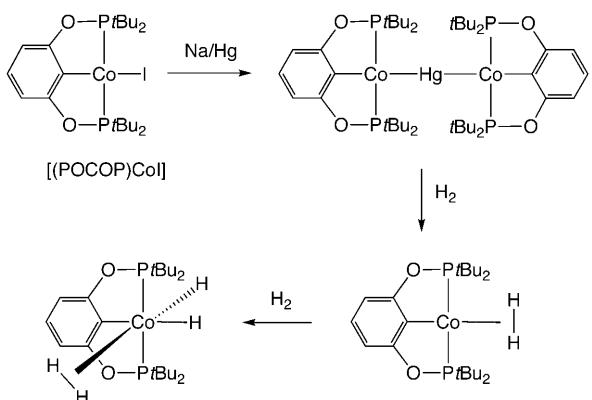


Schema 1. Bildung eines Diwasserstoffkomplexes und sein Gleichgewicht mit einem Dihydrid.

[*] Dr. R. M. Bullock

Chemical and Materials Sciences Division
Pacific Northwest National Laboratory
Richland, WA 99352 (USA)
E-Mail: morris.bullock@pnl.gov
Homepage: <http://efrc.pnl.gov/>

[**] R.M.B. dankt dem U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, Biosciences and Geosciences für finanzielle Unterstützung. Das Pacific Northwest National Laboratory wird von Battelle für das U.S. Department of Energy betrieben.



Schema 2. Synthese eines Co-Hg-Co-Komplexes und seine Reaktionen mit H_2 .

nativ und elektronisch ungesättigt sind, Dimere, in denen zwei Halogenatome zwei Metallzentren überbrücken. Dies wird im Fall von $[(\text{POCOP})\text{CoI}]$ jedoch nicht beobachtet, vielmehr findet man bei der Kristallstrukturanalyse monomere Spezies. Die sperrigen *tert*-Butylgruppen an den beiden P-Donorliganden bieten sterischen Schutz, der die Bildung einer $\text{Co}(\mu-\text{I})_2\text{Co}$ -Struktur verhindert. Die Reduktion von $[(\text{POCOP})\text{CoI}]$ mit Na/Hg führt zu einem überraschenden Ergebnis (Schema 2): Wie $[(\text{POCOP})\text{CoI}]$ zeigte das paramagnetische Produkt breite Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die außerhalb des normalen Bereichs der chemischen Verschiebung für diamagnetische Verbindungen liegen. Die Röntgenkristallstrukturanalyse ließ erkennen, dass das in 68 % Ausbeute isolierte Produkt zwei $[\text{Co}(\text{POCOP})]$ -Einheiten aufweist, die an Quecksilber gebunden sind! Da das Quecksilber im Na/Hg -Amalgam nicht als Reaktant für die Reduktion vorgesehen war, wurde keine Beteiligung bei der Produktbildung angenommen – umso überraschender war die Bildung eines Co-Hg-Co-Produkts. Komplexe dieser Art, $[\text{L}_n\text{Co-Hg-CoL}_n]$, waren bereits beschrieben worden; beispielweise wurde die Co-Hg-Co-Bindung im $[(\text{CO})_4\text{Co-Hg-Co}(\text{CO})_4]$ -Komplex durch Kristallographie bestätigt.^[13]

Nach dem Einleiten von H_2 -Gas in eine Lösung von $[\text{Hg}(\text{Co}(\text{POCOP}))_2]$ bei -78°C wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei $\delta = -11.6$ ppm beobachtet. Bei -53°C wurde eine Relaxationszeit T_1 von 30 ms ermittelt; der niedrige Wert lässt darauf schließen, dass der Komplex einen H_2 -Liganden anstelle zweier terminaler H-Liganden aufweist. Zwar weisen niedrige T_1 -Werte bereits auf das Vorliegen von H_2 -Liganden hin, allerdings kann ein eindeutigerer Nachweis durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der entsprechenden Komplexe mit einem HD-Liganden erbracht werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{HD})]$ enthält ein 1:1:1-Triplett, was auf die Kopplung von D (Spin = 1) mit H zurückgeführt wird, und bestätigt damit die Festlegung des Reaktionsprodukts als Diwasserstoffkomplex. Die Größe der Kopplungskonstante korreliert mit der Länge der H-H-Bindung,^[14] wobei der J_{HD} -Wert von 28 Hz für einen H-H-Abstand von 0.95 Å im H_2 -Liganden spricht. Das Hg-Atom schützt das hoch reaktive $\{\text{Co}(\text{POCOP})\}$ -Fragment. Dieser

Syntheseweg ist ungewöhnlich für einen Diwasserstoffkomplex; viele derartige Komplexe wurden bereits durch H_2 -Koordination an eine freie Koordinationsstelle synthetisiert, doch entsteht die freie Stelle normalerweise durch Dissoziation eines schwachen Lösungsmittels oder agostische Wechselwirkung und nicht durch Bruch einer Metall-Metall-Bindung. Der Diwasserstoffkomplex $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)]$ ist ein 16-Elektronen-Komplex, während die meisten H_2 -Komplexe elektronisch gesättigte 18-Elektronen-Komplexe sind.

Bei höheren H_2 -Drücken (5 bar) wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein neues Signal bei $\delta = -9.3$ ppm nachgewiesen, das vier H-Atomen zugeordnet wird. Der neue Komplex war nur bei Temperaturen unter -53°C stabil. Bei Verwendung von HD statt H_2 wurden im NMR-Spektrum Signale für die Isotopologe $[\text{Co}]\text{H}_3\text{D}$, $[\text{Co}]\text{H}_2\text{D}_2$ und $[\text{Co}]\text{HD}_3$ mit leichter Hochfeldverschiebung relativ zum $[\text{Co}]\text{H}_4$ -Komplex beobachtet. Es ist eindeutig, dass ein zweites H_2 -Molekül an $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)]$ addiert wurde. Doch welches Produkt wurde dabei erhalten? $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)]$ mit zwei Diwasserstoffliganden, $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_4)]$ mit vier terminalen Co-H-Bindungen oder $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)(\text{H})_2]$ mit einem H_2 -Liganden und zwei Co-H-Bindungen? Der bei -93°C gemessene T_1 -Wert (Minimum) von 25 ms ist so klein, dass der Tetrahydridokomplex $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_4)]$ ausgeschlossen wurde, da die terminalen Hydride zu viel größeren T_1 -Werten führen sollten. Darüber hinaus hätte ein Tetrahydridokomplex einen formalen Co^V -Oxidationszustand, der in metallorganischen Komplexen ungewöhnlich ist. Durch NMR-Spektroskopie konnten die beiden Komplexe $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)_2]$ und $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)(\text{H})_2]$ nicht eindeutig unterschieden werden, doch wurde mithilfe von DFT-Rechnungen für $[\text{cis}-(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)(\text{H})_2]$, mit den beiden Co-H-Bindungen in *cis*-Stellung, die geringste Energie berechnet (Schema 2). Für das Isomer mit den Co-H-Bindungen in *trans*-Stellung wurde eine um 1.6 kcal mol⁻¹ höhere Energie errechnet, und die Energie für den Bis(diwasserstoff)-Komplex $[(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)_2]$ wurde um 4.8 kcal mol⁻¹ höher als jene von $[\text{cis}-(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)(\text{H})_2]$ bestimmt. Der Übergangszustand für die Freisetzung von H_2 lag um 12.7 kcal mol⁻¹ über der Energie von $[\text{cis}-(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)(\text{H})_2]$ und 17.8 kcal mol⁻¹ über der Energie von $[\text{trans}-(\text{POCOP})\text{Co}(\text{H}_2)(\text{H})_2]$.

Eine Reihe neuer Erkenntnisse lässt sich aus dem Beitrag von Heinekey et al. ableiten: Die Beteiligung von Quecksilber war unerwartet, doch wird dadurch ein ausgezeichneter Weg für die Bildung von neuen Co- H_2 -Komplexen geebnet. Nun stellt sich die Frage, ob der Schutz eines hoch reaktiven metallorganischen Fragments durch Quecksilber auch allgemein für andere Systeme angewendet werden kann. Die geringe Stabilität des Diwasserstoffcobaltkomplexes bedeutet eine hohe Reaktivität, die in katalytischen Reaktionen genutzt werden könnte. Das Analogon der dritten Übergangsreihe, der Dihydridoiridiumkomplex $[(\text{POCOP})\text{Ir}(\text{H})_2]$,^[15] katalysiert die Freisetzung von H_2 aus Alkanen und aus Amin-Boran (NH_3BH_3). Es besteht ein breites Interesse^[16] an neuen Katalysatoren auf Basis häufiger, preiswerter Metalle, um Edelmetalle wie Iridium in der Katalyse zu ersetzen. Daher ist die Entdeckung dieser neuen Cobaltchemie vielversprechend. Ihre weitere Entwicklung dürfte zu neuen

Anwendungen von Cobaltkomplexen in katalytischen Reaktionen führen.

Eingegangen am 27. Oktober 2010
Online veröffentlicht am 30. März 2011

-
- [1] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451–452.
 - [2] J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
 - [3] a) G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ-Bond Complexes: Structure, Theory, and Reactivity*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**; b) D. M. Heinekey, W. J. Oldham, Jr., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913–926; c) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789–805; d) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205.
 - [4] R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381–2394.
 - [5] a) R. K. Upmacis, G. E. Gadd, M. Poliakoff, M. B. Simpson, J. J. Turner, R. Whymann, A. F. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 27–30; b) S. L. Matthews, V. Pons, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 850–851.
 - [6] G. J. Kubas, J. E. Nelson, J. C. Bryan, J. Eckert, L. Wisniewski, K. Zilm, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2954–2960.
 - [7] a) W. A. King, X.-L. Luo, B. L. Scott, G. J. Kubas, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6782–6783; b) W. A. King, B. L. Scott, J. Eckert, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1069–1084;
 - c) K. D. Welch, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Organometallics* **2010**, *29*, 4532–4540.
 - [8] a) J. Y. Yang, R. M. Bullock, W. J. Shaw, B. Twamley, K. Fraze, M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5935–5945; b) M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois in *Catalysis Without Precious Metals* (Hrsg.: R. M. Bullock), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, Kap. 7, S. 165–180.
 - [9] T. He, N. P. Tsvetkov, J. G. Andino, X. Gao, B. C. Fullmer, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 910–911.
 - [10] T. J. Hebden, A. J. St. John, D. G. Gusev, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1913–1916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1873–1876.
 - [11] M. D. Doherty, B. Grant, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2007**, *26*, 5950–5960.
 - [12] G. E. Gadd, R. K. Upmacis, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2547–2552.
 - [13] G. M. Sheldrick, R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1005–1009.
 - [14] R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, A. Lledos, V. Pons, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8813–8822.
 - [15] a) I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804–1811; b) K. Zhu, P. D. Achord, X. Zhang, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044–13053; c) M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
 - [16] *Catalysis Without Precious Metals* (Hrsg.: R. M. Bullock), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.