

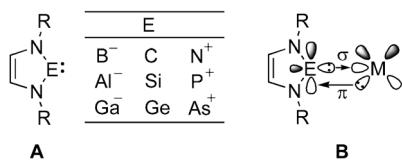
N-heterocyclische Nitreniumliganden: ein fehlendes Bindeglied**

Joyanta Choudhury*

N-heterocyclische Carbenanaloga · Ligandenentwicklung · Pinzettlenliganden · Übergangsmetalle · π -Akzeptoren

Liganden bilden das Kernstück der Koordinationschemie, der Organometallchemie und der homogenen Katalyse; ein Beispiel mit immenser Bedeutung für die genannten Bereiche sind die Phosphanliganden. Neben der fortwährenden Entwicklung neuer und der Verbesserung vorhandener chemischer Eigenschaften und Verfahren bleibt die Suche nach neuen Liganden ein wichtiges Forschungsgebiet.

Auf die Entdeckung der ersten stabilen N-heterocyclischen Carbene^[1] (NHCs) folgte in den vergangenen Jahren eine tiefgehende Untersuchung ihres grundsätzlichen Koordinationsverhaltens und ihrer Anwendungen in der Übergangsmetallchemie.^[2] NHC-Liganden (**A**, E = C, Schema 1)



Schema 1. NHC- und verwandte Liganden von Hauptgruppenelementen E der Gruppen 13–15 (**A**) und ihre Bindung an Übergangsmetallzentren M (**B**).

sind gute σ -Elektronendonoren, die starke und stabile Bindungen mit zahlreichen Übergangsmetallzentren bilden. Als Liganden bieten sie außerdem einige Vorteile, und zwar 1) den σ -elektronenziehenden und π -elektronenliefernden Charakter des Stickstoffzentrums/der Stickstoffzentren des heterocyclischen Rings, 2) die sterische Abschirmung durch Substituenten an diesen Stickstoffzentren und 3) eine einfach und umfangreich modifizierbare Struktur. Aufgrund dieser Eigenschaften wurden NHCs als ausgezeichnete Liganden erkannt und auf verschiedenen Gebieten, darunter Katalyse^[3] und Materialchemie,^[4] ausgiebig verwendet. Infolge der raschen Entwicklung der NHC-Übergangsmetallchemie wurde

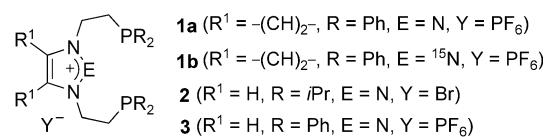
auch das Koordinationsverhalten isovalenter NHC-Analoga mit weiteren Hauptgruppenelementen (aus den Gruppen 13–15) erforscht (**A**, Schema 1).^[5]

Sämtliche dieser Hauptgruppenelement-Carbenanaloga verfügen (in ihren Singulettzuständen) über ein freies Elektronenpaar und ein unbesetztes p-Orbital an einem carbenanalogem Zentrum, das monoanionisch (Gruppe 13), neutral (Gruppe 14) oder monokationisch (Gruppe 15) ist (Schema 1). Daher sind diese Spezies als potenzielle σ -Donor- und π -Akzeptorliganden für Übergangsmetalle zu betrachten (in **B**, Schema 1). In Anbetracht der Elektronegativitäts- und Ladungseffekte unterscheiden sich die σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit dieser Liganden in ihrem Charakter und in ihrer Stärke. Im Unterschied zu ihren nucleophilen Gruppe-13- und Gruppe-14-Kongeneren sind kationische Gruppe-15-Liganden infolge schwacher σ -Donor- und starker π -Akzeptorwirkung von Natur aus elektrophil und empfänglich für nucleophile Angriffe. Zur Erforschung dieser verschiedenen elektronischen Eigenschaften wurden Übergangsmetallkomplexe fast sämtlicher dieser Spezies erzeugt (Bor-, Gallium-, Silicium-, Germanium-, Phosphor-, Arsen-Analoga).^[5] Jedoch war es bis vor kurzem unbekannt, dass das Stickstoff-Pendant, also N-heterocyclische Nitreniumionen, als Liganden für Metalle auftreten.

Um reaktive Spezies zu modifizieren und potenzielle Liganden zu erhalten, können diese in das Gerüst eines Pinzettlenliganden eingebunden werden; diese Strategie führt häufig zu stabilen Metallkomplexen.^[6] Gandelman und Mitarbeiter nutzten dieses Konzept vor kurzem zur Erforschung des beispiellosen Koordinationsverhaltens von Nitreniumionen und entdeckten dadurch ein fehlendes Bindeglied in der Reihe der N-heterocyclischen carbenanalogen Hauptgruppenelement-Liganden (Schema 2).^[7] Durch Anfügen phosphorsubstituierter Arme an die N1 und N3 des 1,2,3-Triazolium-Kerns erhielten sie die neuen Chelatliganden **1–3** (Schema 2), mit deren Hilfe sie die Koordinationsfähigkeit des zentralen

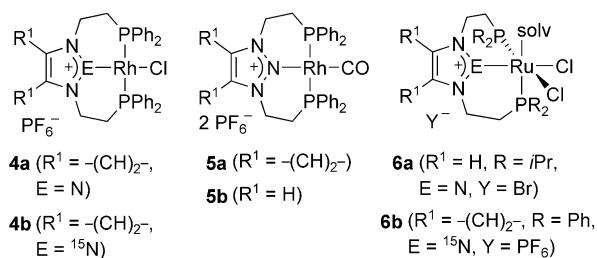
[*] Dr. J. Choudhury
Department of Chemical Sciences
Indian Institute of Science Education and Research Bhopal
Bhopal 462 023, M.P. (Indien)
E-Mail: joyanta@iiserbhopal.ac.in
Homepage: <http://home.iiserbhopal.ac.in/~joyanta/>

[**] Dem IISER Bhopal sei für seine finanzielle Unterstützung und Infrastruktur gedankt.



Schema 2. N-heterocyclische Nitreniumliganden als Teil eines dreizähnigen Pinzettlenliganden.

Nitrenium-Stickstoffatoms gegenüber verschiedenen Metallzentren untersuchen konnten. Auf diese Weise konnte unzweifelhaft die Bildung stabiler Rh^I- und Ru^{II}-Komplexe (4–6, Schema 3) mit den neuartigen N-heterocyclischen Nitrenium-



Schema 3. Die Komplexe 4–6 der Nitreniumliganden 1–3. solv = Solvens.

liganden in einer dreizähnigen Bindungsweise sowohl in Lösung als auch im Festkörper mithilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie, einschließlich selektiver ^{15}N -Markierungsexperimente, und Röntgenkristallographie nachgewiesen werden.

Die ^{15}N -NMR-Spektren der Komplexe **4b** und **6b** zeigten erhebliche Hochfeldverschiebungen von $\delta = 62.9$ ppm und 41.9 ppm im Vergleich zum freien Liganden **2b**, was seine Koordination an das Rhodium- bzw. Rutheniumzentrum erkennen lässt. Für **4b** erschien das ^{15}N -Signal außerdem als ein Dublett von Triplets, verursacht durch ^{15}N - ^{103}Rh - und ^{15}N - ^{31}P -Kopplungen; bei **6b** erschien das Signal als ein Triplet, bedingt durch eine ^{15}N - ^{31}P -Kopplung. Der bemerkenswert große $^1J_{N\text{-}Rh}$ -Wert (29 Hz) wurde auf eine Zunahme des carbenanalogen Charakters des Triazolium-Stickstoffatoms von **1b** nach Koordination an das Metallatom zurückgeführt. Röntgenkristallographische Analysen von **4a** und **6a** belegten lange N-N-Bindungen, die damit erneut einen verstärkten Nitreniumcharakter des zentralen Stickstoffatoms im koordinierten Liganden bestätigten. Gestützt auf die unterschiedlichen Ru-Cl-Bindungslängen in **6a** wurde zudem angenommen, dass der N-heterocyclische Nitreniumligand einen schwächeren *trans*-Einfluss ausübt als Trialkylphosphane. Eine längere Rh-N-Bindung in **5a** (2.151(6) Å) im Vergleich zu **4a** (1.991(7) Å) offenbarte schwache σ -Donor- und mäßige π -Akzeptorfähigkeiten der Nitreniumliganden, die mit verwandten Gruppe-15-Liganden übereinstimmen. Die schwächeren σ -Donorwirkung dieser Liganden im Vergleich zu NHCs und Pyridinen in ähnlichen Rhodiumkomplexen war ferner aus den beträchtlich höheren Werten der CO-Streckfrequenz in **5a** (ν_{CO} : 2024 cm $^{-1}$) und **5b** (ν_{CO} : 2019 cm $^{-1}$) ersichtlich.^[8] Wie Dichtefunktionalrechnungen verdeutlichen, liefert die Metall-Ligand- π -Rückbindung den wichtigsten Anteil in Nitrenium- und verwandten Phosphoniumkomplexen, während die Ligand-Metall- σ -Donation bei NHC- und Pyridinkomplexen einen größeren Einfluss hat. Somit sind die neuen Liganden in elektronischer Hinsicht mit den anderen kationischen Kongeneren der Gruppe-15-Elemente vergleichbar, sie unterscheiden sich hingegen von den neutralen anionischen NHC-Analoga.

Die beschriebene Studie des Koordinationsverhaltens von N-heterocyclischen Nitreniumkationen innerhalb eines dreizähnigen Pinzettentliganden ist in der Organometallchemie bemerkenswert. Es bleibt jedoch genügend Spielraum, um zu untersuchen, ob andere Bindungsarten dieser Liganden, so zum Beispiel einzähnig und chelatisierend-zweizähnig oder zu verschiedenen Metallzentren, realisiert werden können, die eine breitere Erforschung und Anwendung in grundlegenden metallorganischen Reaktionen ermöglichen. In dieser Hinsicht ist eine bessere Kontrolle über ihre elektronischen Eigenschaften durch gezielte Modifizierung des Triazoliumkerns notwendig (Substitution an N1 und N3). Daneben wäre jedes potenzielle „nicht-unschuldige“ Verhalten dieser Liganden unter bestimmten Bedingungen interessant.

Mit ihren Ergebnissen konnten Gandelman und Mitarbeitern auf jeden Fall die lange bekannten Nitreniumionen^[9] als potenzielle Liganden für katalytisch bedeutsame Übergangsmetalle etablieren. Darüber hinaus haben sie neue Wege zur Erforschung der günstigen π -Akzeptor- und schwachen σ -Donorwirkung eröffnet, sowohl zur Stabilisierung elektronenreicher Metallzentren wie Pd⁰ in vielen metallorganischen Reaktionen, als auch zur Erhöhung der Elektrophilie von Metallzentren im Verlauf einer Katalyse. Die Kombination der hier beschriebenen elektronischen Eigenschaften von N-heterocyclischen Nitreniumliganden mit einer großen Bibliothek an Pinzettengerüsten sollte in nächster Zukunft zu nicht nur akademisch interessanten, sondern auch potenziell nützlichen Liganden für die Übergangsmetallchemie führen.

Eingegangen am 12. Juli 2011

Online veröffentlicht am 28. September 2011

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] a) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; b) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 862–892; c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; d) *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595–896 (Hrsg.: R. H. Crabtree).
- [3] a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [4] a) L. Mercs, A. Neels, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2008**, 5570–5576; b) F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, *27*, 6408–6410; c) A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4572–4573; d) F. M. Conrady, R. Fröhlich, C. S. to Brinke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11496–11499; e) A. Rit, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 334–347.
- [5] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201–9203; c) E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758–9759; d) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3844–3850; e) R. J. Baker, J. Cameron, J. A. Platts, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10534–10535; f) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; g) H. Yoo, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2006**, *128*, 6038–6039; h) N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165–4183; i) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488; j) F. Ullah, O. Kühl, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 221–229; k) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165–5179; l) S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412; m) C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28*, 5261–5265; n) G. S. Day, B. Pan, D. L. Kellenberger, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3634–3636; o) D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118–11120.
- [6] a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [7] Y. Tulchinsky, M. A. Iron, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 525–531.
- [8] a) J. Y. Zeng, M.-H. Hsieh, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5662–5671; b) G. Vasapollo, P. Giannoccaro, C. F. Nobile, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 125–128.
- [9] G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4925–4930.

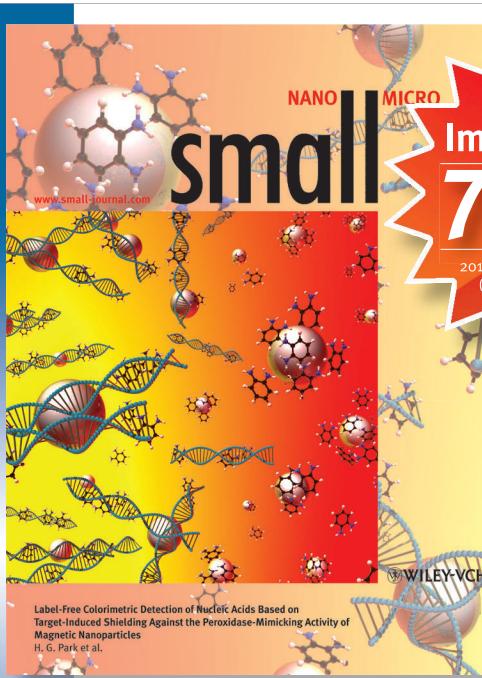
No small Matter

Micro and Nano:

For subscription details please contact Wiley Customer Service:

- » cs-journals@wiley.com
(Americas, Europe, Middle East and Africa, Asia Pacific)
- » service@wiley-vch.de
(Germany/Austria/Switzerland)
- » cs-japan@wiley.com
(Japan)

 **WILEY**
 **WILEY-VCH**



2011, Volume 7, 24 issues.

Print ISSN 1613-6810 / Online ISSN 1613-6829

For more information please visit

www.small-journal.com

or contact us at small@wiley-vch.de