

Die hohe Kunst der bimetallichen Aktivierung: Pendeln von Carbenen, Kohlenwasserstoffen und Hydridliganden zwischen Metallzentren**

Guy Lavigne*

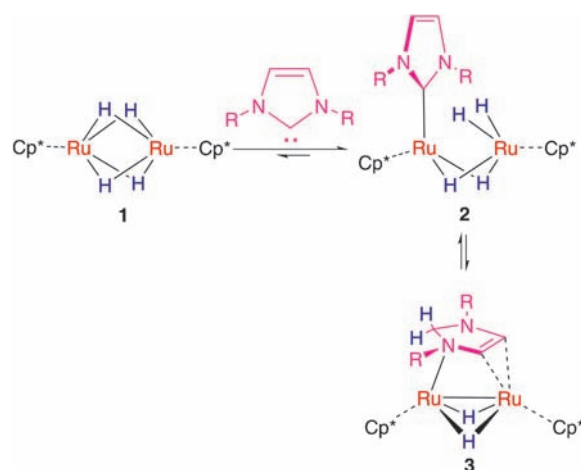
C-H-Aktivierung · Metathese · N-heterocyclische Carbene · Polyhydridcluster · Ruthenium

In memoriam Herbert D. Kaesz

Neugiergetriebene Forschung wird in der modernen Welt der Chemie gelegentlich als überflüssig angesehen. Clusterchemiker wurden nur allzu oft in diese Kategorie verwiesen, dürfen sich nun aber dank einer Reihe neuer Ergebnisse, die hauptsächlich von Beller et al. sowie einigen anderen Gruppen erzielt wurden, für ihre beharrlichen Bemühungen belohnt sehen.^[1] In diesen Studien wurde gezeigt, dass so einfache Clusterkomplexe wie $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ die besten und einfachsten Katalysatorvorstufen (d.h. die nützlichsten Quellen aktiver, ungesättigter Fragmente) für eine Reihe schwieriger Reaktionen sind, deren Mechanismen noch immer unklar sind.

Allerdings wollen wir derlei reale Probleme der Clusterkatalyse, die in wichtigen Monographien ausführlich diskutiert wurden,^[2] an dieser Stelle außer Acht lassen. Unser Fokus gilt vielmehr den fundamentalen Aspekten der Chemie polymetallischer Cyclopentadienyl-Rutheniumpolyhydride, die gegenwärtig von Suzuki und Mitarbeitern in Japan erforscht und entwickelt werden. Das zunehmende Aufkommen der Nanowissenschaften verschafft der Clusterchemie neue Perspektiven, z.B. zur Modellierung chemischer Reaktionen in der Peripherie von Nanopartikeln oder an Metalloberflächen heterogener Systeme.

In unserem ersten Beispiel (Schema 1)^[3] nimmt 1,3-Di-tert-butylimidazol-2-yliden, ein repräsentatives N-heterocyclisches Carben (NHC),^[4] an einer reversiblen Additions-Aktivierungs-Sequenz mit dem zweikernigen Aggregat **1** teil. Der anfänglichen Bildung des hypothetischen Addukts **2**^[5] schließt sich eine mehrfache Insertion des Carbens in Ru-H-Bindungen zur Bildung der isolierten Spezies **3** an, in der das NHC zum entsprechenden Imidazolin-Liganden hydriert wurde. In diesem Komplex wirken eines der beiden Stickstoffatome und die weiter entfernte olefinische Bindung als Donorzentren und stehen seitlich zur Metall-Kante der Ru-

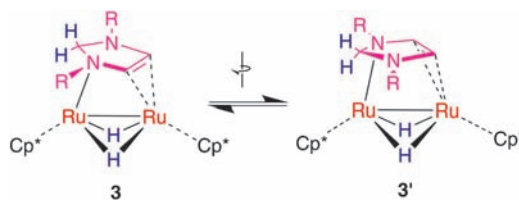


Schema 1. Reversible Insertion eines NHC in die Ru-H-Bindungen eines zweikernigen Ensembles.

Atome in einer verbrückenden Side-on-Position. Dieses Phänomen veranschaulicht die Multifunktionalität von NHCs, wie sie in anderen als Clusterkomplexen selten beobachtet wurde.^[6]

Wichtig ist der Befund, dass der Komplex **3** geometrisch nicht starr ist. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Studien offenbaren ein ungewöhnliches fluxionales Verhalten (Schema 2), bei dem die beiden Stickstoffdonoren abwechselnd an das Rutheniumzentrum koordinieren.

Sogar noch überraschender ist die vollständige Reversibilität der doppelten Insertion des carbenischen Kohlenstoffzentrums in die Ru-H-Bindungen (Schema 1). Während die metallvermittelte Umwandlung eines Imidazolins in das



Schema 2. Dynamischer Austauschprozess in Form einer 1,3-migratorischen Pendelbewegung.

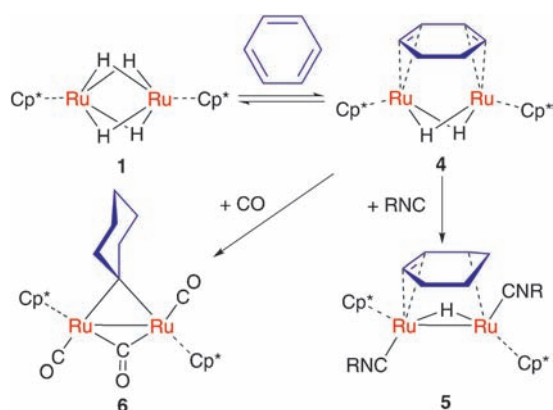
[*] Dr. G. Lavigne
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, BP 44099, 31077 Toulouse Cedex 4
(Frankreich)
E-Mail: guy.lavigne@lcc-toulouse.fr
Homepage: <http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/?lang=en>

[**] Die Arbeiten des Autors werden durch das CNRS finanziell unterstützt.

entsprechende freie Imidazol-2-yliden (was eine doppelte C-H-Aktivierung erfordert) bei einkernigen Komplexen nur selten beobachtet wird,^[7] tritt diese Reaktion hier bereitwillig ein. Offenbar erleichtert das zweite Metallatom den Wasserstofftransfer zwischen dem Kohlenstoff und dem Metallzentrum, indem es den Heterocyclen in einer geeigneten Side-on-Position hält. Ein gesättigtes NHC dürfte zur gleichen Reaktion nicht befähigt sein.

In einem kürzlich erschienenen Bericht, der den ersten experimentellen Beleg dafür lieferte, dass NHCs als effiziente Stabilisatoren für Nanopartikel wirken können,^[8] beobachteten Philippot, Chaudret und Mitarbeiter eine selektive Komplexierung der exponierten Atome des Partikels (Ecken, Kanten) durch sterisch anspruchsvolle NHCs (gefolgt von einer Migration zu den Flächen im Fall weniger sperriger NHCs), einhergehend mit der Hydrierung des Carbenzentrums zu einem aliphatischen Kohlenstoff. Diese Reaktion könnte mithilfe des von Suzuki et al. vorgeschlagenen Modells der zweikernigen Aktivierung erklärt werden (Schema 1).^[3] Die Parallele wird noch überzeugender, wenn wir uns klarmachen, dass das zweikernige Ruthenumpolyhydrid **1** die partielle Hydrierung von Benzol sehr gut modelliert,^[9] denn von letzterer Reaktion weiß man, dass sie durch kolloidale Ruthenium-Nanopartikel katalysiert wird.^[8]

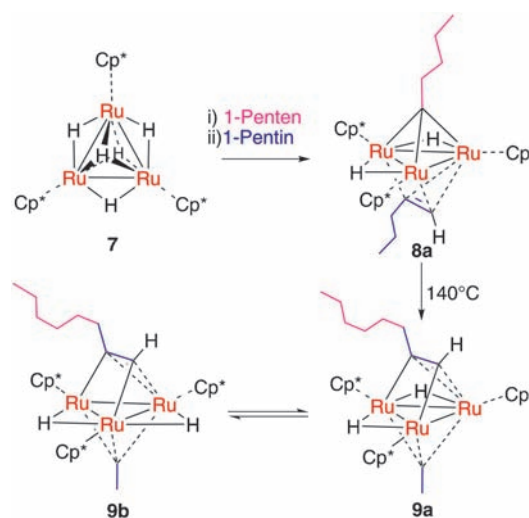
Dies wird in Schema 3 veranschaulicht, wo die Addition von Benzol an **1** in einer reversiblen Reaktion den $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -



Schema 3. Isolierte Komplexe, die die partielle Hydrierung von Benzol an einem zweikernigen Ensemble veranschaulichen.

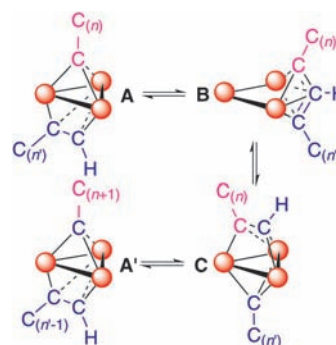
Cyclohexadien-Komplex **4** ergibt. Interessanterweise kann ein weiterer Wasserstofftransfer zum Dien durch Zusatz geeigneter Donorliganden in einer kontrollierten Weise durchgeführt werden: Während ein Überschuss des Isocyanids *t*BuNC hauptsächlich den $\mu\text{-}\eta^2$ -Cyclohexenyl-Komplex **5** ergibt, vermittelt CO die Bildung des μ -Cyclohexyliden-Komplexes **6** in ungefähr 50% Ausbeute.

Bestimmte Umwandlungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe an dem dreikernigen Pentahydrid-Komplex **7** sind sogar noch spektakulärer, weil sie selektiv sind und die Flexibilität der Clusterstruktur voll ausnutzen.^[10] Dies ist in Schema 4 veranschaulicht: Komplex **7** reagiert glatt mit einem Olefin (1-Penten) und dann mit einem Alkin (1-Pentin) zum Komplex **8**, der als Mischung der Isomere **8a,b** vorliegt,



Schema 4. Metathese von Kohlenwasserstoffliganden an den Flächen des Clusters **7**: Rekombination von zwei C_5 -Molekülen in C_2 - und C_8 -Fragmente.

die sich in der Stellung der Hydride unterscheiden.^[10] Die zwei Liganden werden an unterschiedlichen Clusterflächen in Form eines μ_3 -Pentylidins^[11] (obere Fläche) bzw. eines μ_3 -Pentins (untere Fläche) aktiviert (Schema 4). Beim Erhitzen bildet **8** eine Gleichgewichtsmischung der Isomere **9a,b**, in denen die neu gebildeten Brückenliganden ein μ_3 -Octin (obere Fläche) und ein μ_3 -Ethylidin (untere Fläche) sind. Dies bedeutet, dass eine Metathese der Kohlenwasserstofffragmente stattgefunden hat. Eine solche Reaktion erfordert einen perfekt organisierten stufenweisen Austausch der drei Kohlenstoffatome zwischen den beiden Flächen des Clusters. Die Zwischenstufen dieser Sequenz (Schema 5) wurden durch NMR-Studien vollständig aufgeklärt. Das vorgeschlagene Schlüsselintermediat **B** ist ein offener Cluster, in dem der endständige Kohlenstoff des clustergebundenen Alkins über die offenliegende Kante des Clusters mit dem Alkyliden-Kohlenstoffatom kuppelt.



Schema 5. Darstellung eines einzelnen Zyklus der selektiven Umverteilung von Kohlenstoffketten unter Fläche-zu-Fläche-Transfer von C-H-Gruppen (**A** zu **C**) über den offenen Cluster **B** (Hydrido-Liganden und Cp^* -Gruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen), gefolgt von individuellen Gerüstumlagerungen an den beiden Flächen (**C** zu **A**).

Im letzten Reaktionsschritt (C zu A') gehen die individuellen Kohlenwasserstoffliganden eine schnelle Gerüstumlagerung an ihren jeweiligen Clusterflächen ein, wahrscheinlich unter intermediärer Beteiligung von (nicht beobachteten) Vinylidengruppen.

Nur ein kleiner Teil der innovativen Arbeit von Suzuki und Mitarbeitern wurde hier vorgestellt, und der Leser wird ermutigt, das Thema durch Konsultation weiterer Veröffentlichungen zu vertiefen^[12] – nicht nur um die Parallelen zu erkennen, die zwischen der C-H- und N-H-Aktivierung an polymetallischen Ensembles gezogen werden können, sondern auch um zu sehen, wie solche Reaktionen durch Manipulieren der heterometallischen Effekte fein abgestimmt werden können. Die gesamte Arbeit ist zweifellos von großer fundamentaler Bedeutung, insbesondere im Kontext der Nanowissenschaften, weil sie die geeignetsten molekularen Modelle für Reaktionen an der Peripherie von Nanopartikeln liefert.

Eingegangen am 6. Februar 2012

Online veröffentlicht am 15. Mai 2012

-
- [1] a) K. M. Driller, H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6041; b) S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9507; c) Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9511; d) A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924; e) K. M. Driller, S. Prateetongkum, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 537.
- [2] a) *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: R. D. Adams, F. A. Cotton), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters: A Bridge to Solid State Chemistry*, Cambridge Molecular Science, Cambridge, **2007**.
- [3] A. Kaiho, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1408.
- [4] Eine Auswahl führender Literatur zur Chemie der Carbene: M. Melaimi, M. Soleihavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810.
- [5] a) Ein ähnlicher „normaler“ (oder „abnormaler“) η^1 -Carben-Komplex wird bei der Addition von NHCs an Metallocarbonylcluster wie $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ gefunden; in diesem Fall sind aber weitere Ligandentransformationen im Allgemeinen irreversibel: J. A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5389; b) Kaesz war der Erste, der ein clustergebundenes η^1 -Carben vom Fischer-Typ beobachtete: H. D. Kaesz, C. M. Jensen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1035.
- [6] Ein Beispiel für ein NHC, das über die entfernt stehende olefinische Bindung koordiniert: A. A. Danopoulos, D. Pugh, J. A. Wright, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9765.
- [7] A. Prades, M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7666.
- [8] P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080, zit. Lit.
- [9] T. Takao, N. Obayashi, B. Zhao, K. Akiyoshi, H. Omori, H. Suzuki, *Organometallics* **2011**, *30*, 5057.
- [10] A. Tahara, M. Kajigaya, M. Moriya, T. Takao, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5898.
- [11] Olefine werden auch an Hydrido-Ruthenium-Nanopartikeln in Form von Alkylidenen aktiviert: J. García-Antón, M. Rosa Axet, S. Jansat, K. Philippot, B. Chaudret, T. Pery, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2074.
- [12] H. Kameo, Y. Nakajima, K. Namura, H. Suzuki, *Organometallics* **2011**, *30*, 6703.
-