

Redoxaktive Liganden

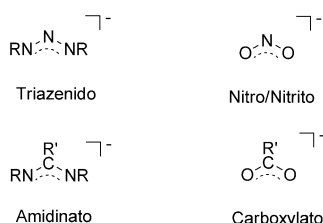
Eine weitere Unschuldsvormutung widerlegt: Triazenido- versus Triazenylradikal-Ligandenfunktion sowie eine Anmerkung zu $[\text{NO}_2]^n$ als „suspektem“ Liganden**

Fabian Ehret, Martina Bubrin, Stanislav Zális und Wolfgang Kaim*

Professor Karl Wieghardt zum 70. Geburtstag gewidmet

Es gibt eine auffallende Diskrepanz zwischen den Redoxsystemen $[\text{NO}]^n$ und $[\text{NO}_2]^n$ hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Übergangsmetallen. Im Unterschied zum umweltrelevanten und biomedizinisch bedeutenden Stickstoffmonoxid (NO),^[1,2] das schon früh als der „einfachste Fall eines suspekten (nicht-unschuldigen^{[3])} Liganden“ in der Koordinationschemie^[4] mit inzwischen vier etablierten Ladungszuständen $n = +, 0, -2$ –^[5] für $[\text{NO}]^n$ apostrophiert wurde, hat das Lehrbuch-Redoxsystem^[6a] $[\text{NO}_2]^n$ ($n = +, 0, -$) des Stickstoffdioxids keine so große Aufmerksamkeit bezüglich seines potenziell nicht-unschuldigen Verhaltens in der Komplexchemie gefunden. Das Hauptinteresse galt hier eher der lange bekannten (S. M. Jørgensen, A. Werner^[6b]) Strukturalternative zwischen N- oder O-koordinierten Nitro- oder Nitrito-Liganden NO_2^- .

Im Zusammenhang mit $[\text{NO}_2]^n$ berichten wir hier darüber, dass das verwandte Triazenido-Redoxsystem $[\text{N}(\text{NR})_2]^n$, das aus der bewährten Beziehung $\text{O} \equiv \text{NR}$ resultiert,^[7] eindeutig als Ligand in den Zuständen $n = -$ und 0 beschrieben werden kann, je nach Ligand- und Substituenteneffekt von R. Obwohl Triazenido-Komplexe^[8] hinsichtlich der Stabilisierung empfindlicher Organometallbindungen^[9] bereits untersucht wurden, ist ihre Koordinationschemie doch als „weniger entwickelt“ beschrieben worden als diejenige strukturell verwandter Analoga mit Amidinato- oder Carboxylato-Liganden.^[8b]



Unter Verwendung der Komplexfragmente $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^m$ und $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{NCCH}_3)]^k$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin, $\text{Cym} = p$ -Cymol) konnten wir die Triazenidoruthenium(II)-Komplexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{RNNNR})](\text{X})$ [(1- BF_4): $\text{R} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, $\text{X} = \text{BF}_4^-$; (2- BF_4): $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{X} = \text{BF}_4^-$; (2- ClO_4): $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{X} = \text{ClO}_4^-$] und $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{NCCH}_3)(\text{RNNNR})]\text{SbF}_6$ [(3- SbF_6): $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$] erhalten^[10,11] und ihre Strukturen teilweise durch Röntgenbeugung aufklären (Abbildung 1 und Hintergrundinformationen).^[12]

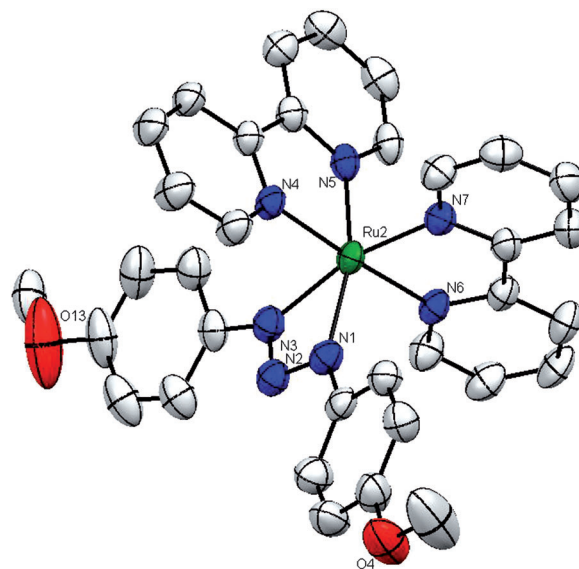
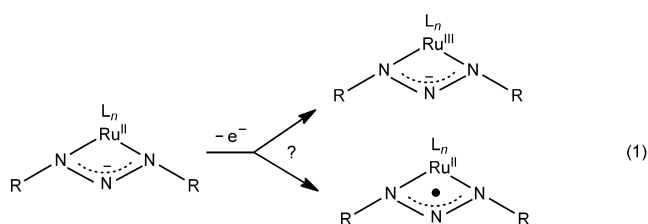


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{RNNNR})]^+$ ($\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$) in 2-ClO_4^- ; Schwingungsellipsoide bei 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Parameter [Å, °]: Ru–N1 2.072(2), Ru–N3 2.078(2), N1–N2 1.312(3), N2–N3 1.316(3); N1–N2–N3 103.9(2), N1–Ru–N3 59.81(9).

Es gibt zwei Alternativen bezüglich der beobachteten elektrochemisch reversiblen Oxidation [Gl. (1); Tabelle 1]: Die Abgabe eines Elektrons kann zu einem Ruthenium(III)-



[*] Dipl.-Chem. F. Ehret, Dipl.-Chem. M. Bubrin, Prof. Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Dr. S. Zális
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i.,
Academy of Sciences of the Czech Republic
Dolejškova 3, 18223 Prag (Tschechische Republik)

[**] Wir danken dem Land Baden-Württemberg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209260> zu finden.

Tabelle 1: Elektrochemische und EPR-spektroskopische Daten oxidierter Triazenidoruthenium-Komplexe.^[a]

Komplex	$E_{1/2}$	g_{iso} (298 K)	g_1, g_2, g_3 (110 K)	$g_1 - g_3$
1 ²⁺	0.45	2.194	2.350, 2.273, 1.899	0.451
2 ²⁺	−0.10	2.048	2.087, 2.064, 1.987	0.100
3 ²⁺	0.39	2.007 ^[b]	[c]	< 0.02 ^[c]

[a] Potentiale $E_{1/2}$ gegen Ferrocen^{+/0} aus cyclischer Voltammetrie in CH₂Cl₂/0.1 M Bu₄NPF₆; EPR-spektroskopische Daten aus Elektrolysen in CH₂Cl₂/0.1 M Bu₄NPF₆; X-Band-Messungen. [b] Hyperfeinaufspaltung: 0.199 mT (1 × ¹⁴N), 0.629 mT (2 × ¹⁴N), 0.127 mT (6 × ¹H), 0.109 mT (2 × ¹H), 0.080 mT (2 × ¹H), 0.094 mT (4 × ¹H), 0.272 mT (1 × ^{99,101}Ru). [c] g -Anisotropie nicht aufgelöst.

Komplex mit der charakteristischen EPR-Signatur einer Low-Spin-4d⁵-Konfiguration^[13] eines Metallzentrums mit hoher Spin-Bahn-Kopplungskonstante führen, so wie es für **1**²⁺ mit dem Akzeptorsubstituenten R = 2-C₆H₄CF₃ und der g -Anisotropie $g_1 - g_3 = 0.451$ beobachtet wird (Abbildung 2a). Im Unterschied dazu bewirken stärkere Donorsubstituenten wie R = 4-C₆H₄OMe ein deutlich schmaleres EPR-Signal nahe $g = 2.0$ (Tabelle 1) mit einer wesentlich geringeren g -Anisotropie von $g_1 - g_3 = 0.100$, was auf niedrigere Spindichte am Schwermetall und somit auf ligandbasierten Spin schließen lässt.^[13] Bei Verwendung der Cym/CH₃CN-Coliganden-Kombination mit einem weniger basischen, aber dafür π -akzeptierenden Aren in **3**²⁺ verringert sich die Spindichte am Rutheniumzentrum weiter ($g_1 - g_3 < 0.02$), und eine Hyper-

feinstruktur wird sichtbar, wie sie für Radikalkomplexe typisch ist (Abbildung 2b). Freie Triazenylradikale sind bislang nur als aus organischen Aziden entstehende, transiente Spezies nachgewiesen worden; ihre Spindichte ist auf den peripheren Stickstoffatomen zentriert.^[14]

Die EPR-spektroskopischen Befunde (Tabelle 1), die den Triazenylradikal-Ligandencharakter in **3**²⁺ (Abbildung 2b) und, in geringerem Ausmaß, in **2**²⁺ belegen, werden durch DFT-Rechnungen gestützt (Tabelle 2).^[15a] Die Spindichten (Abbildung 3) bestätigen ein erhebliches Ausmaß von Metall-Ligand-Spindelokalisation in **2**²⁺. Mit $\Delta d = 0.012$ Å ist die

Tabelle 2: DFT-berechnete (ADF/BP86/COSMO-CH₂Cl₂) Spindichten ρ und EPR- g -Faktoren für **1**²⁺, **2**²⁺ und **3**²⁺.

	1 ²⁺	2 ²⁺	3 ²⁺
$\rho(\text{Ru})$	0.553	0.224	0.023
$\rho(\text{N1})$	0.147	0.164	0.161
$\rho(\text{N2})$	−0.044	−0.045	−0.045
$\rho(\text{N3})$	0.147	0.164	0.161
$\rho(\text{R1})$	0.108	0.254	0.349
$\rho(\text{R2})$	0.108	0.254	0.349
g_1	2.229	2.056	2.023
g_2	2.160	2.051	2.006
g_3	1.941	1.992	2.004
$g_1 - g_3$	0.288	0.064	0.019
g_{iso} ^[a]	2.110	2.033	2.011

[a] Berechnet nach $g_{\text{iso}} = ((g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3)^{1/2}$.

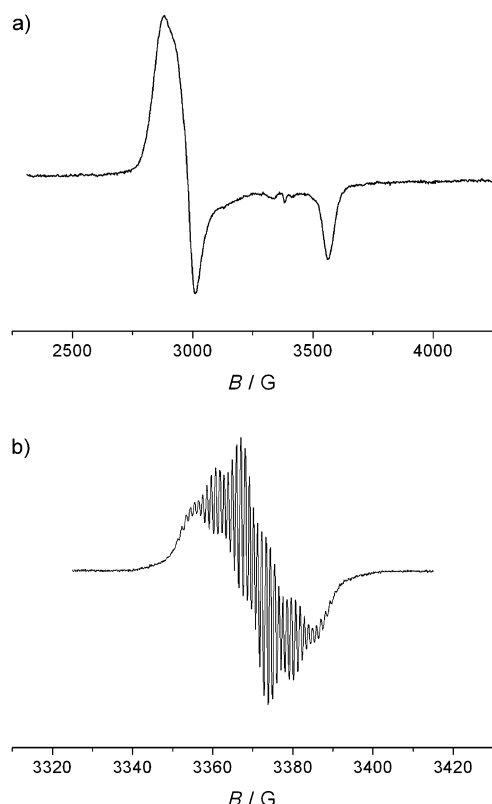


Abbildung 2: EPR-Spektren paramagnetischer Komplexe nach Eielektronenoxidation von a) **1**-BF₄ (110 K) und b) **3**-SbF₆ (298 K) in CH₂Cl₂/0.1 M Bu₄NPF₆.

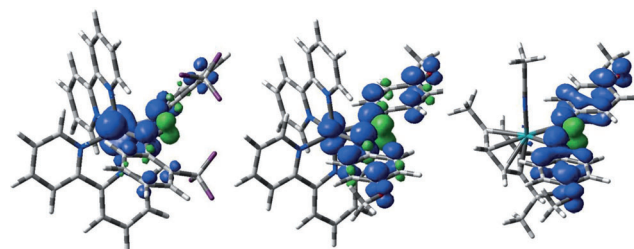


Abbildung 3: DFT-berechnete (G09/PBE0/PCM-CH₂Cl₂) Spindichten für **1**²⁺, **2**²⁺ und **3**²⁺ (von links nach rechts).

berechnete Änderung der N-N-Bindungslängen^[15a] zwischen den jeweiligen unoxidierten und oxidierten Zuständen von **2**ⁿ⁺ auffallend niedrig, ein nicht unwesentlicher Anteil der Spindichte und Geometrieänderungen betrifft die N-Aryl-substituenten.^[15a] Für freies NO₂[•] wurde die Spindichte mit größeren Werten am Zentralatom (N: 0.528) und geringeren Anteilen an O1, O2 (0.236) berechnet.^[15b]

Die vorgestellten Ergebnisse entsprechen einer Variante der „hidden non-innocence“^[16] – hier von Triazenido-Liganden –, was einige Bemerkungen zum Fehlen entsprechender Beobachtungen bei [NO₂]ⁿ-Ligandsystemen herausfordert. Zwar wurde für Ruthenium(II)-Komplexe mit Nitro-Liganden schon von quasireversiblen Oxidationsverhalten berichtet,^[17] und das Beispiel [(μ-bpym){Ru(NO₂)(terpy)}₂]³⁺^[17b] (bpym = 2,2'-Bipyrimidin) zeigte eine nachweisbare, aber erst nur teilweise Verringerung der g -Anisotropie des Nitro-Komplexes ($g_1 - g_3 = 0.33$) gegenüber dem Chloro-Analogon ($g_1 - g_3 = 0.75$) als Folge einer teilweisen

Spinverschiebung zum NO₂-Liganden. Allgemein können NO₂-Radikalkomplexe dann erwartet werden, wenn dieser Ligand ohne Tendenz zur Umwandlung toleriert wird und eine Metall→(NO₂•)-Elektronenübertragung verhindert werden kann, etwa durch niedrige Oxidationsstufen stabilisierende π-Akzeptor-Coliganden am Metallzentrum. Welches dann der energetisch günstigste Koordinationsmodus ist – κ²O,O', κN (Nitro) oder κO (Nitrito) –, ist nicht leicht vorhersagbar. Selbst wenn man die erwartete kathodische Verschiebung der Oxidationspotentiale [NO₂]ⁿ-haltiger Redoxsysteme gegenüber [N(NR)₂]ⁿ-Analoga aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen O und N berücksichtigt, sind daher beständige Metallkomplexe mit gewinkelter NO₂•-Liganden vorstellbar, wie sie schon für bestimmte Elektronenstrukturen von Eisen(III)-nitroporphyrinen^[18a] und für die O-koordinierte Form von Nitrit-Methämoglobin postuliert wurden.^[18b] Das vollständig oxidierte NO₂⁺ ist dagegen weniger geeignet als Komplexligand, sowohl aus Strukturgründen (Linearität) wie auch wegen des weniger aufnahmebereiten π*-Orbitals.^[19] Anzumerken ist noch, dass der NO₂•-Ligand isoelektronisch zu CO₂^{•-} ist, das als Ligand in [(^{Ad}ArO)₃tacn]U^{IV}(CO₂) realisiert werden konnte.^[20]

Eingegangen am 19. November 2012,
veränderte Fassung am 14. Januar 2013
Online veröffentlicht am 20. März 2013

Stichwörter: EPR-Spektroskopie · Nicht-unschuldige Liganden · Radikale · Redoxchemie · Triazenid

- [1] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, Weinheim, **1997**.
- [2] a) F. Murad, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1856; b) *Nitric Oxide Donors* (Hrsg.: P. G. Wang, T. B. Cai, N. Taniguchi), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [3] Forum on Redox-Active Ligands, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9914.
- [4] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [5] a) W. Kaim, B. Sarkar, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9409; b) W. J. Evans, M. Fang, J. E. Bates, F. Furche, J. W. Ziller, M. D. Kiesz, J. I. Zink, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 644.
- [6] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 455; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 463.
- [7] B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5655.
- [8] a) C. F. Barboza da Silva, S. Schwarz, M. G. Mestres, S. T. López, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1919; b) G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bedin, J. Castro, S. Garcia-Fontán, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3816.
- [9] a) S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871; b) H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 163.
- [10] **1-BF₄** und **2-BF₄**: [Ru(bpy)₂Cl₂]⁺·2H₂O (200 mg, 0.38 mmol) und AgBF₄ (165 mg, 0.85 mmol) wurden in Aceton gelöst und 2 h zum Rückfluss erhitzt. Der AgCl-Niederschlag wurde durch Celite-Filtration entfernt. Darauf wurden 2 Äquiv. (0.76 mmol) des jeweiligen Triazens sowie 3 Äquiv. Et₃N (1.14 mmol) zur roten Lösung gegeben, und die Mischung wurde 12 h lang bei 60 °C unter Ar-Schutzgas gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Rohprodukte durch Säulenchromatographie gereinigt (Al₂O₃, CH₂Cl₂/MeCN 8:2). Ausbeuten: **1-BF₄**: 272 mg (86 %); **2-BF₄**: 239 mg (83 %).
- [11] **3-SbF₆**: Eine Mischung von **4** ([RuCl(Cym)(RNNNR)]⁺; 150 mg, 0.28 mmol), erhalten aus [(Ru(*p*-Cym)₂Cl₂)]₂ und 1,3-Bis(4-methoxyphenyl)triazin (siehe Hintergrundinformationen), und AgSbF₆ (98 mg, 0.28 mmol) wurde in Acetonitril gelöst und 4 h lang am Rückfluss erhitzt. Der AgCl-Niederschlag wurde durch Celite-Filtration abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, CH₂Cl₂/MeCN 9:1) gereinigt; die Ausbeute des roten Feststoffs **3-SbF₆** betrug 183 mg (85 %). Analytische Daten finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [12] CCDC 907942 (**2-ClO₄**) und 907943 (**3-SbF₆**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [13] a) S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6469; b) V. Kasack, W. Kaim, H. Binder, J. Jordanov, E. Roth, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1924.
- [14] a) J. W. Cooper, B. P. Roberts, J. N. Winter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 320; b) B. P. Roberts, J. N. Winter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1354.
- [15] a) Details zu den DFT-Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen; b) J. Czarnowski, C. J. Cobos, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1595.
- [16] M. M. Khusniyarov, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1652.
- [17] a) P. Ghosh, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 64; b) P. Singh, M. Sieger, J. Fiedler, C.-Y. Su, W. Kaim, *Dalton Trans.* **2008**, 868.
- [18] a) J. Conradie, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4902; b) S. Basu, R. Grubina, J. Huang, J. Conradie, Z. Huang, A. Jeffers, A. Jiang, X. He, I. Azarov, R. Seibert, A. Mehta, R. Patel, S. B. King, N. Hogg, A. Ghosh, M. T. Gladwin, D. B. Kim-Shapiro, *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 785.
- [19] Kleine kationische Liganden erfordern eine sehr effiziente π-Rückbindung in niedrig liegende Akzeptororbitale: E. Waldhör, W. Kaim, J. A. Olabe, L. D. Slep, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2969.
- [20] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757.