

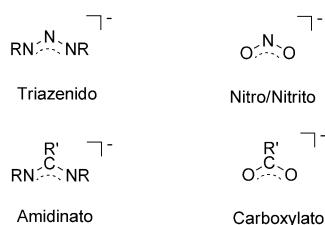
Eine weitere Unschuldsvermutung widerlegt: Triazenido- versus Triazenyrradikal-Ligandenfunktion sowie eine Anmerkung zu $[NO_2]^\eta$ als „suspektem“ Liganden**

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

Professor Karl Wieghardt zum 70. Geburtstag gewidmet

Es gibt eine auffallende Diskrepanz zwischen den Redoxsystemen $[NO]^\eta$ und $[NO_2]^\eta$ 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 $n = +, 0, -2, -5$ ^[5] für $[NO]^\eta$ apostrophiert wurde, hat das Lehrbuch-Redoxsystem^[6a] $[NO_2]^\eta$ ($n = +, 0, -$) 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 $[NO_2]^\eta$ berichten wir hier darüber, dass das verwandte Triazenido-Redoxsystem $[N(NR)_2]^\eta$, das aus der bewährten Beziehung $O \equiv NR$ 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 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^\eta$ und $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{NCCH}_3)]^k$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$, $\text{Cym} = p\text{-Cymol}$) konnten wir die Triazenidoruthenium(II)-Komplexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{RNNNR})](\text{X})$ [(1-BF₄): $\text{R} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, $\text{X} = \text{BF}_4$; (2-BF₄): $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{X} = \text{BF}_4$; (2-ClO₄): $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$] und $[\text{Ru}(\text{Cym})(\text{NCCH}_3)(\text{RNNNR})]\text{SbF}_6$ [(3-SbF₆): $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$] erhalten^[10,11] und ihre Strukturen teilweise durch Röntgenbeugung aufklären (Abbildung 1 und Hintergrundinformationen).^[12]

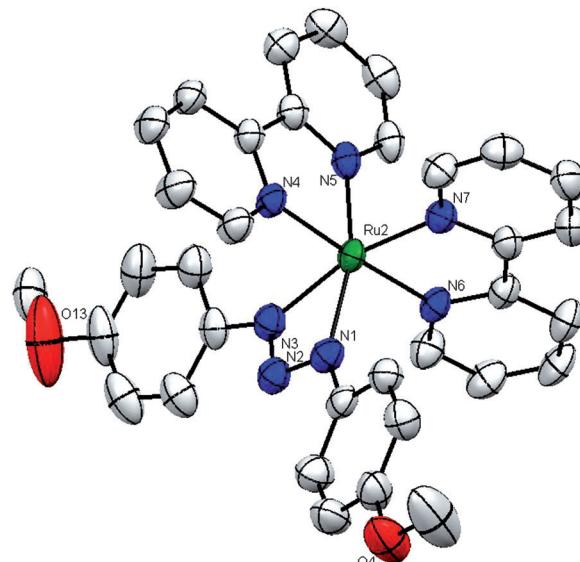
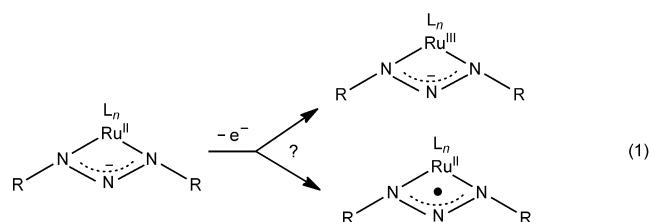


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{RNNNR})]^+$ ($\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$) in 2-ClO_4^- ; Schwingungsellipsoide bei 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Parameter [$\text{\AA}, ^\circ$]: Ru-N1 2.072(2), Ru-N3 2.078(2), N1-N2 1.312(3), 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. Záliš
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 oxidierten Triazenidoruthenium-Komplexe.^[a]

Komplex	$E_{1/2}$	g_{iso} (298 K)	g_1, g_2, g_3 (110 K)	g_1-g_3
1²⁺	0.45	2.194	2.350, 2.273, 1.899	0.451
2²⁺	-0.10	2.048	2.087, 2.064, 1.987	0.100
3²⁺	0.39	2.007 ^[b]	[c]	<0.02 ^[c]

[a] Potentiale $E_{1/2}$ gegen Ferrocen^{+/-} aus cyclischer Voltammetrie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$; EPR-spektroskopische Daten aus Elektrolysen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$; X-Band-Messungen. [b] Hyperfeinaufspaltung: 0.199 mT ($1\times^{14}\text{N}$), 0.629 mT ($2\times^{14}\text{N}$), 0.127 mT ($6\times^1\text{H}$), 0.109 mT ($2\times^1\text{H}$), 0.080 mT ($2\times^1\text{H}$), 0.094 mT ($4\times^1\text{H}$), 0.272 mT ($1\times^{99,101}\text{Ru}$). [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 **1²⁺** mit dem Akzeptorsubstituenten R = 2-C₆H₄CF₃ und der g -Anisotropie $g_1-g_3=0.451$ beobachtet wird (Abbildung 2 a). 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 **3²⁺** verringert sich die Spindichte am Rutheniumzentrum weiter ($g_1-g_3<0.02$), und eine Hyper-

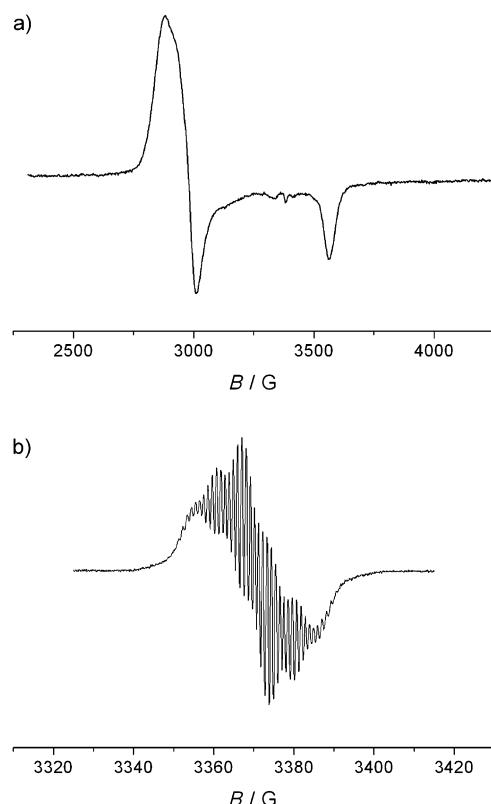


Abbildung 2: EPR-Spektren paramagnetischer Komplexe nach Einelektronenoxidation von a) **1**-BF₄ (110 K) und b) **3**-SbF₆ (298 K) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

feinstruktur wird sichtbar, wie sie für Radikalkomplexe typisch ist (Abbildung 2 b). Freie Triazenyrradikale 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 Triazenyrradikal-Ligandencharakter in **3²⁺** (Abbildung 2 b) und, in geringerem Ausmaß, in **2²⁺** belegen, werden durch DFT-Rechnungen gestützt (Tabelle 2).^[15a] Die Spindichten (Abbildung 3) bestätigen ein erhebliches Ausmaß von Metall-Ligand-Spindelokalisation in **2²⁺**. Mit $\Delta d=0.012 \text{ \AA}$ ist die

Tabelle 2: DFT-berechnete (ADF/BP86/COSMO-CH₂Cl₂) Spindichten ρ und EPR- g -Faktoren für **1²⁺**, **2²⁺** und **3²⁺**.

	1²⁺	2²⁺	3²⁺
$\rho(\text{Ru})$	0.553	0.224	0.023
$\rho(\text{N}1)$	0.147	0.164	0.161
$\rho(\text{N}2)$	-0.044	-0.045	-0.045
$\rho(\text{N}3)$	0.147	0.164	0.161
$\rho(\text{R}1)$	0.108	0.254	0.349
$\rho(\text{R}2)$	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 $g_{iso}=((g_1^2+g_2^2+g_3^2)/3)^{1/2}$.

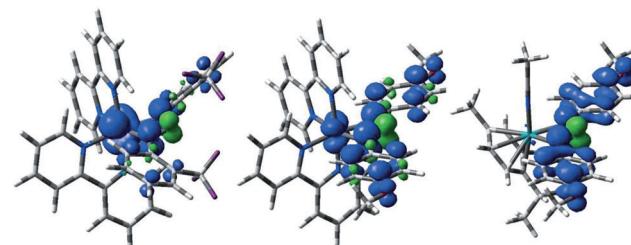


Abbildung 3: DFT-berechnete (G09/PBE0/PCM-CH₂Cl₂) Spindichten für **1²⁺**, **2²⁺** und **3²⁺** (von links nach rechts).

berechnete Änderung der N-N-Bindungslängen^[15a] zwischen den jeweiligen unoxidierten und oxidierten Zuständen von **2ⁿ⁺** auffällend niedrig, ein nicht unwesentlicher Anteil der Spindichte und Geometrieveränderungen betrifft die N-Arylsubstituenten.^[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-Liganen –, was einige Bemerkungen zum Fehlen entsprechender Beobachtungen bei [NO₂]ⁿ-Ligandsystemen herausfordert. Zwar wurde für Ruthenium(II)-Komplexe mit Nitro-Liganden schon von quasireversiblem Oxidationsverhalten berichtet,^[17] und das Beispiel $[(\mu\text{-bpym})\{\text{Ru}(\text{NO}_2)\text{-terpy}\}_2]^{3+}$ ^[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 NO_2 -Liganden. Allgemein können NO_2 -Radikalkomplexe dann erwartet werden, wenn dieser Ligand ohne Tendenz zur Umwandlung toleriert wird und eine Metall \rightarrow (NO_2^\bullet)-Elektronenübertragung verhindert werden kann, etwa durch niedrige Oxidationsstufen stabilisierende π -Akzeptor-Coliganden am Metallzentrum. Welches dann der energetisch günstigste Koordinationsmodus ist – $\kappa^2\text{O}, \kappa\text{N}$ (Nitro) oder κO (Nitrito) –, ist nicht leicht vorhersagbar. Selbst wenn man die erwartete kathodische Verschiebung der Oxidationspotentiale [NO_2]ⁿ-haltiger Redoxsysteme gegenüber [$\text{N}(\text{NR})_2$]ⁿ-Analoga aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen O und N berücksichtigt, sind daher beständige Metallkomplexe mit gewinkeltem NO_2 -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 NO_2^+ ist dagegen weniger geeignet als Komplexligand, sowohl aus Strukturgründen (Linearität) wie auch wegen des weniger aufnahmefähigen π^* -Orbitals.^[19] Anzumerken ist noch, dass der NO_2 -Ligand isoelektronisch zu CO_2^- ist, das als Ligand in $\{[(\text{AdArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{IV}(\text{CO}_2)\}$ realisiert werden konnte.^[20]

Ein 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 · Triazenenid

- [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). Ausbeute: **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 $\{[(\text{Ru}(p\text{-Cym})_2\text{Cl}_2)]\}_2$ und 1,3-Bis(4-methoxyphenyl)triazen (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-Rodríguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757.