

Komplexe mit Stickstoffradikalliganden: Einteilung, spektroskopische Eigenschaften, Reaktivität und katalytische Anwendungen

Alma I. Olivos Suarez, Volodymyr Lyaskovskyy, Joost N. H. Reek,
Jarl Ivar van der Vlugt und Bas de Bruin*

Stichwörter:

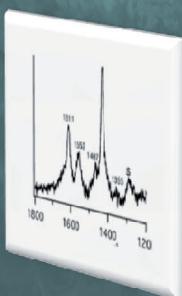
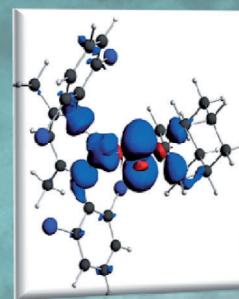
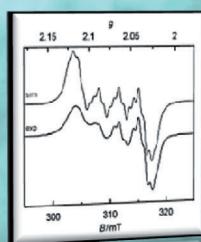
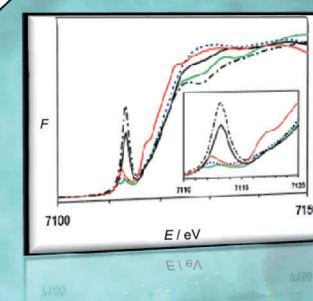
Aminyle · Imidyle · Nitrene ·

Nitridyle ·

Redoxaktive Liganden

Professor Karl Wieghardt gewidmet

Stickstoffradikalliganden



Der vorliegende Aufsatz gibt einen Überblick über die elektronische Struktur, die spektroskopischen Eigenschaften und die (katalytische) Reaktivität von Komplexen mit Stickstoffradikalliganden. Komplexe mit Aminyl- ($[M(\cdot NR_2)]$), Nitren/Imidyl- ($[M(\cdot NR)]$) oder Nitridylradikalliganden ($[M(\cdot N)]$) sind nachweisbare und manchmal auch isolierbare Spezies, die trotz ihres Radikalcharakters oft selektive Reaktionsmuster gegenüber einer Vielzahl organischer Substrate zeigen. Für Komplexe mit Stickstoffradikalliganden wird ein Klassifizierungssystem vorgestellt, das auf ihrer Elektronenstruktur basiert und sie als Einelektronen-reduzierte Fischer-Systeme, Einelektronen-oxidierte Schrock-Systeme oder Systeme mit (fast) kovalenter $M-N-\pi$ -Bindung beschreibt. Experimentelle, für die Bestimmung des Aufenthaltsortes des Radikals (d. h. Metall oder Ligand) relevante Ergebnisse werden diskutiert, und aktuelle Beispiele aus der Literatur belegen die Verwendung von Komplexen mit Stickstoffradikalliganden in den (katalytischen) Synthesen verschiedener organischer Stickstoffverbindungen wie Aziridine und Amine. Dieser Aufsatz soll dazu beitragen, die (katalytische) Reaktivität von Stickstoffradikalliganden und ihre Rolle bei der Feinabstimmung der Reaktivität von Koordinationsverbindungen besser zu verstehen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	12741
2. Aminylradikalkomplexe	12744
3. Nitrenradikalkomplexe	12749
4. Nitridylradikalkomplexe	12756
5. Schlussfolgerungen	12758

1. Einleitung

Untersuchungen zur ligandenzentrierten Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen mit so genannten „kooperativen“ und „redoxaktiven“ Liganden sind derzeit hochaktuelle Themen in der Koordinationschemie und der homogenen Katalyse.^[1] Insbesondere Liganden, die katalytische Umwandlungen unterstützen, indem sie während des Katalyseprozesses Elektronen speichern und freisetzen, haben in den vergangenen Jahren großes Interesse gefunden.^[2] Diese als „redox non-innocent“ (svw. redoxaktiv) bezeichneten Eigenschaften von Liganden fand weitere Beachtung, weil auch bei einigen metalloenzymatischen Reaktionen ähnliche ligandenzentrierte Redoxprozesse nachgewiesen wurden,^[2,3] die eigentlich die Untersuchung redoxaktiver Liganden überhaupt erst initiierten. Inzwischen wurde eine Reihe effizienter und nützlicher „biologisch inspirierter“ katalytischer Umwandlungen entwickelt.^[4]

Unter dieser Perspektive hat die stickstoffzentrierte Redoxaktivität von Amido-, Imido/Nitren- und Nitridoliganden besondere Bedeutung. Redoxaktiven Stickstoffliganden galt bisher weit weniger Interesse als ihren Sauerstoffanaloga, von denen einige eine Schlüsselrolle in katalytischen und enzymatischen Oxidationsreaktionen spielen.^[5] Zudem sind metallkoordinierte Stickstoffradikale im Allgemeinen stabiler als freie organische Stickstoffradikale und könnten daher den Zugang zu potenziellen katalytischen Anwendungen öffnen.^[6] Komplexe mit offenschaligen Stickstoffdonoren sind ungewöhnliche Syntheseziele und galten lange Zeit als schwer zugänglich, weil ihre Isolierung und manchmal sogar ihre Charakterisierung durch ihre hohe Reaktivität/Instabilität schwierig war. Diese Verbindungen sind vermutlich

wichtige Zwischenstufen bei der katalytischen Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen, der Aziridinierung von Alkenen und ähnlichen Nitrentransferreaktionen und sollen in Stickstoff-Fixierungsprozessen von Bedeutung sein. Stickstoffradikalliganden sind darüber hinaus aus theoretischer und spektroskopischer Sicht interessant. Die Klärung ihrer Elektronenstrukturen ist nicht einfach, und normalerweise ist eine Kombination aus spektroskopischen Messungen und computergestützten Berechnungen auf hohem Niveau notwendig, um auf den Aufenthaltsort (Ligand oder Metall) des oder der ungepaarten Elektronen in diesen Verbindungen zu schließen. Schließlich sind Stickstoffradikalliganden von praktischem Nutzen, weil sie erfolgreich in neuen katalytischen Umwandlungen verwendet wurden. In diesem Aufsatz werden experimentell wohldefinierte disubstituierte (Aminyl-, Abbildung 1a),^[7] monosubstituierte (Nitren-, Abbildung 1b) und unsubstituierte (Nitridyl-, Abbildung 1c) Radikalliganden in Übergangsmetallkomplexen besprochen. Außerdem wird auf die Reaktivität und die experimentelle Charakterisierung dieser Verbindungen eingegangen, um ihre praktische Bedeutung und die zur Aufklärung ihrer Elektronenstrukturen genutzten spektroskopischen Verfahren zu veranschaulichen. Ligandenradikale, die auf hoch delokalisierten (1e-oxidierten oder 1e-reduzierten) π -Systemen basieren, z.B. *o*-Phenyldiamine, Iminosemichinone, α -Di-

[*] A. I. Olivos Suarez, Dr. V. Lyaskovskyy, Prof. Dr. J. N. H. Reek, Dr. Ir. J. I. van der Vlugt, Prof. Dr. B. de Bruin
Homogeneous and Supramolecular Catalysis, Van't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS), University of Amsterdam
Science Park 904, 1098 XH Amsterdam (Niederlande)
E-Mail: b.debruin@uva.nl

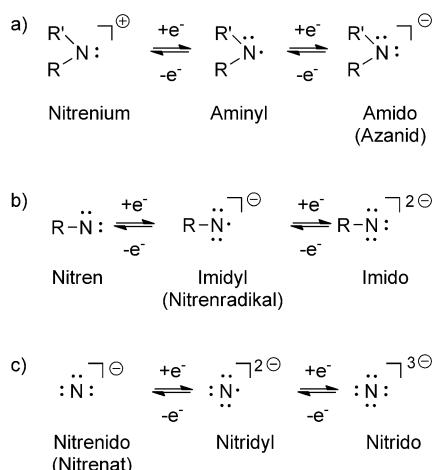


Abbildung 1. Lewis-Strukturen und Nomenklatur von a) disubstituierten, b) monosubstituierten und c) unsubstituierten Stickstoffliganden.

imine, α -Iminopyridine, Pyridin-2,6-diimine, Verdazyl, Bipyridin oder Terpyridin (und ähnliche) werden hier nicht behandelt (auch wenn einige dieser Systeme merkliche Spindichte an ihren Stickstoffatomen haben).^[8]

Zunächst werden die spezifischen N-Donorliganden in Analogie zu der für Carbenverbindungen verwendeten Nomenklatur klassifiziert, d.h. als Fischer- und Schrock-Komplexe. Carbenkomplexe werden normalerweise in Fischer-Verbindungen mit energetisch niedrig liegenden unbesetzten antibindenden $\pi^*(M-L)$ -Orbitalen (LUMO) und in Schrock-Systeme mit hoch liegenden besetzten bindenden $\pi(M-L)$ -Orbitalen (HOMO) unterteilt. Diese unterschiedlichen Orbitalkonfigurationen sind die Erklärung für die elektrophile Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen und die gegensätzliche nucleophile Reaktivität der Schrock-Carbene.^[9] Auch wenn eine analoge Fischer/Schrock-Klassifizierung für entsprechende Stickstoffsysteme unkonventionell ist, lässt sie sich gut anwenden und hat sich als nützlich für die Diskussion



Volodymyr Lyaskovskyy (geb. 1981) studierte Chemie an der Kiev National Taras Shevchenko University (Ukraine). Er promovierte 2007 an der Universität Münster bei Prof. Dr. E.-U. Würthwein mit einer Arbeit über die Entwicklung neuer elektrocyclischer Reaktionen. 2008 ging er als Postdoktorand in die Arbeitsgruppe von Prof. K. Lammertsma (VU Amsterdam), wo er die Chemie von Phosphiriden untersuchte. Den Schwerpunkt seiner derzeitigen Forschung an der University of Amsterdam (Prof. B. de Bruin) bildet die Untersuchung redoxaktiver Stickstoffliganden.



Joost Reek (geb. 1967) promovierte bei Prof. Nolte an der Universität Nijmegen. Nach einem Postdoktorat bei Prof. Crossley in Sydney (Australien) wechselte er 1998 als Assistant Professor an die University of Amsterdam in die Gruppe von Prof. van Leeuwen, wo er an der Übergangsmetallkatalyse arbeitete. 2006 wurde er Full Professor. Seine Forschungen gelten der Übergangsmetallkatalyse, der supramolekularen Katalyse und katalytischen Anwendungen im Energiesektor. Er ist Gründer der Firma InCatT, die das kommerzielle Potenzial supramolekularer Strategien für kombinatorische Methoden in der Katalyse erforscht.



Alma I. Olivos Suarez, geboren 1983 in Mexiko-Stadt, studierte Chemie an der Universidad Nacional Autónoma de México. Sie erhielt 2008 ihren Master-Abschluss mit einer Arbeit über die Metalladsorption an Nanopartikel. 2009 begann sie an der University of Amsterdam unter der Anleitung von Prof. B. de Bruin ihre Dissertation auf dem Gebiet der Homogenkatalyse, wobei sie sich auf metallvermittelte Carben- und Nitrentransferreaktionen konzentriert.



Jarl Ivar van der Vlugt (geb. 1975) promovierte 2003 bei Prof. Vogt in Eindhoven. Nach Postdoktoraten bei Prof. Rauchfuss (Univ. Illinois at Urbana-Champaign) und bei Prof. Meyer in Göttingen wurde er 2008 Assistant Professor an der University of Amsterdam. Seine Forschungen gelten der Funktionalisierung niedermolekularer Moleküle, Hydroaminierungen, der bioanorganischen Chemie, katalytischen Anwendungen im Bereich umweltschonender Energien und der Entwicklung von Liganden.



Bas de Bruin (geb. 1971) promovierte 1999 an der RUN in Nijmegen bei Prof. A. W. Gal. Nach einem Postdoktorat bei Prof. K. Wieghardt am MPI für Bioanorganische Chemie in Mülheim kehrte er als Assistant Professor an die RUN zurück. 2005 wechselte er an die University of Amsterdam, wo er 2008 Associate Professor und 2013 Full Professor wurde. Seine Forschungen gelten der Radikal-Organometallchemie, der EPR-Spektroskopie, der Alkenoxygenierung, der Polymerisation und mechanistischen Untersuchungen mit Schwerpunkt auf der Entwicklung biologisch inspirierter katalytischer Umwandlungen.

der Elektronenstruktur der in diesem Aufsatz behandelten Komplexe mit Radikalliganden erwiesen. Stickstoffradikalliganden (Aminyl-, Imidyl- und Nitridylradikale; siehe Abbildung 1) können entweder durch Einelektronen(1e)-Reduktion von Nitreniumionen, Nitrenen oder Nitrenaten (Abbildung 1, links stehende Verbindungen) oder durch 1e-Oxidation von Azanid-, Imido- oder Nitridovorstufen (Abbildung 1, Verbindungen auf der rechten Seite) erhalten werden. Auf ähnliche Weise sind die entsprechenden Metallkomplexe formal aus (hypothetischen) Nitrenium-, Nitren- oder Nitrenidokomplexen (1e-Reduktion von Fischer-Komplexen mit energetisch niedrig liegenden Metall-d-Orbitalen, Abbildung 2a) oder aus Amido-, Imido- und Ni-

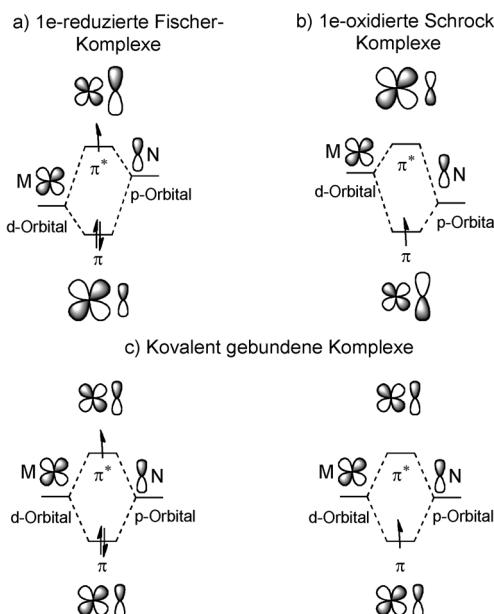


Abbildung 2. MO-Diagramme von offenschaligen stickstoffzentrierten Ligandenradikalen: a) 1e-reduzierte Fischer-Komplexe, b) 1e-oxidierte Schrock-Komplexe, c) kovalente Komplexe.

tridokomplexen zugänglich (1e-Oxidation von Schrock-Komplexen mit energetisch niedrig liegenden Stickstoff-p-Orbitalen, Abbildung 2b). Diese Systeme sind stöchiometrisch gleich, sie unterscheiden sich aber elektronisch. Bei den 1e-reduzierten Fischer-Komplexen ist das auf Stickstoff bezogene SOMO überwiegend ein antibindendes π^* -Orbital, das aus einem Stickstoff-p-Orbital und einem d-Orbital des Übergangsmetalls aufgebaut ist, dagegen ist es bei den 1e-oxidierten Schrock-Verbindungen ein bindendes π -Orbital. Kovalente Komplexe (annähernd gleicher Beitrag der Metall- und Stickstoffatomorbitale zum SOMO) sind ebenfalls möglich, sie bilden die Grenze zwischen Ligandenradikalen und ihren metallradikalischen Analoga (Abbildung 2c).

Zur Unterscheidung zwischen metall- und ligandenzentrierten Radikalen stehen mehrere Methoden zur Verfügung, von denen die EPR-Spektroskopie wohl die wichtigste ist. Radikalliganden haben häufig ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie freie organische Radikale: ziemlich scharfe, gut aufgelöste und bei Raumtemperatur nachweis-

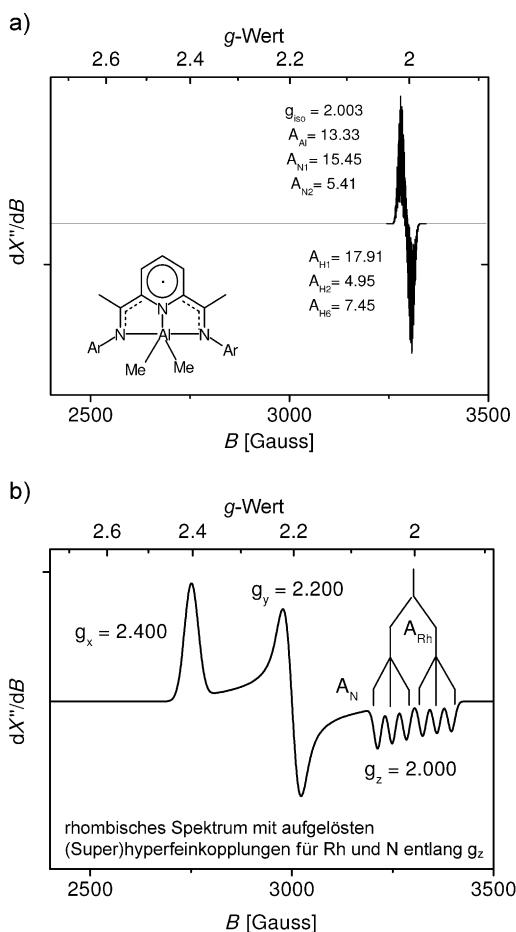


Abbildung 3. Beispiele für EPR-Spektren von a) ligandenzentrierten und b) metallzentrierten Radikalkomplexen.

bare EPR-Signale mit gut aufgelösten (Super)-Hyperfeinkopplungen des Liganden nahe am g -Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$). Abbildung 3a zeigt ein typisches Beispiel für ein isotropes (gelöste Phase) EPR-Spektrum, das zu einem ligandenzentrierten Radikalkomplex gehört.^[10] Solche Verbindungen ergeben auch in gefrorenen Lösungen nahezu isotrope Signale mit kleinen Abweichungen von g_e . Metallzentrierte Radikalkomplexe haben hingegen wegen rascher Elektronenspinrelaxationseffekte im Allgemeinen wesentlich breitere Spektren. Daher werden sie normalerweise bei niedrigen Temperaturen aufgezeichnet (z. B. in gefrorenen Lösungen < 70 K) und ergeben anisotrope Spektren (Abbildung 3b). Metallradikalkomplexe sind typischerweise (aber nicht immer!) mit wesentlich größeren g -Anisotropien und größeren Abweichungen von g_e assoziiert als Ligandenradikalkomplexe.^[10] Sowohl Metall- als auch Ligand-(Super-)Hyperfeinkopplungen können aufgelöst sein und haben oft ähnliche Größenordnung. Auch die Hyperfeinkopplungen von Ligandenradikalen mit dem Metall, an das sie binden, können manchmal recht groß sein. Daher genügt es nicht immer, zur Unterscheidung zwischen metall- und ligandenzentrierten Radikalen einfach nur die g -Werte und die Größe von (Super-)Hyperfeinwechselwirkungen zu betrachten, und in vielen Fällen ist eine detailliertere Analyse

erforderlich, um solide Schlussfolgerungen zu ziehen (zu einer eingehenderen Diskussion siehe Lit. [10]). Darüber hinaus ist die Interpretation der EPR-Spektren von Systemen mit $S > 1/2$ generell schwieriger. Korrelationen zwischen gemessenen und (DFT-)berechneten EPR-Spektren sind daher oft sehr nützlich.

Auch die Mößbauer- und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) sind sehr aufschlussreich, denn sie geben Hinweise auf die Elektronenstruktur und den Oxidationszustand des Metalls, an das der redoxaktive Ligand bindet. Damit bieten diese Verfahren wichtige, aber indirekte Informationen über die elektronische Struktur des Gesamtkomplexes. Quantenchemische Berechnungen (insbesondere eine Populationsanalyse der Spindichte) sind ebenfalls äußerst nützlich, vor allem in Anbetracht der generell hohen Reaktivität kurzlebiger Ligandenradikale, die ihre Charakterisierung häufig erschwert. Abbildung 4 zeigt eine typische Dar-

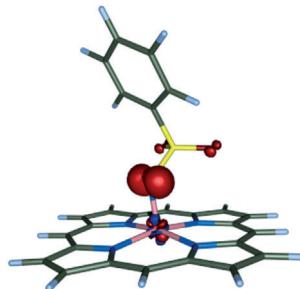
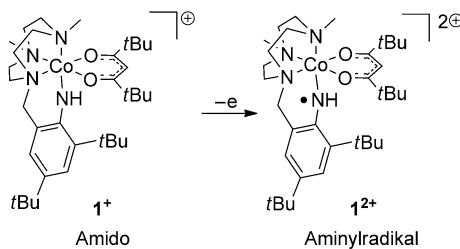


Abbildung 4. Darstellung der Spindichte eines typischen ligandenzentrierten Radikalkomplexes.

stellung der Spindichte eines Radikalligandenkomplexes. Hierbei ist die Spindichte überwiegend am Liganden lokalisiert (hauptsächlich an dessen Stickstoffatom), und die Beteiligung des Metalls an der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons ist nahezu vernachlässigbar.

2. Aminylradikalkomplexe

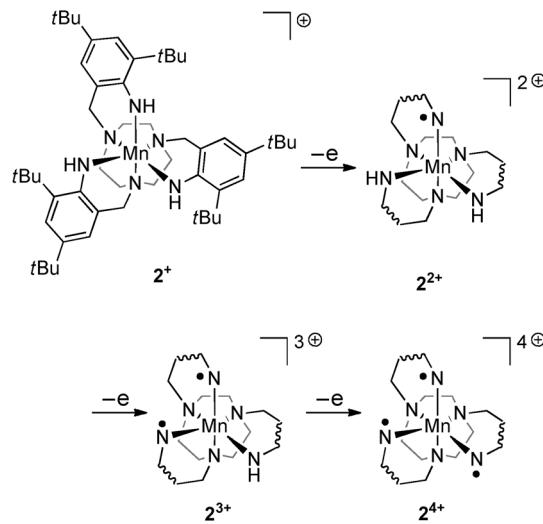
Den ersten experimentell zweifelsfrei^[11] nachgewiesenen redoxaktiven Aminylradikalkomplex erhielten Wieghardt et al. durch elektrochemische Oxidation des Co^{III} -Komplexes $\mathbf{1}^+$, der einen Anilido- (d.h. Arylamido-)Liganden trägt, zu der dikationischen Verbindung $\mathbf{1}^{2+}$ (Schema 1).^[12] Das X-Band-EPR-Spektrum (298 K) von $\mathbf{1}^{2+}$ zeigt ein isotropes



Schema 1. Elektrochemische Oxidation des Amidokomplexes $\mathbf{1}^+$ zu dem Co^{III} -Aminylradikalkomplex $\mathbf{1}^{2+}$.^[12]

Signal, wie es für einen ligandenzentrierten Radikalkomplex typisch ist, mit einem g -Wert von 2.0023 und starken Hyperfeinkopplungen zu Cobalt ($A_{\text{Co},\text{iso}} = 34 \text{ MHz}$), dem $\text{NH}(\text{Ar})$ -Stickstoffatom ($A_{\text{N},\text{iso}} = 24 \text{ MHz}$), dem Wasserstoffatom der $\text{NH}(\text{Ar})$ -Gruppe ($A_{\text{H},\text{iso}} = 29 \text{ MHz}$) und den benzylischen CH_2 -Wasserstoffatomen ($A_{\text{H},\text{iso}} = 26 \text{ MHz}$). Diese Werte haben bemerkenswerte Ähnlichkeit mit denen, die für freie ArHN^\bullet -Radikale beschrieben wurden, und deuten damit auf eine Elektronenstruktur, die sich am besten als ligandenzentrierter Aminylradikalkomplex beschreiben lässt.

Die Arbeitsgruppe von Wieghardt berichtete weiterhin über den ähnlichen Triazacyclonanonmangan(IV)-Komplex $\mathbf{2}^+$ mit drei Anilidosubstituenten. Die Cyclovoltammetrie des Komplexes ergibt drei reversible elektrochemische Oxidationsprozesse, die der Bildung stabiler – zumindest auf der Zeitskala dieser Messungen – di- ($\mathbf{2}^{2+}$), tri- ($\mathbf{2}^{3+}$) und tetrakationischer ($\mathbf{2}^{4+}$) Komplexe entsprechen (Schema 2). Die



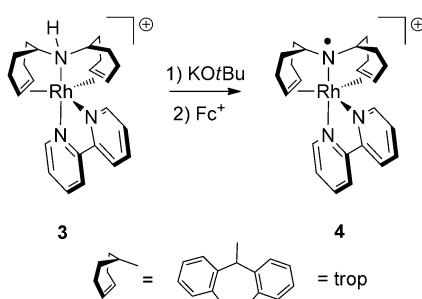
Schema 2. Stufenweise ligandenzentrierte elektrochemische Oxidationen der Mangan(IV)-Komplexe $\mathbf{2}^n^+$.^[12]

drei Redoxprozesse wurden als ligandenzentrierte Oxidationen interpretiert, und alle oxidierten Verbindungen waren Mn^{IV} -Komplexe mit einem ($\mathbf{2}^{2+}$), zwei ($\mathbf{2}^{3+}$) oder drei ($\mathbf{2}^{4+}$) Aminylradikalliganden. Das X-Band-EPR-Spektrum (10 K) der dikationischen Spezies $\mathbf{2}^{2+}$ zeigt ein Signal bei $g \approx 4$. Eine Zuordnung der Elektronenstruktur von $\mathbf{2}^{2+}$ als Triplett- ($S=1$) oder Quintettsystem ($S=2$) ist allein auf der Basis dieses EPR-Spektrums nicht möglich. Allerdings ist wegen der starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen dem Metall und dem Ligandenradikal, die bei dem analogen Komplex $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L}^\bullet)]^+$ nachgewiesen wurde, eine ähnliche antiferromagnetische Kopplung zwischen Mn^{IV} ($S_{\text{Mn}} = +3/2$) und dem Aminylradikalliganden ($S = -1/2$) zu erwarten, die eine Triplett ($S=1$)-Elektronenstruktur für $\mathbf{2}^{2+}$ ergeben würde.

Die Elektronenstruktur der trikationischen Verbindung $\mathbf{2}^{3+}$ wurde als ein $S=1/2$ -System bestimmt. Im EPR-Spektrum (10 K) von $\mathbf{2}^{3+}$ ($g_{\text{iso}} = 1.965$) erscheint eine klar aufgelöste Hyperfeinkopplung mit dem Metall ($A_{\text{Mn},\text{iso}} = 206 \text{ MHz}$). Die $S=1/2$ -Gesamtelektronenstruktur resultiert auch hier

aus der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den drei ungepaarten Elektronen an Mn^{IV} ($S_{\text{Mn}} = +3/2$) und den beiden ligandenzentrierten Radikalen (jeweils $S_{\text{N}} = -1/2$). In Einklang mit den genannten starken antiferromagnetischen M-L-Kopplungen ist das Tetrakation $\mathbf{2}^+$ EPR-stumm. Da die Arbeit leider keine Angaben über ergänzende rechnerische Untersuchungen enthält, können wir diese Verbindungen zurzeit nicht als Fischer- oder Schrock-Systeme klassifizieren.

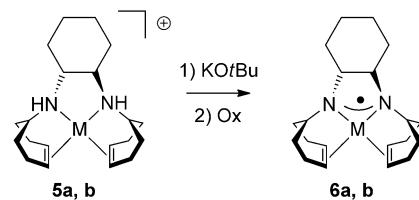
Grützmacher et al. beschrieben als erste einen stabilen und isolierbaren Aminylradikal-Übergangsmetallkomplex.^[13] Die Deprotonierung des Rh^I-Komplexes **3** und anschließende Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat (Fc^+PF_6^-) führte zu **4**, das isoliert und durch EPR-Spektroskopie, Röntgenbeugung und DFT-Rechnungen eingehend charakterisiert wurde (Schema 3). Das Q-Band-EPR-Spektrum



Schema 3. Herstellung des stabilen, isolierbaren Rh^I-Aminylradikal-komplexes 4.^[13]

(15 K) von **4** zeigt eine ziemlich kleine Anisotropie des *g*-Tensors ($g_1 = 2.0822$, $g_2 = 2.0467$, $g_3 = 2.0247$), die darauf schließen lässt, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung in **4** viel schwächer ist als für ein Rh^{II}-Zentrum erwartet.^[14] Mit Puls-EPR-Methoden (Davies-ENDOR und HYSCORE) konnte eine relativ große isotrope Hyperfeinkopplungskonstante des Stickstoffatoms im Aminylradikalliganden ($A_{\text{iso}}^N = 45$ MHz) ähnlich der für kurzlebige freie Dialkylaminylradikale bestimmt werden. Ergänzende DFT-Rechnungen sprechen ebenfalls für die redoxaktiven Eigenschaften des *trop*-Liganden in **4**: ca. 54 % der Gesamtspindichte sind an der Aminylradikaleinheit und ca. 30 % am Metallatom lokalisiert. Das SOMO gibt überwiegend die Rh-N- π^* -Wechselwirkung wieder (siehe Abbildung 2, 1e-reduzierter Fischer-Typ mit recht starker Kovalenz).

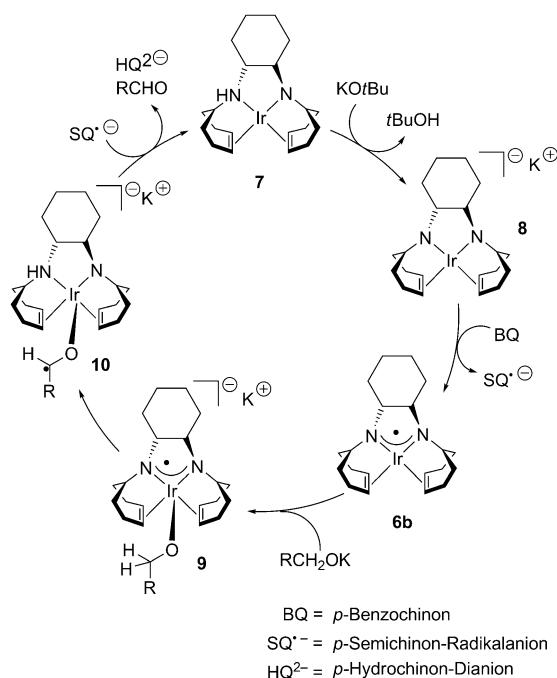
Da sich der größte Teil der Spindichte in dem 18e-Komplex **4** am Aminyladikalliganden befindet, ist zu erwarten, dass der Komplex ligandenzentrierte Radikalreaktionen eingeht. Dies ist tatsächlich der Fall, denn **4** reagiert quantitativ mit Wasserstoffatomdonoren wie Bu_3SnH und PhSH . Dagegen ist der Komplex **4** gegenüber PhOH , Ph_3SiH oder R_3CH nicht reaktiv genug, was auf die höheren Dissoziationsenergien der E-H-Bindung in diesen Reagentien zurückgeführt werden kann. In dem Iridiumanalogon von **4** mit einem Terpyridin- anstelle des Bipyridinliganden ist die Elektronenstruktur ähnlich, der Komplex ist aber etwas reaktiver gegenüber Wasserstoffatomdonoren und besitzt eine noch nicht genau untersuchte intrinsische Instabilität.^[15]



M = Rh (**a**), Ir (**b**)

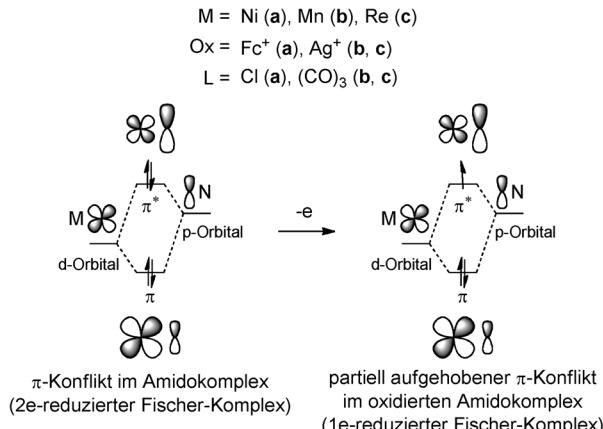
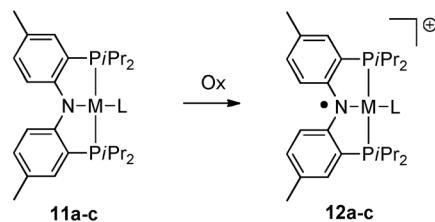
Die Deprotonierung und Oxidation der 16e-*trop*-Komplexe **5** machte einige ähnliche offenschalige Spezies zugänglich (Schema 4).^[16] Da diese gegenüber dem Solvens reaktiver sind als **4**, konnten die vermuteten Radikalkomplexe **6** nicht durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die beschriebenen EPR-Daten für den Rhodiumkomplex wurden der Verbindung **6a** zugeordnet. Die aus den Hyperfeinkonstanten experimentell ermittelte Spinpopulation beträgt 56 % der Spindichte in **6a** verteilt auf die beiden Stickstoffatome. **6a** wird daher beschrieben als ein Komplex mit delokalisiertem Aminylradikal (berechnete Spindichte für jedes „Aminylstickstoffatom“ 28 %) und beträchtlichem Kovalenzanteil (41 % Spindichte an Rh). Das EPR-Spektrum von **6a** zeigt *g*-Werte um 2 mit kleiner Anisotropie ($g_1 = 2.005$, $g_2 = 1.992$, $g_3 = 1.991$) und recht großer Hyperfeinkopplung mit den Stickstoffatomen ($A_{\text{iso}}^{\text{N}} = 11.1$, $A_{\text{iso}}^{\text{Rh}} = -0.7$ MHz). Das Ir-Analogon **6b** ist zwar ziemlich instabil, dennoch konnten EPR-Spektren (X-Band, HYSCORE, ENDOR) erhalten werden. Das X-Band-EPR-Spektrum (20 K) mit *g*-Werten nahe 2 ($g_1 = 1.974$, $g_2 = 1.993$, $g_3 = 2.028$) lässt auch hier darauf schließen, dass das ungepaarte Elektron über den Liganden delokalisiert und der Metallbeitrag klein ist.

Die Aminyrradikalkomplexe **6** sind wegen ihrer Reaktivität interessant. Sie reagieren ähnlich wie **4** mit Wasserstoffatomdonoren, z.B. Stannanen, Thiolen und Silanen. Der Iridiumkomplex **6b** wird auch als wichtige Zwischenverbindung in der katalytischen Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden in Gegenwart von *t*BuOK postuliert (Schema 5).^[16c] Der vorgeschlagene Mechanismus hat Ähnlichkeit mit dem Katalysezyklus der durch Galactose-Oxidase vermittelten enzymatischen Oxidation von Galactose.^[17] Die Reaktion beginnt mit der zweifachen Deprotonierung der Katalysatorvorstufe **5b** und führt über **7** zu der monoanionischen Zwischenverbindung **8**, die danach mit *para*-Benzochinon (BQ) zu **6b** oxidiert wird. Dieser Komplex koordiniert das Alkoholat unter Bildung des Zwischenprodukts **9**, das eine intramolekulare H-Atomabstraktion (HAA) vom koordinierten Alkoholat zum redoxaktiven Aminyrradikalliganden eingeht. Die nachfolgende 1e-Oxidation des Komplexes **10** durch Semichinon und die Eliminierung des Aldehydprodukts vervollständigen den Katalysezyklus. Die Reaktion kann mit 1–10 Äquivalenten Base ($\text{KO}t\text{Bu}$), 2 Äquivalenten Oxidationsmittel (Benzochinon ist am wirksamsten, aber auch Sauerstoff kann verwendet werden) und sehr geringer Katalysatormenge (0.01 Mol-%) durchgeführt werden und liefert den zugehörigen Aldehyd mit bemerkenswert hoher TOF (60000–150000 h^{-1}).



Scheme 5. Aminylradikalliganden in der katalytischen Oxidation von Alkoholen.^[16c]

Pinzettlenliganden werden in der Organometallchemie normalerweise als Hilfsliganden verwendet,^[18] sie können aber auch als Elektronenreservoir wirken, indem sie einen Überschuss (oder Mangel) an Elektronendichte delokalisieren.^[2] Durch den Einbau der Amidogruppe in ein Pinzettensstrukturmotiv können Komplexe mit Aminylradikalliganden stabilisiert werden. So erhielten Mindiola, Szilagyi et al. den Komplex [(PNP)NiCl]OTf (**12a**) in 87 % Ausbeute durch Oxidation der neutralen Vorstufe **11a** mit FeOTf (Schema 6).^[19] Die röntgenkristallographische Analyse von **12a** ergab eine quadratisch-planare Anordnung um das Ni-Atom, ganz ähnlich der im neutralen **11a**. Die Komplexe **11a** und **12a** unterscheiden sich nur leicht in ihren Ni-P-C_{Ar}-C_{Ar}-Diederwinkeln. Das X-Band-EPR-Spektrum von **12a** in Lösung (292 K) lässt gut aufgelöste Hyperfeinkopplungen erkennen, die von einem N-Atom ($A_{\text{iso}}^{\text{N}} = 27 \text{ MHz}$), zwei P- und sechs H-Atomen stammen ($A_{\text{iso}}^{\text{P}} = 22 \text{ MHz}$, $A_{\text{iso}}^{\text{H}} = 14 \text{ MHz}$, $A_{\text{iso}}^{\text{H}} = 9 \text{ MHz}$). Ferner deutet der g_{iso} -Wert von 2.0238 auf eine Elektronenstruktur, die sich am besten als ligandenzentrierter Aminylradikalkomplex beschreiben lässt (Ni^{III}-Spezies haben normalerweise g -Werte im Bereich von 2.15–2.20). Ferner wurden Cl- und P-K-Kanten- sowie Ni-L_{III}-Kanten-XAS-Spektren aufgenommen, wovon sich letzteres als sehr aufschlussreich für die Elektronenstruktur von **12a** erwies. Bei der Oxidation von **11a** zu **12a** ändert sich die „ $2p_{\text{Ni}} \rightarrow \text{LUMO}$ “-Anregungsenergie nur wenig, was auf das Vorliegen eines Ni^{II}-Zentrums in **12a** und damit auf einen überwiegend ligandenzentrierten Redoxprozess schließen lässt. In Einklang mit diesen Ergebnissen sind DFT-Rechnungen, wonach 69 % der Spindichte an der Aminylpinzetteneinheit (32 % am Stickstoffatom, 37 % in den aromatischen Ringen) und nur 26 % am Nickelatom lokalisiert sind.



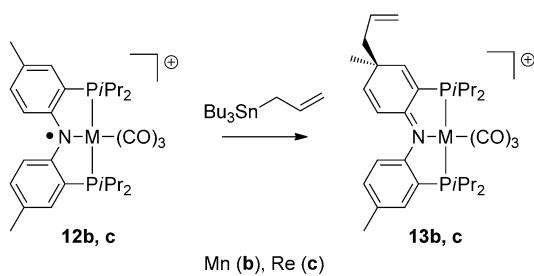
Scheme 6. Oxidation von elektronenreichen Übergangsmetallamidokomplexen zu Aminylradikalkomplexen, die als „1e-reduzierte Fischer-Systeme“ klassifiziert wurden.^[19,20]

Das HOMO der Amidovorstufe **11a** wird dominiert von einem energetisch hoch liegenden besetzten Stickstoff-p-Orbital in π -Konflikt mit einem besetzten Metall-d-Orbital. Die Abspaltung eines Elektrons aus dem HOMO von **11a** verringert diesen π -Konflikt teilweise und führt insgesamt zu einer π -Bindungsordnung von ca. 1/2 zwischen dem Metall und dem Stickstoffatom des Aminylradikals. Das ungepaarte Elektron befindet sich vorwiegend in einem antibindenden π^* -Ni-N-Molekülorbital (SOMO), in dem der Beitrag des Stickstoff-p-Orbitals überwiegt (allerdings mit merklicher Delokalisierung über die benachbarten Arylringe). Daher kann die Verbindung **12a** als „1e-reduzierter Fischer-Komplex“ klassifiziert werden (Abbildung 2a; Schema 6).

Nocera und Ozerov et al. nutzten in einer gemeinsamen Arbeit die gleiche Art von Pinzettlenligand zur Herstellung von Mn- und Re-Aminylkomplexen.^[20] Als Oxidationsmittel wurde dabei AgOTf verwendet, das **12b** und **12c** in 98 % bzw. 86 % Ausbeute lieferte (Schema 6). Ähnlich wie bei dem Nickelpaar **11a/12a** geht auch bei den Mangan- und Rheniumkomplexen der Übergang von den neutralen Verbindungen **11b,c** zu den kationischen Aminylradikalen **12b,c** mit einer nur leichten Änderung der geometrischen Anordnung einher (auf der Basis der Röntgenkristallographie). Auch die Änderung der Carbonyl-C≡O-Streckschwingungen in den IR-Spektren ist bei der Oxidation von **11b,c** zu **12b,c** nur relativ klein ($\Delta\nu \approx 30\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$), was darauf hinweist, dass die Elektronenstrukturen von **12b, c** am besten als liganden(nicht metall-)zentrierte Radikale zu beschreiben sind. Die X-Band-EPR-spektroskopische Charakterisierung (gefrorene Lösung, 4 K) von **12b,c** ergab g -Werte nahe 2.0 ($g_{\text{iso}} = 2.004$ für **12b** und 2.013 für **12c**). Die Hyperfeinkopplungen mit dem Metall und dem N-Atom sind für **12b** bei Raumtemper-

ratur aufgelöst ($A_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} = 52 \text{ MHz}$; $A_{\text{N}}^{\text{N}} = 25 \text{ MHz}$), dagegen ließ **12c** nur die Metall-Hyperfeinkopplung ($A_{\text{Re}}^{\text{Re}} = 169 \text{ MHz}$, Raumtemperatur) erkennen. DFT-Rechnungen bestätigten die Beschreibung als ligandenzentrierte Radikale: Bei **12b** sind nur 14 % der Spindichte am Mn-Zentrum und etwa 50 % am Aminyl-Stickstoffatom lokalisiert; **12c** hat etwa 7 % Spindichte am Re- und 50 % am N-Atom. Die Elektronenstruktur von **12b,c** ist ganz ähnlich wie die von **12a** (1e-reduzierter Fischer-Komplex, siehe Abbildung 2a, Schema 6).

Die radikalische Reaktivität dieser Verbindungen ist sehr interessant. Mit PhSH und Et₃SiH reagieren sie nicht, bilden aber mit Wasserstoffatomdonoren wie Bu₃SnH – wahrscheinlich durch Deprotonierung intermediärer HAA-Produkte – die neutralen Verbindungen **11b,c**. Die Verwendung von Bu₃Sn(CH₂CH=CH₂) anstelle von Bu₃SnH führt zu den Allylradikal-Abstraktionsprodukten **13b,c** (Schema 7), die

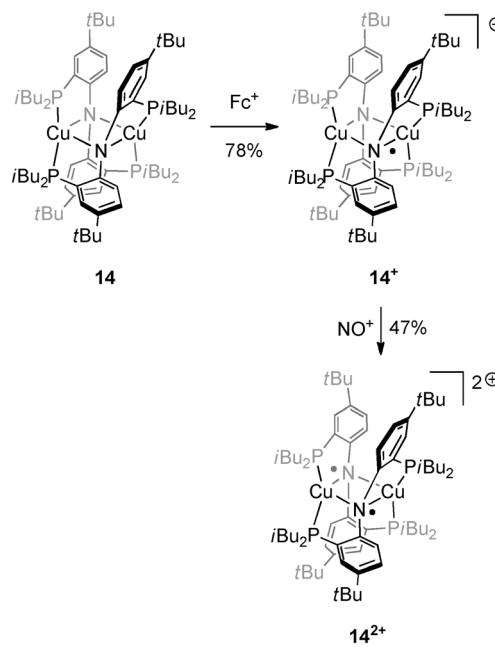


Schema 7. Ligandenzentrierte radikalische Reaktivität von **12b,c**.^[20]

unter den Reaktionsbedingungen stabil und isolierbar sind. Der am Arytring des Pinzetteliganden erfolgende Angriff belegt die Delokalisierung des Aminylradikals.

Peters und Szilagyi berichteten über die Verwendung eines ähnlichen PNP-Pinzetteliganden in Kupferkomplexen (Schema 8).^[21] In diesem Fall entstand jedoch die zweikernige dimere Verbindung **14** mit zwei verbrückenden Amidostickstoffatomen. Die Oxidation von **14** mit 1 Äquivalent Ferrociumsalz lieferte den monokationischen Cu¹-Komplex **14⁺** (78 % Ausbeute), in dem eine der beiden Amidogruppen des Pinzetteliganden zu einem Aminylradikal oxidiert ist. Bei Verwendung von 2 Äquivalenten eines Nitrosoniumsalzes als Oxidationsmittel wurden beide Liganden oxidiert (**14²⁺**, 47 % Ausbeute). Die Radikaleigenschaften der Pinzetteliganden(aminyl)liganden in **14⁺** und **14²⁺** erfordern das Vorhandensein der *tert*-Butylgruppen, die eine Dimerisierung über die Aryringe (in *para*-Position zu den Aminylstickstoffatomen) verhindern.

Die Oxidation von **14** zu **14⁺** verkürzt den Cu-Cu-Abstand um ca. 0.2 Å (von 2.72 auf 2.53 Å, röntgenographisch), bei der zweiten Oxidation (zu **14²⁺**) ändert er sich dagegen nicht signifikant (**14²⁺**: $d_{\text{Cu-Cu}} = 2.53 \text{ Å}$). Das EPR-Spektrum von **14⁺** zeigt ein breites Signal ohne aufgelöste Hyperfeinkopplungen und ziemlich kleine g-Anisotropie ($g_1 = 1.987$, $g_2 = 2.025$, $g_3 = 2.098$). Das EPR-Spektrum von **14²⁺** ist typisch für ein S=1-System mit effektiven g-Werten bei $g_1 = 1.998$ und $g_2 = 4.02$ (uncharakteristisch).

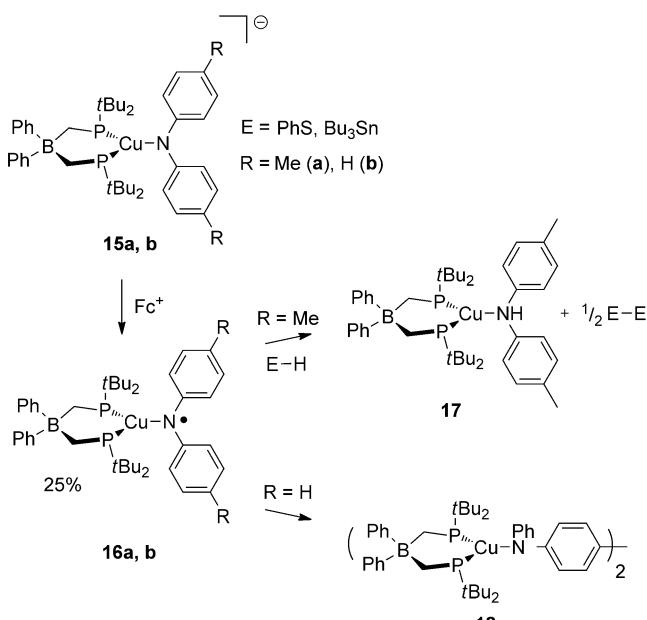


Schema 8. Verbrückte Aminylradikalliganden in Cu¹-Komplexen.^[21]

Weitere Anhaltspunkte für das redoxaktive Verhalten der Liganden in **14⁺** und **14²⁺** wurden durch Röntgenabsorptionsspektroskopie erhalten. Eine unbedeutende Verschiebung (< 0.5 eV) des Cu-K-Kanten-Beugungspunkts beim Übergang von **14** zu **14⁺** lässt darauf schließen, dass die Cu-Zentren in beiden Komplexen den gleichen Oxidationszustand (Cu¹) haben. Die Oxidation zu **14²⁺** führt jedoch im Cu-K-Kantenspektrum zu einer etwas größeren Verschiebung von 1.7 eV, die (aufgrund von Vergleichen mit ähnlichen Verbindungen) einer asymmetrischen Verzerrung der Cu₂(μ -NR₂)₂-Kernstruktur zugeschrieben wird. Aus diesen Daten folgerten die Autoren, dass **14²⁺** tatsächlich ein Cu¹-Bis(aminyl)-Komplex ist.

DFT-Rechnungen zur Elektronenstruktur der Triplett-spezies **14²⁺** sind in Einklang mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. Danach tragen die beiden Kupferatome nur 35 % der Gesamtspindichte von **14²⁺**, und der größte Teil (165 %, zwei ungepaarte Elektronen entsprechen 200 %) ist über die Pinzetteliganden delokalisiert, wobei sich an jedem der beiden Stickstoffatome 77 % Spindichte befinden. Diese Verteilung kennzeichnet eher delokalisierte ligandenzentrierte Radikale mit ausgeprägtem Aminylcharakter. Bei der monokationischen Verbindung **14⁺** ist die eindeutige Bestimmung des formalen Oxidationszustands durch die starke Kovalenz der Cu-N-Bindung im Cluster erschwert.

Alle oben beschriebenen Aminylradikalkomplexe enthalten chelatbildende Aminylgruppen. Der erste Komplex mit einem nicht chelatbildenden Aminylradikalliganden wurde 2009 von Peters und Szilagyi beschrieben.^[22] Durch Oxidation der anionischen Kupferverbindung **15a** mit einem Ferrociumsalz wurde der neutrale paramagnetische Komplex **16a** in 25 % Ausbeute erhalten (Schema 9). Die durch Röntgenkristallographie ermittelten Molekülstrukturen zeigen für beide Komplexe eine trigonal-planare Koordinierung des Metallzentrums, wobei sich die Cu-P-Bindungslän-



Schema 9. Bildung des Aminylradikals **16** und seine radikalische Reaktivität unter H-Atomabstraktion ($\text{R} = \text{Me}$) oder *p*-Phenyl-Dimerisierung ($\text{R} = \text{H}$).^[22]

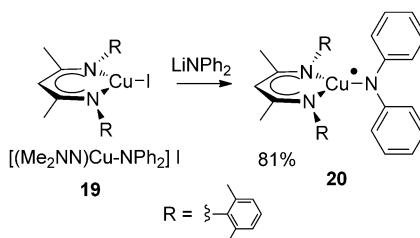
gen und P-Cu-P-Bindungswinkel beim Übergang von **15a** zu **16a** insgesamt nur wenig ändern. Dagegen ist die Verkürzung (ca. 0.1 Å) der Cu-N-Bindung bei der Oxidation von **15a** zu **16a** offensichtlich, was darauf hindeutet, dass der π -Konflikt zwischen besetzten Metall-d-Orbitalen und den vollständig besetzten Stickstoff-p-Orbitalen (Fischer-System) bei der Bildung der Aminylradikalliganden (1e-reduziertes Fischer-System) (partiell) aufgehoben wird. Für diese Interpretation scheinen auch die beschriebenen DFT-Rechnungen zu sprechen, auch wenn die Darstellung wegen der leicht gespannten verbrückenden Wechselwirkungen und erheblicher Delokalisierung über das π -System des Liganden etwas verschwommen ist.

Röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen an der Cu-K-Kante ergaben für **15a** und **16a** ähnliche Vorkanten- und Kantsprungenergien, was auf einen ähnlichen „spektroskopischen“ Oxidationszustand (d-Elektronenkonfiguration) der beiden Komplexe schließen lässt (d. h. Cu^I). Darüber hinaus zeigte die Integration der Fläche unter dem Vorkanten-Peak im Cu-L-Kanten-XAS-Spektrum von **16a** und der Vergleich mit der entsprechenden XAS-Fläche von CuCl₂, dass das redoxaktive Molekülorbital von **16a** nur ca. 14 % 3d-Orbitalcharakter hat. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit einer ligandenzentrierten Oxidation von **15a** zu **16a**.

Weiterhin zeigt das EPR-Spektrum von **16a** in gefrorener Lösung g-Werte nahe 2.00 sowie umfangreiche, gut aufgelöste Hyperfeinkopplungen mit dem Stickstoffatom ($g_x, g_y, g_z = 2.008, 2.008, 2.030$; $A_{\text{x}}^{\text{N}}, A_{\text{y}}^{\text{N}}, A_{\text{z}}^{\text{N}} = 24, 100, 24$ MHz). Die DFT-berechnete Spindichte beträgt am Stickstoffatom 49 % und am Kupferatom nur 13 % (die übrige Spindichte ist über die Tolyl- und die PtBu-Gruppen delokalisiert), was ebenfalls für die Beschreibung von **16a** als einem Komplex mit Aminylradikalliganden spricht.

Zum Ligandenradikalcharakter des Komplexes **16a** passt seine HAA-Reaktivität gegenüber Wasserstoffatomdonoren wie Thiophenol und Tributylzinn, die das Produkt **17** liefert. Bemerkenswerterweise entsteht aus **15b**, das am Aminylstickstoffatom Phenyl- anstelle der Tolylgruppen trägt, durch Oxidation mit Ferroceniumsalzen das Dimerisierungsprodukt **18**. Beide Reaktionen belegen die radikalische Reaktivität der Aminylradikalkomplexe **16** (Schema 9).

Ein weiteres Beispiel für einen Kupferkomplex mit nicht chelatisierendem Aminylradikalliganden (allerdings mit einer kovalenteren N-Cu-Bindung) haben Warren et al. 2010 beschrieben.^[23] So wurde durch Umsetzung der Cu^{II}-Vorstufe **19** mit Lithiumdiphenylazanid (LiNPh₂) der gewünschte „Aminylradikal“-Komplex **20** in 81 % Ausbeute erhalten (Schema 10). Alternativ kann **20** als Nebenprodukt der Re-



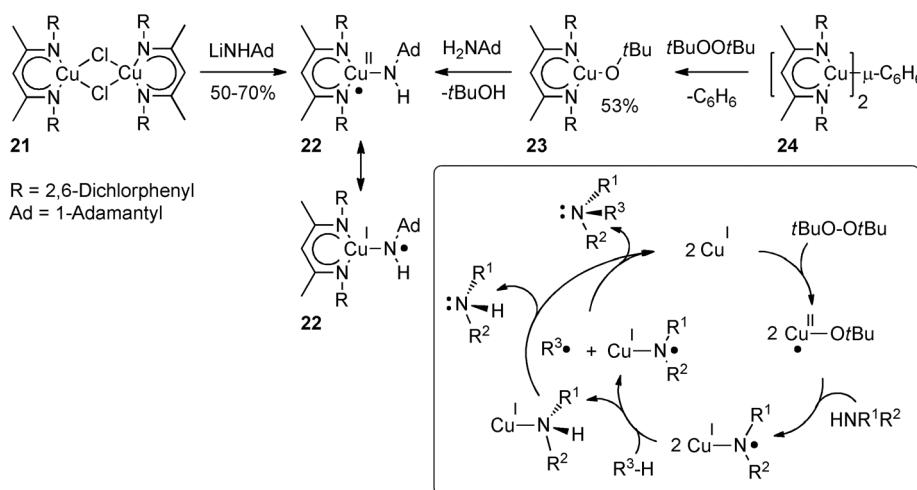
Schema 10. Bildung des Aminylradikalkomplexes **20** bei der Bindung von Diphenylamid an die Cu^{II}-Spezies **19**.^[23]

aktion von Diphenylnitrosamin (Ph₂NNO) mit dem Cu-Dimer $[(\text{Me}_2\text{NN})\text{Cu}]_2$ isoliert werden (allerdings ist die Ausbeute mit 31 % niedriger). Die röntgenkristallographische Analyse von **20** ergibt einen kürzeren Cu-N-Abstand (1.841 Å) als in **16a** (1.906 Å), und die Anisotropie des EPR-Spektrums (bei 30 K) von **20** ($g_1 = 2.146, g_2 = 2.043$ und $g_3 = 2.018; A^{\text{Cu}}_1 = 298$ MHz) ist sehr viel größer als bei **16a**. Das bei Raumtemperatur aufgenommene EPR-Spektrum zeigt eine relativ kleine Hyperfeinkopplung mit dem Aminylstickstoffatom ($A_{\text{iso}}^{\text{N}} = 14$ MHz) und eine große mit dem Cu-Atom ($A_{\text{iso}}^{\text{Cu}} = 103$ MHz). Auch die DFT-Analyse spricht für die stärkere Beteiligung eines Kupfer-d-Orbitals an dem SOMO, die zu ähnlichen Spindichten am Cu- (30 %) und am N-Atom (27 %) führt. Zudem ist das ungepaarte Elektron erheblich über die beiden Arylringe delokalisiert. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Cu-N-Bindung in **20** ziemlich kovalent ist (Abbildung 2c). Dennoch reagiert der Komplex **20** mit anderen Radikalen als Ligandenradikal, wie die Umsetzung mit NO zu Ph₂NNO zeigt. Derzeit ist aber noch unklar, ob der Angriff von NO zuerst am Cu- oder am N-Atom erfolgt.

Bei vielen oben beschriebenen Beispielen handelt es sich um „Aminylradikal“-Komplexe, deren Aminylgruppe konjugierte Substituenten trägt, die die Spindichte des ungepaarten Elektrons delokalisieren können. Dies führt normalerweise wie bei den meisten der obigen Beispiele zu erheblicher Delokalisierung der Spindichte über einen größeren Ligandenbereich.

Eine bemerkenswerte Ausnahme ist der von Grützmacher beschriebene Rh^I-Aminylradikalkomplex **4** (Schema 3):

Obwohl die Rh-N-Bindung stark kovalente Anteile besitzt, ist die Spindichte erheblich über das Metall und das Stickstoffatom des Liganden delokalisiert.^[13] Warren und Cundari berichteten über ein weiteres ungewöhnliches Beispiel, in dem die Aminylgruppe nichtkonjugierte Substituenten trägt.^[24] Die Umsetzung des zweikernigen Kupferkomplexes **21** mit dem Lithiumsalz von 1-Adamantylamin führte mit 50–70% Ausbeute zu dem Aminylradikalkomplex **22** (Schema 11). Das X-Band-EPR-Spektrum (51 K) von **22**



Schema 11. „Nitrentransfer“-Aktivität der „Aminylradikal“-Kupferspezies **22** bei der direkten katalytischen Aminierung von C-H-Bindungen mit Aminen.^[24]

zeigt einen anisotropen g -Tensor ($g_1 = 2.133$, $g_2 = 2.036$, $g_3 = 2.031$), und auch die Hyperfeintensoren sind stark anisotrop mit großer Cu- ($A^{\text{Cu}_1} = 365$ MHz) und beträchtlicher N_{Aminyl}-Hyperfeinaufspaltung ($A^{\text{N}_3} = 65$ MHz). Alle diese Daten sprechen für eine starke Kovalenz der Cu-N-Bindung (Abbildung 2 c), was durch DFT-Rechnungen bestätigt wird. Berechnungen der Spindichte ergaben 49% am Aminylstickstoff- und 30% am Kupferatom. Das ungepaarte Elektron besetzt ein π^* -Cu-N-MO (1e-reduzierter Fischer-Komplex mit starker Kovalenz; siehe Abbildung 2 und Schema 6). Interessanterweise reagiert die Aminyleinheit in **22** mit den C-H-Bindungen von Ethylbenzol oder Indan unter „Nitren“-Insertion zu PhCH(NHAd)Me bzw. (1-Indanyl)NHAd (87% bzw. 81% Ausbeute). Für diese Umwandlungen wurde ein Zweikern-Mechanismus vorgeschlagen, der die Bedeutung der radikalischen Resonanzstruktur $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\cdot-}\text{Cu}^{\text{I}}]$ in der Resonanzdarstellung $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\cdot-}\text{Cu}^{\text{II}}] \leftrightarrow [\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\cdot-}\text{Cu}^{\text{I}}]$ der nahezu kovalenten Cu-N- π -Wechselwirkung wiedergibt. Durch H-Atomabstraktion aus dem Substrat (C-H-Bindung) mit dem „Aminylradikal“ $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\cdot-}\text{Cu}^{\text{I}}]$ entstehen eine Cu^I-Aminospezies $[\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}^{\cdot-}\text{Cu}^{\text{I}}]$ und ein organisches Radikal $\text{R}^3\cdot$, das mit einem weiteren Äquivalent des „Aminylradikals“ $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\cdot-}\text{Cu}^{\text{I}}]$ zu einem Cu^I-Amin $[\text{R}^1\text{R}^2\text{NR}^3\text{Cu}^{\text{I}}]$ reagiert (siehe Schema 11). Die Aminprodukte dissoziieren leicht vom Cu^I-Zentrum.

Der Komplex **22** konnte auch direkt aus dem freien Amin und dem tBuO-Komplex **23** hergestellt werden (Schema 11). Dieser wurde durch Reaktion des Benzol-verbrückten zwei-

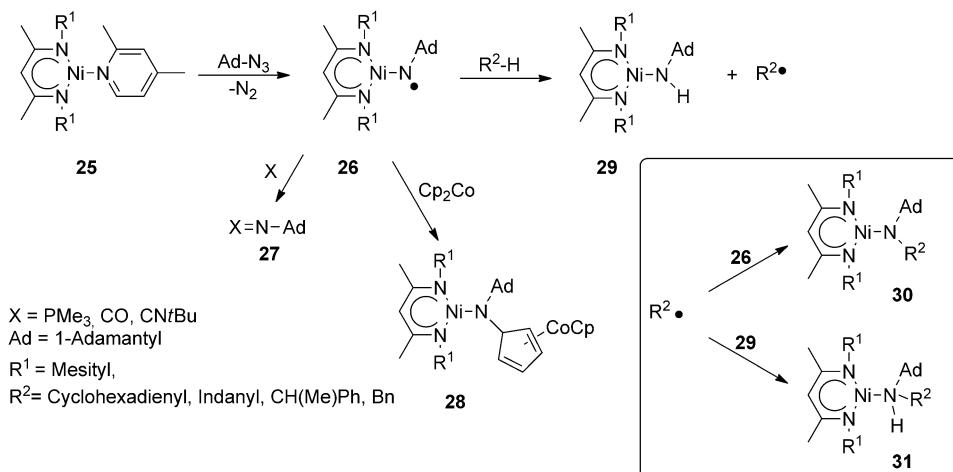
kernigen Kupfer(I)-Komplexes **24** mit *tert*-Butylperoxid erhalten und anschließend mit Adamantylamin zu **22** umgesetzt. Diese Methode ermöglicht die ungewöhnliche direkte katalytische Aminierung von C-H-Bindungen mit Aminen^[24,25] und verläuft insgesamt über die „Nitreninsertions“-Aktivität von **22**. In einer typischen Umsetzung wird das Amin (1 Äquiv.) mit *tert*-Butylperoxid (1.2 Äquiv.), dem C-H-Substrat (10 Äquiv.) und einer katalytischen Menge **24** (0.5 Mol-%) bei 90 °C erhitzt, wobei die zugehörigen Aminprodukte in hohen Ausbeuten erhalten werden (Schema 11). Nicht nur Substrate mit aktivierten C-H-Bindungen wie Indan und Ethylbenzol, sondern auch das nicht aktivierte Cyclohexan liefern hohe Ausbeuten der entsprechenden Amine. Aliphatische Amine wie AdNH₂, c-Hex-NH₂, PhCH₂CH₂NH₂ und Morphin ergaben die C-H-Aminierungsprodukte in allen Fällen mit guten Ausbeuten. Die Reaktion lässt sich auch auf aromatische Amine anwenden,^[25] aber die Bildung von Diazen verringert vor allem bei elektronenreichen Anilinen die Ausbeute. Optimale Ausbeuten werden demnach erzielt, wenn eine Dimerisierung durch die Verwendung von Anilinen mit elektronenziehenden Gruppen (EWG)

an den aromatischen Ringen und geringer Katalysatormengen vermieden wird. Bemerkenswert ist, dass sekundäre Amine ebenfalls eingesetzt werden können, da die Reaktion über den Aminylkomplex $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^{\cdot-}\text{Cu}^{\text{I}}]$ **22** ohne Bildung der Nitrenvorstufe verläuft.

3. Nitrenradikalkomplexe

Als Zwischenstufen bei Übergangsmetall-katalysierten Nitrentransferreaktionen werden im Allgemeinen Imido-Komplexe vermutet. Allerdings wurde erst kürzlich erkannt (und nachgewiesen), dass einige dieser Intermediate am Imido(Nitren)-Stickstoffatom beträchtlichen Radikalcharakter haben können, der ihre Reaktivität zumindest teilweise erklärt.

Warren et al. gehörten zu den ersten, die das potenzielle redoxaktive Verhalten der Nitren/Imidoliganden in einem Nickelkomplex erkannten.^[26] Durch Umsetzung des 2,4-Lutidinnickelkomplexes **25** mit 1-Adamantylazid (AdN₃) wurde der Nickelimidokomplex **26** in 52% Ausbeute erhalten (Schema 12). Die röntgenkristallographische Analyse von **26** ergibt eine leicht gebogene Struktur mit einem Ni-N-C(Ad)-Winkel von 164.5°. Das EPR-Spektrum von **26** in gefrorener Lösung (77 K) zeigt ein rhombisches Muster ($g_1 = 2.161$, $g_2 = 2.038$, $g_3 = 1.937$), wobei das mittlere Signal (g_2) wegen der Stickstoff-Hyperfeinkopplung in ein Triplet (1:1:1, $A = 63$ MHz) aufgespalten ist, was auf eine erhebliche Beteiligung

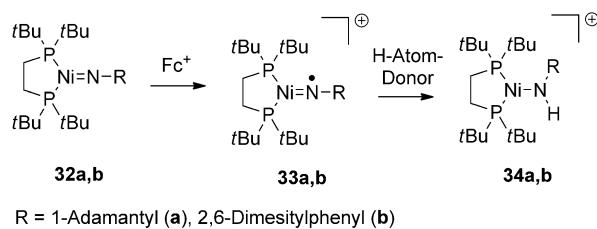


Schema 12. Radikalische Reaktivität des „Nitrenradikal“-Komplexes 26.^[26]

des Nitren/Imido-Stickstoffatoms [$I(^{15}\text{N})=1$] an der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons schließen lässt. Die ziemlich große g -Anisotropie bei tiefen Temperaturen spricht hingegen für einen beträchtlichen Metallbeitrag zum SOMO. Die DFT-Populationsanalyse ist in Einklang mit dem EPR-Spektrum und ergibt ungefähr 57% Spindichte am „Nitren“-Stickstoffatom. Den gleichen Rechnungen zufolge besetzt das ungepaarte Elektron in **26** ein antibindendes π^* -Orbital, sodass **26** als 1e-reduzierter Fischer-Nitrenkomplex klassifiziert werden kann (Abbildung 2a), wenn auch mit hohem kovalenten Anteil der M-N- π -Bindung. Die „Nitren“-Gruppe von **26** kann auf CO, PMe₃ und CNtBu unter Bildung der entsprechenden organischen Produkte AdN=X (**27**) (X = Lewis-basische Verbindung) übertragen werden.^[26] Mit dem Einelektronenreduktionsmittel Cobaltocen reagierte **26** zu dem unerwarteten Produkt [Me₂NN]Ni-N(Ad)-Cp-CoCp **28**, was ebenfalls für den Radikalcharakter von **26** spricht. Dieser wird auch deutlich in der HAA-Reaktivität von **26** gegenüber 1,4-Cyclohexadien, die zur Bildung des Amidokomplexes [Me₂NN]Ni-NHAd **29** und Benzol führt.^[26] Mit weiteren, benzylischen C-H-Substraten wurde die HAA-Reaktivität in stöchiometrischen Umsetzungen untersucht. So wurde die Abfangreaktion des erzeugten Alkyradikals $\text{R}^2\bullet$ über einen Rebound-Mechanismus anhand der Bildung des Aminokomplexes **31** nachgewiesen. Die Affinität von **26** zu dem Radikal $\text{R}^2\bullet$ ist allerdings ähnlich und führt zur Bildung des Amidokomplexes **30** (Schema 12).^[27] Anzumerken ist, dass C-H-Funktionalisierungen mit **26** anders als mit **22** und seiner mutmaßlichen Vorstufe $\{(\text{Cl}_2\text{NN})\text{Cu}\}_2(\mu\text{-NAd})$ nicht selektiv verlaufen. Die verglichen mit $\{(\text{Cl}_2\text{NN})\text{Cu}\}_2(\mu\text{-NAd})$ etwas höhere Selektivität von $\text{R}^2\bullet$ für **26** korreliert wahrscheinlich mit dem Imidylcharakter von **26**.

Eine weitere interessante Gruppe von Nickelverbindungen, die Nitrentransferreaktionen eingehen, sind die von Hillhouse et al. beschriebenen Komplexe (dtbpe)Ni=N(R) [dtbpe = 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)ethan].^[28] Die Ni^{II}-Imide **32** mit geschlossener Schale werden durch chemische 1e-Oxidation in 1,2-Difluorbenzol (DFB) in ihren kationischen Analoga **33a** überführt (Schema 13).^[29] Die außergewöhnliche Fähigkeit von **33a** zur H-Atomabstraktion liefert

sogar in Gegenwart etherischer Lösungsmittel den Ni^{II}-Amidkomplex **34a**. SQUID-Daten für die Verbindung **33a** deuteten auf einen gemischten Spinzustand, und für die Dublett- und Quartettspinzustände von **33a** wurde die Beteiligung an einem temperaturabhängigen Spin-Crossover-Gleichgewicht (LS:HS = 1:4 bei Raumtemperatur) nachgewiesen. Der Komplex **33b** mit einem sterisch anspruchsvolleren Substituenten an der Imidogruppe ist stabiler und zeigt über einen breiten Temperaturbereich kein Spin-

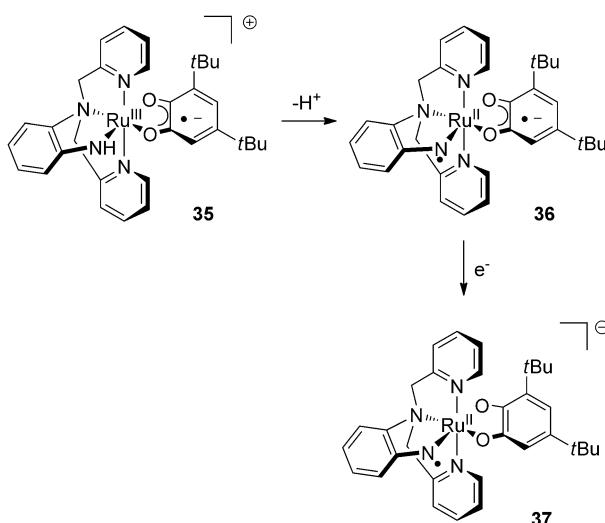


Schema 13. Synthese der (dtbpe)Ni=Nitren-Radikalkomplexe **33a** b und ihre HAA-Reaktivität.^[28,29]

Crossover. Die geometrischen Unterschiede zwischen den Komplexen **33a** und **33b** (der Winkel Ni-N-R beträgt 164.2° für **33a** und 178.4° für **33b**) weisen darauf hin, dass der aromatische Ring in **33b** zur Delokalisierung der Elektronendichte an der Imidogruppe beiträgt und dadurch den Ni-N-R-Winkel vergrößert, was die Orbitalüberlappung verstärkt. Anhand der beschriebenen EPR-Daten von **33a** (breite isotrope Linie um $g \approx 2.0$) und **33b** (überlappende Muster mit Signalen bei $g \approx 4$ und $g \approx 2.0$) konnte nicht zwischen metall- und ligandenzentriertem Radikal unterschieden werden, da Hyperfeinkopplungen nicht aufgelöst waren und metallzentrierte Ni^{III}-Radikale g -Werte im Bereich 2.15–2.20 haben. DFT-Rechnungen an vereinfachten Modellen ergaben jedoch, dass die Spindichte über das Stickstoff- und das Nickelatom delokalisiert ist, wobei in beiden alkyl- und arylsubstituierten Verbindungen mehr als 50% der Spindichte am Stickstoffatom lokalisiert sind (69% für das Alkyl- und 53% für das Arylnitrenradikal). Daher führen die Autoren die Reaktivitätsunterschiede von **33a** und **33b** auf die Radikaleigenschaften des Stickstoffatoms zurück. Das Modell lässt außerdem darauf schließen, dass die Barriere für die Rotation um die Ni=N-R-Bindung für den Arylimidokomplex ca. 3 kcal mol⁻¹ größer ist als für die entsprechende Alkylderivat, was für eine Spindelokalisierung über den Arylring im Komplex **33b** spricht. Diesen DFT-Modellen zufolge ist das SOMO am $\pi^*(d_{xz}-p_z)$ -Orbital lokalisiert und hat im alkylsubstituierten Komplex überwiegend Stickstoffcharakter, was auf einen 1e-reduzierten Imidokomplex (Fischer-Ni-

trenradikal, Abbildung 2 a) hinweist. Dagegen ist die Ni=NR- π -Bindung in der arylsubstituierten Verbindung mehr kovalent. Zur vollständigen Aufklärung der Elektronenstruktur dieser Verbindungen sind weitere Untersuchungen notwendig.

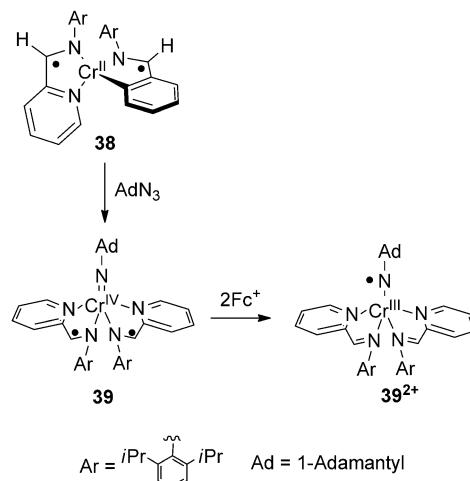
Tanaka et al. synthetisierten den Ru-Semichinon-Anilidokomplex **35** (Schema 14), aus dem nach Deprotonierung



Schema 14. Die „Nitrenradikal“-Rutheniumkomplexe **36** und **37**.^[30]

mit *t*BuOK die Nitrendiradikalspezies **36** erhalten wurde.^[30] EPR-Spektren von Diradikalen sind im Allgemeinen wenig aufschlussreich, was den Aufenthaltsort der ungepaarten Elektronen (und damit das redoxaktive Verhalten der Liganden) betrifft. Allerdings kann die Tatsache, dass **36** nicht EPR-stumm ist (zwei Hauptübergänge mit *g*-Werten von ca. 2 und 4), als indirekter Beweis für ein Überwiegen der Resonanzstruktur [$R\cdot N^- Ru^{II}$] gegenüber [$RN = Ru^{III}$] angesehen werden, weil Ru^{III}-Semichinon(SQ)-Spezies starke antiferromagnetische Ru^{III}-SQ-Kopplungen haben sollten und normalerweise EPR-stumm sind. Dementsprechend ergeben DFT-Rechnungen etwa 43 % Spindichte am Nitrenstickstoffatom. Interessanterweise lässt sich die Verbindung **36** elektrochemisch weiter zu dem anionischen Derivat **37** reduzieren, das mit 64 % Spindichte am „Nitren“-Stickstoffatom und 31 % am Rutheniumatom (DFT-Rechnungen) ebenfalls ein ligandenzentriertes Radikal zu sein scheint. Das EPR-Spektrum von **37** zeigt einen rhombischen *g*-Tensor ($g_1 = 2.175$, $g_2 = 2.105$, $g_3 = 1.950$), wobei g_3 wegen der beträchtlichen Hyperfeinkopplung mit dem Stickstoffatom ($A^N = 224$ MHz) in ein Triplet aufgespalten ist. Auch hier verdeutlicht eine ziemlich große *g*-Anisotropie den deutlichen Metallcharakter des SOMO.

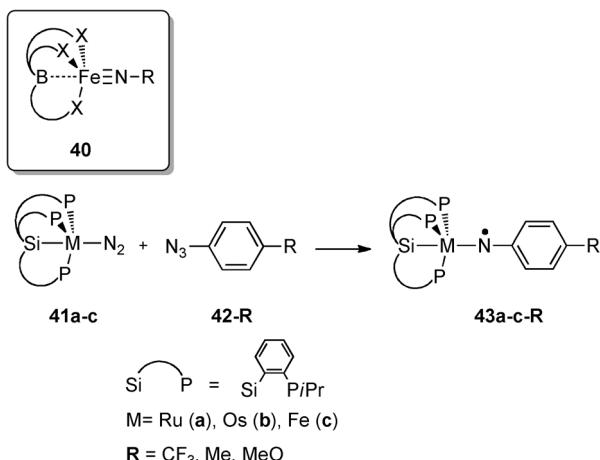
Wieghardt und Lu et al. haben ein offenschaliges System mit mehreren ligandenzentrierten ungepaarten Elektronen beschrieben (Schema 15).^[31] Der diradikalische Chromkomplex **38** mit zwei 1e-reduzierten α -Iminopyridinliganden wurde mit 1-Adamantylazid zu dem neutralen diamagnetischen Imidokomplex **39** umgesetzt, der mit zwei Äquivalenten Ferroceniumsalz zu **39²⁺** ($S=1$) oxidiert werden kann. Diese



Schema 15. Wechsel der „Redoxaktivität“ von der α -Iminopyridin- zur Imidogruppe bei Oxidation.^[31]

Verbindung enthält zwei nicht reduzierte α -Iminopyridinliganden und einen 1e-oxidierten, antiferromagnetisch an die drei ungepaarten Elektronen von Cr^{III} gekoppelten „Imido“-Liganden. Die röntgenkristallographische Analyse von **39²⁺** ergibt eine verzerrte trigonal-bipyramidal Anordnung um das Cr-Atom und höhere Linearität für das Teilstück Cr-N-C(Ad) als in **39** [Winkel Cr-N-C(Ad) = 163.6° (**39**), 176.6° (**39²⁺**)]. Da in diesem Fall EPR-spektroskopisch keine Unterscheidung zwischen metall- und ligandenzentrierten Radikalen möglich war, waren die Autoren auf die Cr-K-Kanten-XAS angewiesen, die auf den Oxidationszustand + IV für Chrom deutete (Schema 15). DFT-Rechnungen ergaben 89 % Spindichte am „Imido“-Stickstoffatom und sprachen damit ebenfalls für die redoxaktiven Eigenschaften des Nitrenliganden. Obwohl die berechneten Spindichten am „Imido“-Stickstoffatom in neutralem **39** (78 %, $S=0$) und monokationischem **39⁺** (72 %, $S=1/2$) beträchtlich sind, geht aus der Cr-K-Kanten-XAS überraschenderweise hervor, dass Chrom in diesen Komplexen den Oxidationszustand + IV hat (auf der Basis der Vorkanten- und Kantsprungenergien), was auf ein „klassisches“ Imido-AdN²⁻-Fragment in **39** und **39⁺** weist. Den von den Autoren vorgelegten qualitativen MO-Diagrammen zufolge scheint das $\pi^*(M-NAd)$ -MO unbesetzt zu sein, was tatsächlich für einen 1e-oxidierten Imidoradikalliganden (1e-oxidierter Schrock-Typ) spricht (Abbildung 2 b). Für eine endgültige Zuordnung könnte jedoch eine genauere quantitative Analyse der MOs notwendig sein.

Mehrfachbindungen zwischen dem Metallzentrum und einem Imidoliganden lassen sich in der pseudotetraedrischen Umgebung der von Tris(phosphan)^[32] oder N-heterocyclischen Carben (NHC)^[33] abgeleiteten Borane **40** verwirklichen (Schema 16). Beim Austausch des Boratoms in **40** durch Silicium ändert sich die Konfiguration zu trigonal-bipyramidal oder quadratisch-pyramidal, wodurch die M-N-Bindungsordnung abnimmt und in einigen Fällen Nitrenradikalkomplexe entstehen. Auf diese Weise stellten Peters et al. eine Reihe von Komplexen der Gruppe-VIII-Elemente mit Nitrenradikalliganden her. So wurden durch Umsetzung der Ru- oder Os-Komplexe **41a,b** mit *para*-Trifluormethylphe-

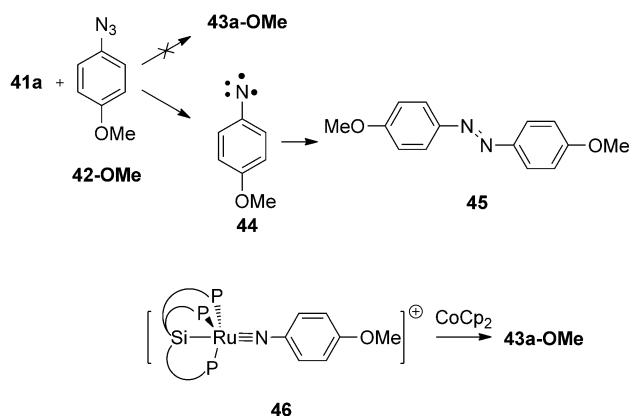


Schema 16. Von Peters et al. beschriebene „delokalisierte Nitrenradikal-liganden“.^[34–36]

nylazid **42-CF₃** (Schema 16, R = CF₃) die Nitrenradikalkomplexe **43a-CF₃** und **43b-CF₃** ((46 % bzw. 41 % Ausbeute) erhalten.^[34] Die bei Raumtemperatur aufgenommenen EPR-Spektren (Tieftemperaturspektren wurden ebenfalls aufgezeichnet) zeigten scharfe Muster mit g_{iso}-Werten nahe 2.0 und großen Hyperfeinkonstanten mit Stickstoff (g_{iso} = 2.020, A^N_{iso} = 98, A^P_{iso} = 64, A^{Ru}_{iso} = 48 MHz für **43a-CF₃**; g_{iso} = 2.013, A^N_{iso} = 93, A^P_{iso} = 58, A^{Os}_{iso} = 155 MHz für **43b-CF₃**). Die weitere Charakterisierung der Verbindungen **43a-CF₃** und **43b-CF₃** durch Röntgenstrukturanalyse ergab stark verzerrte trigonal-bipyramidal Anordnungen um die Metallatome [d.h. τ(**43a-CF₃**) = 0.54] und fast lineare M-N-C-Bindungen (ca. 170°). Der Populationsanalyse (DFT) zufolge sind etwa 25 % der Spindichte an den Stickstoffatomen von **43a,b-CF₃** lokalisiert, wobei die Gesamtspindichte am Liganden 54 % beträgt. Demzufolge ist das Radikal merklich über das Metall und die NAr-Einheit delokalisiert. Anzumerken ist, dass die Komplexe **43a,b** am Nitrensubstituenten auch etwas negative Spindichte haben, die die Gesamtspindichte am Liganden sogar verringert.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die Art der organischen Gruppe am Azid **42-R** erhebliche Auswirkungen auf den Verlauf der Reaktion mit **41a** hat.^[35] So liefert die Umsetzung von **41a** mit *para*-Methoxyphenylazid **42-OMe** (statt **42-CF₃**) *para*-(Methoxy)azobenzol **45** und nur eine geringe Menge des Komplexes **43a-OMe** (Schema 17). Bemerkenswerterweise verläuft die Bildung des Azoarens **45** nicht über den Komplex **43a-OMe**, sondern über das freie Triplett-Arylnitren **44**, das entweder dimerisiert oder mit einem weiteren Molekül Arylazid **42-OMe** zum Azoaren reagiert. Der Nitrenkomplex **43a-OMe** ist jedoch in 52 % Ausbeute durch Reduktion des kationischen Komplexes **46** mit Cobaltocen zugänglich (Schema 17). Wie **43a-CF₃** kann auch **43a-OMe** als ein Komplex mit Nitrenradikalligand bezeichnet werden. Das EPR-Spektrum (Raumtemperatur) von **43a-OMe** zeigt ein Dreiliniemuster mit großen Stickstoff-Hyperfeinkopplungen (g_{iso} = 2.002, A^N_{iso} = 119 MHz, A^{Ru}_{iso} = 38 MHz, A^P_{iso} = 48 MHz).

Der analoge Fe-Komplex **43c-Me** ist ziemlich instabil und kann nur durch Photolyse des entsprechenden Azidkomple-

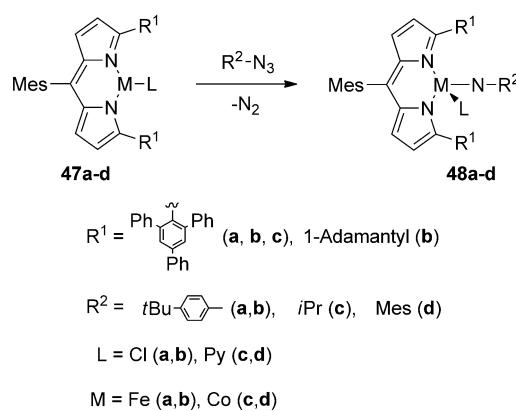


Schema 17. Azoarenbildung über das freie Triplettnitren **44** und nicht über das Nitrenradikal **43**.^[35]

zes bei 77 K in gefrorenem 2-(Methyl)tetrahydrofuran gelöst hergestellt werden.^[36] Das EPR-Spektrum (77 K) von **43c-Me** zeigt einen leicht anisotropen g-Wert (g_x, g_y, g_z = 1.990, 2.032, 2.098), der aber nahe an 2.0 liegt und damit auf eine starke Beteiligung des Liganden am SOMO weist. DFT-Rechnungen an einem vereinfachten Modell (Low-Spin, Grundzustand) ergaben etwa 16 % Spindichte am Stickstoffatom und auch hier eine starke Delokalisierung in die benachbarte Arylgruppe. Ähnlich wie bei den Komplexen **43a,b-CF₃** wurde etwas negative Spindichte am Liganden gefunden, wahrscheinlich bedingt durch eine Spinpolarisierung als Folge der antiferromagnetischen Kopplung der fünf ungepaarten Elektronen (insgesamt S = 1/2, 3 α- und 2 β-Elektronen). Dadurch verringert sich die Gesamtspindichte an der „Nitren“-Einheit. Auch DFT-Rechnungen sprachen für einen nahen intermediären Quartettspinzustand (S = 3/2), der nur ca. 2.8 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als das Dublett (S = 1/2). Die Gesamtspindichte am Stickstoffatom der Quartett(S=3/2)-Spezies beträgt 82 %. Da das ungepaarte Elektron der energieärmeren Dublettspezies (S = 1/2) das antibindende π*-Orbital besetzt, klassifizieren wir diese Verbindung als 1-e-reduzierten Fischer-Nitrenkomplex (Abbildung 2a).

Die Eisenverbindung **43c-Me** ist für weitere direkte Untersuchungen ihrer Reaktivität zu instabil. Sehr wahrscheinlich tritt sie aber als wichtige Zwischenstufe in einer Reihe von Reaktionen der Verbindung **41c** mit den Aziden **42** auf. Die vermutete Zwischenverbindung **43c-Me** kann mit 9,10-Dihydroanthracen unter H-Atomabstraktion zu Anthracen und Fe(NHTol)(SiP*i*Pr)₃ reagieren. Der Nitrentransfer auf *tert*-Butylisocyanid (*t*BuNC), bei dem das entsprechende Carbodiimid (*t*BuN=C=NTOl), das Azoaren (TolN=NTOl) und der Isonitrilkomplex Fe(SiP*i*Pr)₃(CN*t*Bu) entstehen, verläuft vermutlich über das gleiche Nitrenradikal als Zwischenstufe. In Abwesenheit anderer Reagentien reagiert **41c** mit Tolylazid (**42-Me**) zu *para*-Methylazobenzol (TolN=NTOl); auch für diese Umsetzung wurde **43c-Me** als Intermediat vorgeschlagen.

Betley et al. haben vor kurzem mit **48** einen weiteren interessanten Fe-Nitrenkomplex beschrieben (Schema 18), der stabiler ist als **43c** und röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte.^[37] Die gegenüber den zuvor beschrie-



Schema 18. Durch eine „Porphyrinhälfte“ stabilisierte Eisen- und Cobalt-Nitrenradikalkomplexe.^[37,38]

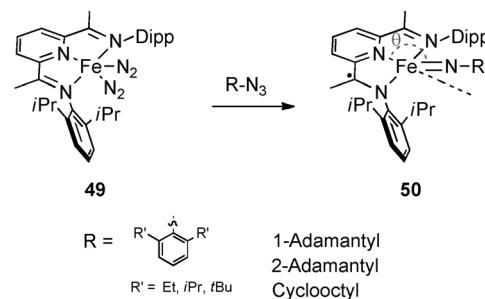
benen Eisen-Imidokomplexen (1.66–1.73 Å) etwas längere Fe-N-Bindung (1.768 Å) im Komplex **48a** spricht für eine niedrigere Fe-N-Bindungsordnung. Der Mößbauer-Spektroskopie zufolge hat **48a** eine Fe^{III}-d⁵-Konfiguration, was wahrscheinlich dem Übergang eines Einzelelektrons vom Metall zum Liganden entspricht. DFT-Rechnungen lassen auf eine beträchtliche positive sowie auf negative Spindichte am „Imido“-Stickstoffatom schließen. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde **48a** als eine Verbindung mit sechs ungepaarten Elektronen identifiziert. Ein an der „Imido“-Einheit lokalisiertes Elektron ($S_N = -1/2$) ist antiferromagnetisch mit einem der anderen fünf ungepaarten Elektronen am Eisenatom ($S_{Fe} = +5/2$) gekoppelt, sodass insgesamt eine Quintett- ($S_{total} = 2$)-Spinmultiplizität resultiert. Das ungepaarte „Imido“-Elektron besetzt ein überwiegend π -bindendes Orbital zwischen dem Metall und dem „Imido“-Stickstoffatom, wodurch dieses System als 1e-oxidierter Schrock-Imidoligand klassifiziert werden kann (Abbildung 2b). Allerdings ist das Bild wegen erheblicher Delokalisierung der Spindichte in den benachbarten Arylring etwas verzerrt.

Auch die Reaktivität von **48a,b** spricht für seine Nitrenradikaleigenschaften. Die Nitreneinheit von **48a,b** kann auf organische Substrate übertragen werden, wie die Insertion in die benzylischen C-H-Bindungen von Toluol [unter Bildung von PhCH₂-NH(*p*-C₆H₄tBu)] und die Aziridinierung von Styrol [unter Bildung von Ph[CHCH₂]N(*p*-C₆H₄tBu)] zeigen. Die katalytische Aktivität von **47** wurde anhand der Aminierung von Toluol mit Adamantylazid als Nitrenquelle kurz untersucht. Die besten Ergebnisse wurden mit dem 1-Adamantyl-derivat **47b** erhalten, das (Benzyl)(adamantyl)amin (PhCH₂-NHAd) bei Raumtemperatur mit 95 % Ausbeute lieferte (TON = 6.7). Mit **47b** sind auch katalytische Aziridinierungen durchführbar, beispielsweise von Styrol (85 % Ausbeute; reines Styrol, RT, 20 Äquiv. AdN₃, TON = 17).

Da der Schwachfeld-Dipyrrinligand die schwache Koordinierung in **47a,b** stabilisieren kann, untersuchten Betley et al. auch die Cobalt-Analoga **47c,d** und zugehörigen Imidoverbindungen **48c,d**.^[38] Obwohl die meisten Co-Komplexe Low-Spin-Grundzustände aufweisen, hat die Verbindung **48c** einen partiell besetzten (35 % bei Raumtemperatur) High-Spin-Zustand ($S = 2$) und zeigt Spin-Crossover vom Singulett-

in den Quintettzustand. Im aromatischen Analogon **48d** ist der Spin dagegen intermedien ($S = 1$). Dies wird auf die Konjugation des Stickstoff-p-Orbitals mit dem coplanaren aromatischen Ring in **48d** zurückgeführt, durch die sich das Orbitalenergiediagramm der Verbindung ändert. Mit Phosphanen reagiert der Komplex **48c** unter Übertragung der Imido/Nitrengruppe, dagegen werden die C-H-Bindungen von 1,4-Cyclohexadien oder Dihydroanthracen nicht aktiviert. Der Komplex **48d** kann jedoch die C-H-Bindung der *ortho*-Methylgruppe des Mesitylsubstituenten am Imidoliganden intramolekular aktivieren. Auf der Basis der bisher verfügbaren Daten interpretierten die Autoren die Verbindungen **48c,d** als metallzentrierten Radikalkomplexe. Demnach könnte die Abnahme der HAA-Reaktivität von **48** beim Austausch von Eisen gegen Cobalt ein Hinweis auf die Bedeutung von ligandenzentrierten Radikalkomplexen für diese Art von Reaktionen sein.

Chirik et al. berichteten über eine Reihe von Fe(Nitren)-Verbindungen **50**, die den redoxaktiven Pyridin-2,6-diimin(PDI)-Liganden tragen (Schema 19). Diese Komplexe



Schema 19. Durch den redoxaktiven PDI-Liganden stabilisierte Eisen-„Imido“-Komplexe.^[39,40]

wurden durch Umsetzung des Bis(distickstoff)-Komplexes **49** mit dem entsprechenden Azid hergestellt, wobei der Substituent am Nitren-Stickstoffatom erhebliche Auswirkungen auf die Eigenschaften der resultierenden Verbindung hat. So ist in den Komplexen **50-Ar** mit R = Ar (Schema 19) die Fe-N_{Nitren}-Bindung relativ lang (1.705–1.717 Å) und die Struktur N_{Py}-Fe-N_{Nitren} nichtlinear ($\theta = 139\text{--}155^\circ$, Schema 19).^[39] Röntgen- und Mößbauer-spektroskopischen sowie SQUID-magnetischen Untersuchungen zufolge haben diese Verbindungen Triplett ($S = 1$)-Spinmultiplizität und lassen sich daher am besten beschreiben als Fe^{III}-Systeme mit intermedien Spinzustand ($S_{Fe} = +3/2$) und antiferromagnetisch gekoppelt an einen monoanionischen PDI-Radikalliganden ($S_{PDI} = -1/2$). Dementsprechend verhält sich die NAr-Einheit dieser Komplexe wie ein „klassisches“ [NAr]²⁻-Imidofragment (**I**, Abbildung 5) mit ziemlich kovalenter Fe-N_{Nitren}-Bindung und einer 2-Zentren-3e-Bindung.

Ein ganz anderes Bild bietet sich, wenn das „Nitren“-Stickstoffatom einen Alkylsubstituenten trägt.^[40] So haben die Verbindungen **50-Alk** mit R = 1-Adamantyl, Cyclooctyl oder 2-Adamantyl relativ kurze Fe-N_{Nitren}-Bindungen von 1.65–1.66 Å, und ihre N_{Py}-Fe-N_{Nitren}-Winkel sind stärker linear ($\theta = 168\text{--}175^\circ$) als bei den Derivaten mit R = Ar. Bei diesen

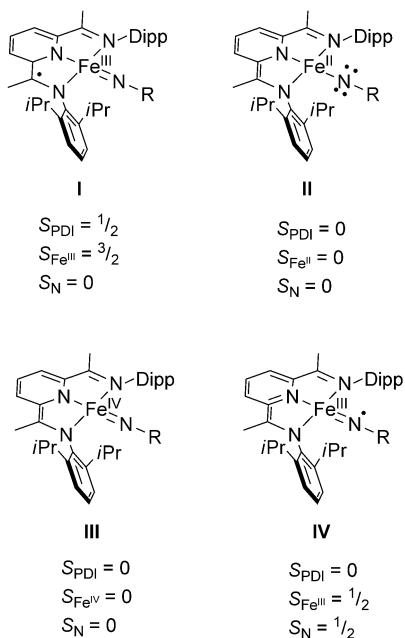


Abbildung 5. Mögliche Elektronenkonfigurationen der Verbindung **50**.^[40]

Systemen tritt Spin-Crossover auf. SQUID-magnetischen Messungen zufolge ist der Komplex **50-1Ad** anders als **50-Ar** bei Raumtemperatur (fast) diamagnetisch ($S=0$), bei höheren Temperaturen findet jedoch ein Spin-Crossover zu einem Triplettsystem ($S=1$) statt (zwischen 50 und 200 K ca. 8% $S=1$ -Spinzustand mit steigenden $S=1/S=0$ -Verhältnissen bei höheren Temperaturen). In allen Fällen wurden unvollständige Übergänge in den Tripletzustand bei den untersuchten Temperaturen nachgewiesen. Ein ähnliches Verhalten zeigt das 2-Adamantylderivat **50-2Ad** mit einem $S=1$ -Grundzustand bei Raumtemperatur und Spin-Crossover zu $S=0$ bei niedrigeren Temperaturen.

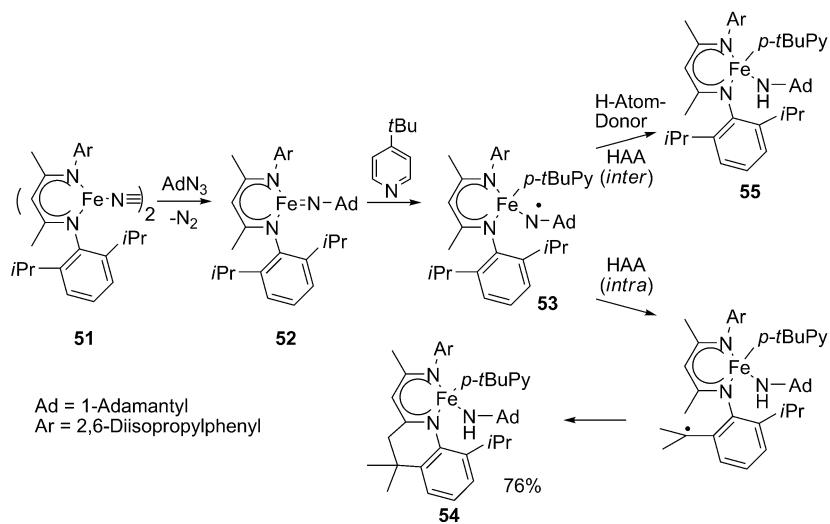
Die Elektronenstrukturen der Verbindungen **50-Alk** sind nicht einfach zu klären und zu verstehen. Sowohl das Eisenatom als auch der redoxaktive PDI-Ligand können mehrere Redoxzustände annehmen, und DFT-Rechnungen geben die relativen Energien offensichtlicher Spin-Crossover-Systeme nicht immer zuverlässig wieder (wobei das allgemein verwendete B3LYP-Funktional häufig eine künstliche Präferenz für die höheren Spinzustände ergibt).^[41] Auf der Basis der bisherigen experimentellen Ergebnisse lässt sich **50-1Ad** ($S=0$) interpretieren als Low-Spin- Fe^{II} - oder Fe^{IV} -Komplex (**II** oder **III**, Abbildung 5) oder als Fe^{III} -Komplex **IV** (Abbildung 5) mit einem antiferromagnetisch an einen Nitrenradikalliganden ($S_{\text{N}}=-\frac{1}{2}$) gekoppelten Low-Spin- Fe^{III} ($S_{\text{Fe}}=+\frac{1}{2}$)-System (Abbildung 5). Eine Fe^{III} -Spezies mit intermediärem Spinzustand ($S_{\text{Fe}}=+\frac{3}{2}$) konnte aufgrund der Mößbauer-spek-

troskopischen Daten ausgeschlossen werden.

Die Elektronenstruktur von **50-2Ad** ist vielleicht noch weniger klar und anders als die von **50-Ar** und **50-1Ad**. Sie hat zwar den gleichen Gesamtspin ($S=1$) wie **50-Ar**, doch wegen der spektroskopischen und geometrischen Unterschiede zwischen diesen beiden Verbindungen konnten die Autoren die Elektronenstruktur von **50-2Ad** nicht als **I** einordnen (Abbildung 5). Die drei möglichen Elektronenstrukturen von **50-2Ad** sind: 1) Fe^{II} -Spezies (oder Fe^{IV}) mit intermediärem Spin ($S_{\text{Fe}}=1$) und PDI- ($S_{\text{PDI}}=0$) und Nitrenliganden ($S_{\text{N}}=0$) mit geschlossener Schale; 2) ein diamagnetisches PDI-Fragment ($S_{\text{PDI}}=0$) und ein antiferromagnetisch an eine Nitrenradikaleinheit ($S_{\text{N}}=-\frac{1}{2}$) gekoppeltes Fe^{III} -Zentrum ($S_{\text{Fe}}=+\frac{3}{2}$); 3) ein Low-Spin- Fe^{III} -Zentrum ($S_{\text{Fe}}=+\frac{1}{2}$), ferromagnetisch gekoppelt mit einer Nitrenradikaleinheit ($S_{\text{N}}=+\frac{1}{2}$) wie die Elektronenstruktur **IV**, würde ebenfalls zu den experimentell erhaltenen Daten passen.

Die $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Nitren}}$ -Bindungen müssen einen beträchtlichen kovalenten Anteil aufweisen (näher an Abbildung 2c). Die Unterschiede zwischen den aryl- und den alkylsubstituierten Nitrenverbindungen **50** beruhen höchstwahrscheinlich auf sterischen Faktoren, denn der N-Ar-Substituent ragt wegen seines sterischen Anspruchs aus der Fe-PDI-Ebene heraus, sodass die $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Nitren}}$ -Elektronenüberlappung abnimmt und zu einem höheren Spinzustand an Fe führt. Ein N-Alk-Substituent befindet sich dagegen mehr in der Fe-PDI-Ebene und führt zu stärkerer Orbitalüberlappung zwischen Fe und N_{Nitren} , sodass die Kovalenz der Fe-N-Bindung und die Nitrenfeldstärke weiter zunehmen und eine Low-Spin-Eisenkonfiguration resultiert.

Holland et al. haben einen durch einen β -Diketiminat-(nacnac)-Liganden stabilisierten Eisenimidokomplex beschrieben.^[42] Dieser Ligand ist anders als der PDI-Ligand gegenüber Redoxreaktionen ziemlich inert. Durch Umsetzung des Distickstoffkomplexes **51** mit 1-Adamantylazid wurde der Nitrenkomplex **52** hergestellt (Schema 20) und anschließend durch Röntgen-, EPR-, Fe-K-Kanten-XAS-, EXAFS- und Mößbauer-Spektroskopie sowie unterstützende

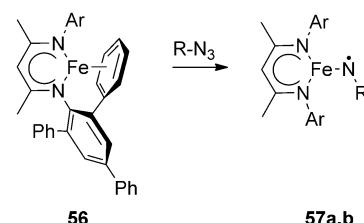


Schema 20. Herstellung und HAA-Reaktivität des Eisen-„Nitrenradikals“ **53**.^[42]

DFT-Rechnungen eingehend charakterisiert. Den DFT-Daten zufolge sind etwa 23 % der Spindichte von **52** ($S=3/2$) am „Nitren“-Stickstoffatom lokalisiert. Durch Zugabe mehrerer Äquivalente *p*-(*tert*-Butyl)pyridin entsteht die Spezies **53**, wobei sich die Spinmultiplizität vom Quartett zum Sextett ändert und die Spindichte am „Nitren“-Stickstoffatom in **53** auf 82 % steigt. Bemerkenswerterweise ist die Koordinierung eines Pyridinliganden an **52** entscheidend für die weitere Reaktivität, wonach **53** intra- oder intermolekulare HAA-Reaktionen (mit 1,4-Cyclohexadienderivaten) unter Bildung von **54** bzw. **55** eingehen kann (Schema 20). Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse und rechnerischen Studien wird die Aufgabe, die das koordinierte Pyridin bei der Förderung der HAA-Aktivität von **53** übernimmt, zum einen mit der Schwächung der Fe=NAd-Bindung in **53** und zum anderen mit der Stabilisierung der HAA-Produkte **54** und **55** durch Koordinierung des Pyridinliganden (thermodynamisch gesteuerte Reaktion) erklärt. Die Quartett- ($S=3/2$) und Sexettelektronenstrukturen ($S=5/2$) von **52** und **53** werden auf die ferromagnetische Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen von Metall und Ligand zurückgeführt.

Eine Strategie, die unerwünschte intramolekulare Reaktivität zu umgehen, bestand darin, schwache C-H-Bindungen in der Nähe der Imidoeinheit von **52** zu vermeiden. So wurde aus der Fe^I-Vorstufe **56** der Komplex **57** hergestellt, dessen β -Diketiminatligand Phenyl- anstelle der Isopropylsubstituenten trägt (Schema 21). Ähnlich wie **52** hat die Spezies **57** ein rhombisches X-Band-EPR-Spektrum (8 K) (**57a**: $g_{\text{eff}} = 7.11, 1.55, 1.26$; **57b**: $7.42, 1.05, 0.9$), was auf ähnliche Elektronenstrukturen in **52** und **57** schließen lässt.^[43] Die Phenyleinheit des Diketiminatliganden in **57** hat erhebliche Auswirkungen auf die Reaktivität. Beispielsweise ist **52** relativ instabil, dagegen ist der Komplex **57** in Benzollösung mehrere Tage stabil. Wichtiger ist aber die gegenüber **52** sehr viel höhere HAA-Reaktivität von **57** (Faktor 145), die keine Zugabe von Pyridin mehr erfordert. Zu diesen Reaktivitätsunterschieden tragen zwei Faktoren bei. 1) Der sterische Faktor: Die Rotation des aromatischen 2,4,6-Triphenylphenylsubstituenten verringert den Raumanspruch an einer Seite der (N,N)Fe-NR-Ebene der Verbindung und ermöglicht so die einfachere Annäherung des Substrats. Da die Umgebung des Metallzentrums in **57** sterisch jedoch dichter gedrängt ist als in **52**, sinkt die Affinität von **57** für Pyridin. 2) Der Fe-N-R-Winkel ist in **57** stärker gekrümmt als in **52** (für R = Ad: 151° in **57** und 170° in **52**), und die Fe-N_{Nitren}-Bindung von **57** ist länger (für R = Ad: $d_{\text{Fe}-\text{N}(\text{Nitren})} = 1.70 \text{ \AA}$ in **57** und 1.67 Å in **52**). Damit hat der Komplex **57** geometrisch größere Ähnlichkeit mit dem Übergangszustand der H-Atomabstraktion, für den QM/MM-Rechnungen einen Fe-N_{Nitren}-Abstand von 1.90 Å und einen Fe=N-R-Winkel von 140° vorhersagen.

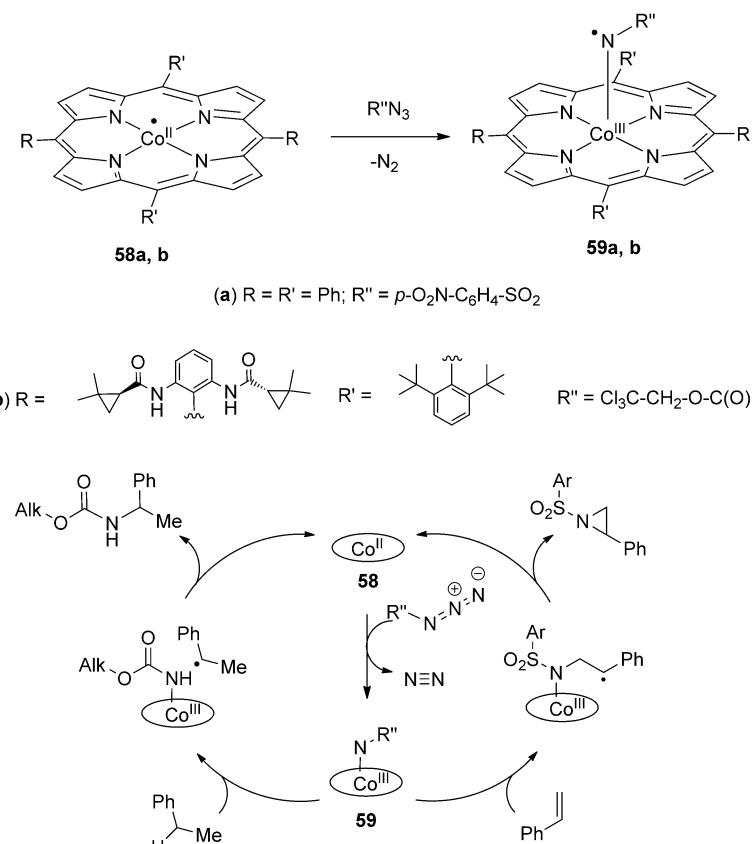
Die Arbeitsgruppen von de Bruin und Zhang berichteten kürzlich über die beiden Co^{III}(Porphyrin)-„Nitrenradikal“-Komplexe **59a,b**,^[44] die



R = 1-Adamantyl (**a**), Mesityl (**b**)
Ar = 2,4,6-Triphenylphenyl

Schema 21. Modifizierter β -Diketiminatligand zur Stabilisierung der Nitrenradikalverbindung **57**.^[43]

durch Reaktion des entsprechenden Co^{II}-Porphyrins **58** mit einem organischen Azid im Überschuss erhalten wurden (Schema 22). Der Radikalcharakter der Liganden wurde für die beiden Derivate **59** EPR-spektroskopisch nachgewiesen und durch DFT-Rechnungen gestützt. Die in Lösung bei Raumtemperatur erhaltenen EPR-Spektren haben scharfe Signale (ca. 100 Gauß Signalbreite) mit g_{iso} -Werten um 2.0, die Hyperfeinkopplungen mit Cobalt ($A_{\text{Co},\text{iso}}^{\text{Co}} = 25\text{--}27 \text{ MHz}$) und einem einzelnen Stickstoffatom ($A_{\text{N},\text{iso}}^{\text{N}} = 6\text{--}10 \text{ MHz}$) zeigten (Simulationsparameter basierten auf DFT-berechneten Werten). Die Mulliken-Populationsanalyse ergab etwa 60–90 % (je nach Substituent R³) der Spindichte von **59** am „Nitren“-Stickstoffatom (für ein Beispiel siehe Abbildung 4).



Schema 22. Bildung der Co^{III}-Nitrenradikalspezies **59** und ihre katalytische Aktivität in der Aminierung von C-H-Bindungen und der Aziridinierung von Alkenen.^[44]

Das ungepaarte Elektron befindet sich in einem antibindenden π^* -Co-N-MO, daher kann **59** als ein 1e-reduzierter Fischer-Nitrenkomplex klassifiziert werden (Abbildung 2a). Anders als die meisten zuvor besprochenen Metall-Nitrenkomplexe, die nur stöchiometrische Reaktionen eingehen, sind die Nitrenradikalspezies **59** wichtige Zwischenstufen in praktisch nützlichen katalytischen Prozessen, z.B. der Aminierung von C-H-Bindungen und der Aziridinierung von Alkenen (Schema 22).^[4b, 44b, 45]

Interessanterweise verlaufen katalytische Reaktionen mit dem sterisch stärker gehinderten Cobalt(II)-Porphyrin **58b**, das Donorsubstituenten für H-Brückenbindungen trägt, sehr viel schneller als mit (TPP)Co^{II} **58a**. Auch bei EPR-Untersuchungen wurde die raschere Bildung von **59b** beobachtet. Die Grund dafür ist wahrscheinlich eine Stabilisierung des Nitrenradikals **59b** und des zu seiner Bildung führenden Übergangszustands durch Wasserstoffbrücken zwischen dem Nitrenradikalliganden und den Amidgruppen des Porphyrinliganden in der zweiten Koordinationssphäre des Komplexes (Abbildung 6).

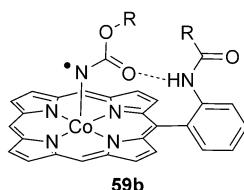


Abbildung 6. Wasserstoffbrückendonoren in der zweiten Koordinationssphäre stabilisieren das Nitrenradikal **59b** und beschleunigen dessen Bildung.

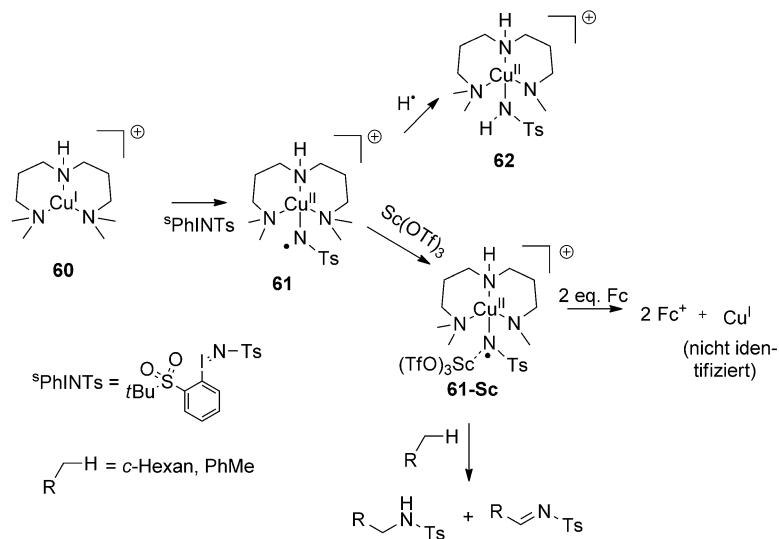
Über eine ähnliche stabilisierende Wirkung verschiedener Lewis-Säuren auf einen Cu-Nitrenradikalkomplex haben Ray et al. vor kurzem berichtet.^[46] Die Umsetzung des Cu^I-Komplexes **60** (Schema 23) mit dem löslichen Iodosobenzolderivat ^tPhI=NTs führte sofort zu dem Cu^{II}-Komplex **62**, der vermutlich über die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel (oder aus Feuchtigkeitsspuren) durch das intermediäre „Nitrenradikal“ **61** gebildet wurde. Die weitere Charakterisierung und Untersuchung der Reaktivität erforderte eine Stabilisierung von **61** durch Zufügen verschiedener Lewis-Säuren, unter denen Scandium(III)-triflat am wirksamsten war. Die auf diese Weise stabilisierte „Nitrenradikal“-Spezies **61-Sc** kann 2 Äquiv. Ferrocen zum Ferroceniumkation oxidieren (die Ausbeute an Fc⁺ beträgt 180 %), was beweist, dass der Oxidationszustand von **61-Sc** zwei Stufen über dem der Ausgangsverbindung **60** liegt. XAS-Messungen zufolge ist **61-Sc** eine Cu^{II}- und keine Cu^{III}-Spezies, da ihre Vorkantenenergie (8978 eV) fast die gleiche ist wie die des zweifelsfreien Cu^{II}-Komplexes **62**. Damit konnte **61-Sc** als ein Cu^{II}-Nitrenradikalkomplex bestimmt werden. HAA-Reaktionen von **61-Sc** (mit Dihydroanthracen und 1,4-Cyclohexadien)

führen zu **62** und den entsprechenden organischen Arenen. Außerdem reagiert **61-Sc** mit Toluol und Cyclohexan unter Nitreneinschub in die C-H-Bindungen zu Aminderivaten und einer kleineren Menge der Imine (Schema 23). Die stabilisierende Wirkung der Sc^{III}-Ionen geht höchstwahrscheinlich auf die verminderte Elektronendichte am Nitrenstickstoffatom von **61** zurück, die auch die HAA-Reaktivität verringert.

Neben den besprochenen experimentell nachgewiesenen Nitrenradikalkomplexen gibt es eine Reihe weiterer mechanistischer Untersuchungen zu Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierungen und Aminierungen, bei denen Nitrenligandenradikale als wichtige Zwischenstufen vermutet (oder rechnerisch nachgewiesen) wurden. Diese Rechnungen betreffen hauptsächlich Cu^I-,^[47] Cu^{II}- oder Ag^I-katalysierte Aziridinierungen und Nitreninsertionen.^[48] Des Weiteren wurden von **40** abgeleitete Nitrenverbindungen sowie Fe- und Co-Porphyrinspezies mit Nitrenen rechnerisch untersucht.^[44, 49] Redoxaktive NAr-Fragmente könnten auch in einigen ähnlichen Ni-NAr-Komplexen wie **26** und **33** vorliegen.^[50]

4. Nitridylradikalkomplexe

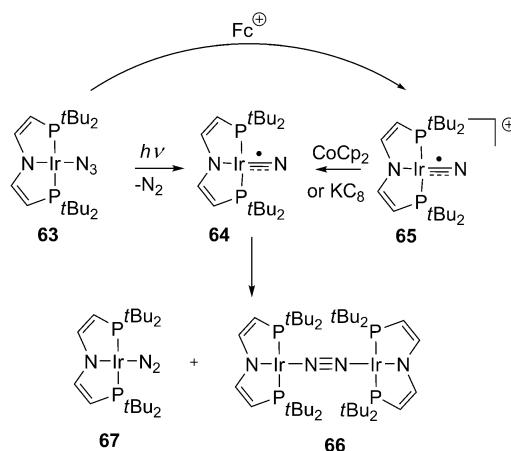
Die vorstehenden Abschnitte machen deutlich, dass stickstoffzentrierte Aminyl- und Nitrenligandenradikale zwar weniger stabil sind als ihre metalloradikalischen Imido- und Amidoanaloga, aber dennoch selektive Reaktivität zeigen können und durch die Metall-d-Orbitale „gesteuert“ bleiben. Diese Idee ist aus Sicht der Synthese hochinteressant und sollte (zumindest konzeptionell) im Hinblick auf die Aktivierung von Distickstoff mit offensichtlichen Übergangsmetallkomplexen in Erwägung gezogen werden. Dabei ist die Bildung von Nitridylradikalkomplexen ([M(N)]) aus N₂ anzunehmen (Abbildung 1c), die danach vielleicht mit anderen (organischen) Substraten weiterreagieren können. Diese



Schema 23. Die stabilisierende Wirkung von Sc^{III}-Ionen schwächt die HAA-Aktivität der Cu^{II}-Nitrenradikalspezies **61**.^[46]

Möglichkeit wurde bisher kaum untersucht, aber einige neue Beispiele lassen das Potenzial erkennen.

Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang der Nachweis und die inhärente radikalische Reaktivität eines Iridiumnitridylradikals, über die Schneider und de Bruin vor kurzem berichtet haben. Aus dem Ir^{II}-Azidkomplex **63**, dessen Synthese beschrieben ist, entsteht durch Bestrahlung der neutrale „Iridium-„Nitridylradikal“-Komplex **64** (Schema 24).^[51] Diese Verbindung ist auch durch Reduktion



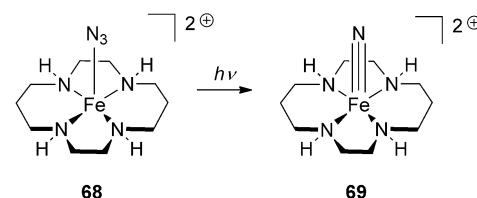
Schema 24. Herstellung des Ir^{III}-Nitridylradikals **64** und seine radikalische Kupplungsreaktion zu dem N₂-verbrückten zweikernigen Ir^I-Komplex **66**.^[51]

des kationischen Nitridokomplexes **65** zugänglich, der durch Oxidation von **63** mit einem Ferroceniumsalz erhalten wird. Das EPR-Spektrum (20 K) von **64** zeigt ein rhombisches Signal mit großer g-Anisotropie ($g_1 = 1.885$, $g_2 = 1.632$, $g_3 = 1.320$). Bemerkenswerterweise liegen alle g-Werte von **64** unter 2.0, was darauf schließen lässt, dass mit unbesetzten d-Orbitalen starke, mit besetzten d-Orbitalen dagegen unbedeutende Spin-Bahn-Kopplungen vorliegen.

DFT-Rechnungen zufolge ist die Ir-N-Bindung nahezu kovalent, wobei die Verteilung der Gesamtspindichte mit etwa 50 % an dem nicht zum PNP-Liganden gehörenden Stickstoffatom und 40 % am Iridiumatom auf einen wesentlichen Beitrag der Ir-N⁺-Nitridylradikal-Resonanzstruktur hinweist. Da das ungepaarte Elektron ein π^* -Ir-N-Molekülorbital besetzt, kann das System als 1e-reduzierter Fischer-Komplex beschrieben werden, der deutlich kovalente Charakter verhindert jedoch bisher eine endgültige Zuordnung oder Klassifizierung.

Die Verbindung **64** ist bei Raumtemperatur mehrere Minuten stabil, danach dimerisiert sie jedoch zu der zweikernigen N₂-verbrückten Ir^I-Spezies **66**. Diese reagiert nachfolgend mit Stickstoff (der vermutlich beim Zerfall von **63** entsteht) zu dem einkernigen Ir^I-N₂-Komplex **67** (Schema 24). Mit den C-H-Bindungen von 1,4-Cyclohexadien reagiert der Komplex **64** nicht; stattdessen entstehen lediglich **66** und **67**, was vermutlich auf eine kinetische Präferenz der Dimerisierung gegenüber der HAA-Reaktion zurückzuführen ist.

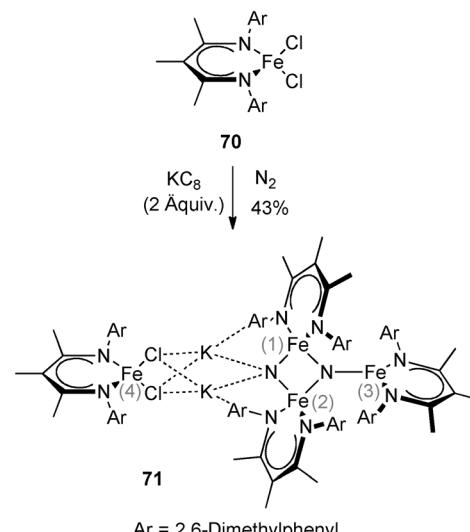
Wieghardt et al. berichteten über die Synthese des ähnlichen „Nitridylradikal“-Komplexes **69** (zusammen mit einigen verwandten Spezies) durch Photolyse des zugehörigen Azids **68** (Schema 25).^[52] Die Autoren interpretieren den Komplex **69** in erster Linie als Nitrido-Fe^V-Spezies, DFT-Rechnungen



Schema 25. Photolyse des Azidokomplexes **68** zu **69**: Eisen(V)-Nitrido- oder Eisen(IV)-Nitridylradikalspezies?^[52]

zufolge hat das SOMO von **69** aber etwa 75 % „Nitridylradikal“-Charakter. Demnach hätte **69** auch als Nitridylradikal-Fe^{IV}-Komplex beschrieben werden können.

Die bisher besprochenen Nitrido(Nitridyl)-Komplexe wurden aus Azidovorstufen hergestellt. Ein kürzlich von Holland et al.^[53] beschriebenes Beispiel ist vor allem bemerkenswert, weil durch stöchiometrische Aktivierung von N₂ mit dem Eisen-β-Diketiminatkomplex **70** der verbrückte Bis(nitrido)eisen-Cluster **71** erhalten wurde (Schema 26). Der



Schema 26. Reduktive Aktivierung von Distickstoff am Fe^{III}-Komplex **70** unter Bildung des Nitrid-verbrückten Clusters **71**.^[53]

vierkernige Cluster wird nur in THF gebildet und enthält zwei Kaliumkationen, die aus dem Reduktionsmittel (KC₈) stammen. Der röntgenkristallographisch ermittelte N-N-Abstand in **71** beträgt 2.799(2) Å, was für das Fehlen einer N-N-Bindung spricht. Auf der Grundlage von Mößbauer-Spektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden Fe(1) und Fe(2) als High-Spin-Fe^{III}-Zentren, Fe(3) und Fe(4) hingegen als High-Spin-Fe^{II}-Zentren bestimmt (Schema 26). Die an einem vereinfachten Modell durchge-

führten Rechnungen ergaben einen recht hohen Beitrag der Stickstoff-Atomorbitale am HOMO (genaue Zahlen sind nicht angegeben), was darauf schließen lässt, dass das ungepaarte Elektron vermutlich über die Nitridogruppen und Fe-Zentren delokalisiert ist. Diese Annahme muss aber durch eine genauere Analyse der Elektronenstruktur von **71** bestätigt werden. Der Komplex **71** kann H₂ bei Raumtemperatur aktivieren und liefert Ammoniak in 42 % Ausbeute, allerdings ist die Reaktion derzeit nur stöchiometrisch durchführbar.

5. Schlussfolgerungen

Der Nachweis und die gezielte Synthese von Komplexen mit stickstoffzentrierten Radikalliganden haben in den letzten zehn Jahren großes Interesse gefunden. Die Bedeutung dieser faszinierenden Verbindungen liegt in ihrer Reaktivität, und einige Aminyl- ($[M(NR_2)]$) und Nitren/Imidoradikal-komplexe ($[M(NR)]$) sind aktive Zwischenstufen in verschiedenen katalytischen und stöchiometrischen Transferreaktionen von Stickstoffgruppen. Diese Verbindungen zeigen häufig selektive radikalische Reaktivität, darunter die Addition an ungesättigte Bindungen, Radikal-Radikal-Kupplungen sowie H-Atomabstraktionen. Der ganze Nutzen dieser Radikalreakтивität wird ersichtlich, wenn man die Umwandlungen von nicht aktivierte Substraten wie Alkanen betrachtet, die keine Donoratome besitzen und nicht zur Bildung anionischer oder kationischer Zwischenstufen neigen, aber dennoch mit Aminyl- oder Nitren/Imidoradikal-komplexen über radikalische C-H-Funktionalisierungsmechanismen in Amine überführt werden können. Die Reaktivität der hier besprochenen Dublett-Ligandenradikal-komplexe scheint (qualitativ) mit dem Anteil der am Stickstoffatom zentrierten Spindichte zu korrelieren. Überdies geht aus einer neuere Arbeit von Pérez et al. hervor, dass Spinzustandsübergänge bei Nitrentransferreaktionen leicht stattfinden und daher tatsächlich häufiger sein könnten.^[47g] Daher sind Radikalmechanismen unter Beteiligung angelegter Triplettzustände auch für Imido/Nitrenspezies zu erwarten, die einen Grundzustand mit geschlossener Schale haben und über angeregte Triplett- oder Singulett-diradikal-zustände reagieren.

Die Klärung der (elektronischen) Strukturen von stickstoffzentrierten Radikalkomplexen beruht im Allgemeinen auf einer Reihe spektroskopischer Verfahren wie EPR-, Röntgenabsorptions- und Mößbauer-Spektroskopie sowie der Röntgenkristallographie, die oft mit DFT-Rechnungen kombiniert werden. Das ermöglicht eine Klassifizierung dieser Ligandenradikal-komplexe als 1e-reduzierte Fischer-, 1e-oxidierte Schrock- oder kovalente Systeme. Die meisten der beschriebenen Komplexe sind entweder 1e-reduzierte Fischer-Systeme oder sie haben stark kovalente M-N-Bindungen, 1e-oxidierte Schrock-Systeme sind dagegen selten. Auch wenn es naheliegt anzunehmen, die 1e-oxidierten Schrock-Komplexe könnten ganz andere Reaktivitätsmuster aufweisen als die für die 1e-reduzierten Fischer-Systeme beschriebenen, gibt es derzeit für vergleichende Reaktivitätsstudien zu wenige Beispiele, die 1e-oxidierte Schrock-Syste-

me (und ihre Reaktivität) beschreiben, um angemessene Vergleiche zu ziehen. Künftige Untersuchungen sollten stärker auf dieses Thema eingehen, daher möchten wir Wissenschaftler auf diesem Gebiet dazu ermutigen, diese Aspekte zu berücksichtigen und nicht nur die Spindichte berechneter Komplexe mit stickstoffzentrierten Ligandenradikal-en zu betrachten, sondern auch die Art der Metall-Stickstoff-π-Bindung.

Unter den Aminyl-, Imidyl/Nitrenradikal- und Nitridyl-Metallkomplexen sind letztere bemerkenswert selten. Das ist angesichts der geringen sterischen Abschirmung des „nackten“ Stickstoffatoms in Nitridylspezies nicht unerwartet. Die Synthese und Isolierung solcher Nitridylradikalkomplexe ist zwar offensichtlich schwierig, dennoch sind sie – beispielsweise wegen ihrer möglichen Rolle bei der Fixierung von Distickstoff – wertvolle Synthesenziele für künftige Reaktivitätsstudien. Auch ihre potenzielle Reaktivität gegenüber niedermolekularen Verbindungen und organischen Substraten ist besonders interessant.

Diese Arbeit wurde vom European Research Council (Grant Agreement 202886), The Netherlands Organization for Scientific Research (NWO-CW VICI grant 016.122.613) und der University of Amsterdam finanziell gefördert.

Eingegangen am 20. Februar 2013
Online veröffentlicht am 8. November 2013

Übersetzt von Dr. Kathrin-M. Roy, Langenfeld

- [1] Übersichten: a) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363–375; b) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8832–8846. Siehe auch ein Themenheft über „Cooperative & Redox Non-Innocent Ligands in Directing Organometallic Reactivity“: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3, 340–580, zit. Lit.
- [2] Übersichten: a) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, 2, 270–279; b) O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1440–1459; c) V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10374–10380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10228–10234; d) W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3416–3418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3356–3358; e) W. I. Dzik, X. P. Zhang, B. de Bruin, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9896–9903; f) B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 211–230; g) J. L. Boyer, J. Rochford, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 309–330.
- [3] Ausgewählte Übersichten: a) W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580–1588; b) J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 705–762; c) D. L. Harris, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2001**, 5, 724–735; d) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2841–2887.
- [4] a) M. A. Bigi, S. A. Reed, M. C. White, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 218–224; b) H. Lu, V. Subbarayan, J. Tao, X. P. Zhang, *Organometallics* **2010**, 29, 389–393; c) G.-Y. Gao, J. E. Jones, R. Vyas, J. D. Harden, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6655–6658; d) V. Subbarayan, J. V. Ruppel, S. Zhu, J. A. Perman, X. P. Zhang, *Chem. Commun.* **2009**, 4266–4268.
- [5] a) S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 3–20; b) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, 50, 151–216; c) L. Mirica, X. Ottenwaelder, T. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013–1045; d) M. Costas, M. Mehn, M. Jensen, L.

- Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986; e) C. Lyons, T. Stack, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 528–540.
- [6] Auch einige freie organische Aminylradikale zeigen selektive Reaktivität. Übersicht: S. Z. Zard, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1603–1618.
- [7] Übersicht: R. G. Hicks, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7503–7505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7393–7395.
- [8] Zu Iminobenzochinonato-Radikalen siehe: a) H. Chun, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5612–5620; b) X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4295–4303; c) K. Blackmore, M. Sly, M. Haneline, J. Ziller, A. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10522–10532; d) A. Nguyen, K. Blackmore, S. Carter, R. Zarkesh, A. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3307–3316. Zu Verdazylradikalkomplexen siehe e) S. McKinnon, B. Patrick, A. B. P. Lever, R. Hicks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13587–13603; f) S. McKinnon, B. Patrick, A. B. P. Lever, R. Hicks, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 773–775; g) D. Brook, C. Richardson, B. Haller, M. Hundley, G. Yee, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6590–6592; h) D. Brook, G. Yee, M. Hundley, D. Rogow, J. Wong, K. Van-Tu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8573–8577; i) J.-B. Rota, L. Norel, C. Train, N. Amor, D. Maynau, V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10380–10385.
- [9] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5. Aufl., Wiley, Hoboken, **2009**.
- [10] B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, A. J. J. Koekkoek, H. Grützmacher, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 247–354.
- [11] Mehrere Mn^{II}-Komplexe wurden beschrieben und als ligandenzentrierte Spezies klassifiziert: a) D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 708–709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 691–692; b) D. Sellmann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 249–262. Später stellte sich jedoch aufgrund von EPR- und UV/Vis-Messungen heraus, dass diese Komplexe am besten als Mn^{II}-Amidderivate zu beschreiben sind: c) R. Gross, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 869–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 856–858; d) R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3596–3600.
- [12] a) F. N. Penkert, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildebrandt, S. Lecomte, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9663–9673; b) O. Schlager, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6456–6462.
- [13] T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235–238.
- [14] S. Frantz, R. Reinhardt, S. Greulich, M. Wanner, J. Fiedler, C. Duboc-Toia, W. Kaim, *Dalton Trans.* **2003**, 3370–3375.
- [15] N. Donati, D. Stein, T. Büttner, H. Schönberg, J. Harmer, S. Anadaram, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4691–4703.
- [16] a) P. Maire, M. Königsmann, A. Sreekanth, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6578–6580; b) N. Donati, M. Königsmann, D. Stein, L. Udino, H. Grützmacher, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 721–730; c) M. Königsmann, N. Donati, D. Stein, H. Schönberg, J. Harmer, A. Sreekanth, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3637–3640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3567–3570.
- [17] J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347–2364.
- [18] a) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **2007**; b) G. van Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Dordrecht, **2012**; c) J. I. van der Vlugt, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 260–263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 252–255.
- [19] D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, J. C. Huffman, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3676–368.
- [20] A. T. Radosevich, J. G. Melnick, S. A. Stoian, D. Bacciu, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9214–9221.
- [21] S. B. Harkins, N. P. Mankad, A. J. M. Miller, R. K. Szilagyi, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3478–3485.
- [22] N. P. Mankad, W. E. Antholine, R. K. Szilagyi, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3878–3880.
- [23] M. M. Melzer, S. Mossin, X. Dai, A. M. Bartell, P. Kapoor, K. Meyer, T. H. Warren, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 916–919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 904–907.
- [24] S. Wiese, Y. M. Badie, R. T. Gephart, S. Mossin, M. S. Varonka, M. M. Melzer, K. Meyer, T. R. Cundari, T. H. Warren, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9034–9039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8850–8855.
- [25] R. T. Gephart III, D. L. Huang, M. J. B. Aguila, G. Schmidt, A. Shah, T. H. Warren, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6594–6598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6488–6492.
- [26] E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11248–11249.
- [27] S. Wiese, J. L. McAfee, D. R. Pahls, C. L. McMullin, T. R. Cundari, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10114–10121.
- [28] a) D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *Chem. Commun.* **2002**, 1840–1841; b) R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12628–12629.
- [29] V. M. Iluc, A. J. M. Miller, J. S. Anderson, M. J. Montreal, M. P. Mehn, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13055–13063.
- [30] Y. Miyazato, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5830–5832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5728–5730.
- [31] C. C. Lu, S. DeBeer George, T. Weyhermüller, E. Bill, E. Bothe, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6484–6487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6384–6387.
- [32] a) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782–10783; b) C. M. Thomas, N. P. Mankad, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4956–4957.
- [33] I. Nieto, F. Ding, R. P. Bontchev, H. Wang, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2716–2717.
- [34] A. Takaoka, L. C. H. Gerber, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4182–4185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4088–4091.
- [35] A. Takaoka, M. E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6695–6706.
- [36] N. P. Mankad, P. Müller, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4083–4085.
- [37] E. R. King, E. T. Hennessy, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4917–4923.
- [38] E. R. King, G. T. Sazama, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17858–17861.
- [39] S. C. Bart, E. Lobkovsky, E. Bill, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5302–5303.
- [40] A. C. Bowman, C. Milsmann, E. Bill, Z. R. Turner, E. Lobkovsky, S. DeBeer, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17353–17369.
- [41] Siehe z.B.: J. N. Harvey, *Struct. Bonding (Berlin)* **2004**, *112*, 151–184.
- [42] a) N. A. Eckert, S. Vaddadi, S. Stoian, R. J. Lachicotte, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7022–7025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6868–6871; b) R. E. Cowley, N. A. Eckert, S. Vaddadi, T. M. Figg, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9796–9811; c) R. E. Cowley, N. J. DeYonker, N. A. Eckert, T. R. Cundari, S. DeBeer, E. Bill, X. Ottenwaelder, C. Flaschenriem, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6172–6187; d) P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905–914.
- [43] R. E. Cowley, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8352–8361.
- [44] a) V. Lyaskovskyy, A. I. Olivos Suarez, H. Lu, H. Jiang, X. P. Zhang, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12264–12273; b) A. I. Olivos Suarez, H. Jiang, X. P. Zhang, B. de Bruin, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5697–5705.

- [45] a) J. D. Harden, J. V. Ruppel, G.-Y. Gao, X. P. Zhang, *Chem. Commun.* **2007**, 4644–4646; b) H. Lu, H. Jiang, L. Wojtas, X. P. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 10390–10394; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10192–10196; c) H. Lu, J. Tao, J. E. Jones, L. Wojtas, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1248–1251; d) J. V. Ruppel, R. M. Kamble, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4889–4892.
- [46] S. Kundu, E. Miceli, E. R. Farquhar, F. F. Pfaff, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, B. Braun, C. Greco, K. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14710–14713.
- [47] a) M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 4399–4402; b) P. Brandt, M. J. Södergren, P. G. Andersson, P.-O. Norrby, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8013–8020; c) D. N. Barman, P. Liu, K. N. Houk, K. M. Nicholas, *Organometallics* **2010**, *29*, 3404–3412; d) T. R. Cundari, A. Dinescu, A. B. Kazi, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10067–10072; e) Y. M. Badiei, A. Dinescu, X. Dai, R. M. Palomino, F. W. Heinemann, T. R. Cundari, T. H. Warren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 10109–10112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9961–9964; f) S. M. Tekarli, T. G. Williams, T. R. Cundari, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2959–2966; g) L. Maestre, W. M. C. Sameera, M. M. Díaz-Requejo, F. Maseras, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1338–1348.
- [48] a) P. Comba, C. Haaf, A. Lienke, A. Muruganantham, H. Wadepohl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10880–10887; b) F. Mohr, S. A. Binfield, J. C. Fettinger, A. N. Vedernikov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4833–4839.
- [49] a) E. Tangen, J. Conradi, A. Ghosh, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 448–457; b) K. H. Hopmann, A. Ghosh, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 597–600.
- [50] a) G. Bai, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1888–1891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1856–1859; b) T. R. Cundari, J. O. Jimenez-Halla, G. R. Morello, S. Vaddadi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13051–13058.
- [51] M. G. Scheibel, B. Askevold, F. W. Heinemann, E. J. Reijerse, B. de Bruin, S. Schneider, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 552–558.
- [52] a) K. Meyer, E. Bill, B. Mienert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4859–4876; b) C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306–5317; c) N. Aliaga-Alcalde, S. De-Beer George, B. Mienert, E. Bill, K. Wieghardt, F. Neese, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2968–2972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2908–2912; d) J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. De-Beer George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, *312*, 1937–1941.
- [53] a) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780–783; b) T. M. Figg, P. L. Holland, T. R. Cundari, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7546–7550.