

This is an Open Access document downloaded from ORCA, Cardiff University's institutional repository: <https://orca.cardiff.ac.uk/id/eprint/107685/>

This is the author's version of a work that was submitted to / accepted for publication.

Citation for final published version:

Melen, Rebecca L. 2018. Metallfreie Stickstoffaktivierung: Ein neues Kapitel in der Chemie frustrierter Lewis-Paare. *Angewandte Chemie* 130 (4) , pp. 890-892. 10.1002/ange.201711945

Publishers page: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201711945>

Please note:

Changes made as a result of publishing processes such as copy-editing, formatting and page numbers may not be reflected in this version. For the definitive version of this publication, please refer to the published source. You are advised to consult the publisher's version if you wish to cite this paper.

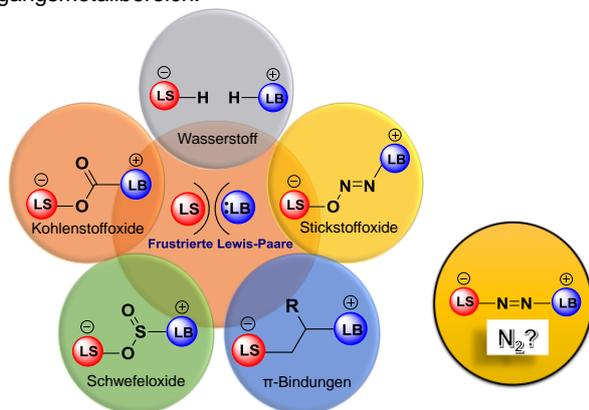
This version is being made available in accordance with publisher policies. See <http://orca.cf.ac.uk/policies.html> for usage policies. Copyright and moral rights for publications made available in ORCA are retained by the copyright holders.



Ein neues Kapitel in der FLP-Chemie wird aufgeschlagen: Ein Schritt hin zur metallfreien Stickstoffaktivierung

Rebecca L. Melen^{*[a]}

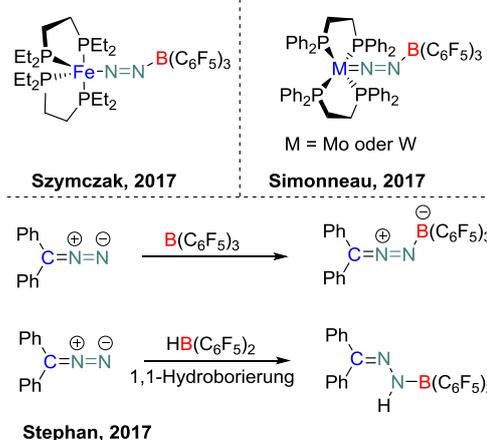
Im letzten Jahrhundert wurde die Aktivierung kleiner Moleküle fast ausschließlich mit Übergangsmetallen assoziiert. In der Tat hat die Vielseitigkeit sowie das Verständnis von Übergangsmetallen sie unverzichtbar gemacht für eine große Anzahl katalytischer Transformationen, wie die Aktivierung von kleinen Molekülen, z. B. H₂, CO_x, NO_x und interessanterweise N₂. Stickstoff ist in vielen Biomolekülen enthalten und ein essentielles lebenserhaltendes Element. Trotz der Fülle in der Atmosphäre bleibt die Aktivierung von Stickstoff aufgrund der hohen N≡N-Dreifachbindungsstärke sowohl im Labor als auch im industriellen Maßstab eine große Herausforderung. Während die Stickstofffixierung in biologischen Systemen bei Raumtemperatur durch Nitrogenase-Enzyme bekannt ist, bleibt die Produktion von Ammoniak durch Reduktion von Stickstoff einer der schwierigsten, jedoch wichtigen Prozesse in der Industrie, der sehr forcierte Bedingungen erfordert. Vor allem das Haber-Bosch-Verfahren benötigt 1-2% der jährlich erzeugten globalen Energie zur Synthese von Ammoniak für Düngemittel aus elementarem Stickstoff. Kürzlich haben mehrere Gruppen Arbeiten veröffentlicht, die einen biomimetischen Ansatz zur N₂-Aktivierung verwenden, bei dem aktive Zentren von Nitrogenasen außerhalb des nativen Enzyms nachgebildet werden. Während für viele Beispiele von Fe-Mo-Systemen gezeigt wurde, dass sie Stickstoff binden und reduzieren,^[1] haben andere einfachere Metallkatalysatoren mittlerweile Vorrang im Übergangsbereich.



Schema 1 Aktivierung kleiner Moleküle durch frustrierte Lewis-Paare.

Als große Enthüllung wurde jedoch im Jahr 2006 berichtet, dass eine metallfreie Verbindung Wasserstoff reversibel aktivieren kann.^[2] Diese Entdeckung war grundlegend für das Gebiet der Chemie von frustrierten Lewis-Paaren (FLP), die einen Paradigmenwechsel in der Hauptgruppenchemie eingeläutet hat. Aufgrund der Anwesenheit von nicht-gequenchten Lewis-sauren (elektrophilen) und Lewis-basischen (nukleophilen) Stellen können diese Verbindungen die Grenzorbitale von Übergangsmetallkatalysatoren darstellen, die nun die Fähigkeit zur Elektronenaufnahme sowie zur Elektronenabgabe besitzen. Dieses Merkmal ermöglicht es FLPs, in verschiedenen Aktivierungsreaktionen kleiner Moleküle zu fungieren, die gasförmige Moleküle umfassen, einschließlich Wasserstoff,

Kohlenoxide, Stickstoffoxide und Schwefeloxide sowie π -Bindungen.^[3] Bemerkenswert ist jedoch immer noch die Abwesenheit der metallfreien Aktivierung von Stickstoff (Schema 1). Die Möglichkeit der metallfreien Aktivierung von N₂ war in den letzten Jahren Anlaß zu Spekulationen, bei denen Überlegungen sowohl zur Durchführbarkeit als auch zum Design von Systemen, welche die Fähigkeit besitzen eine so starke Bindung zu aktivieren, im Vordergrund standen. Der Gedanke der metallfreien H₂-Aktivierung wäre vor nur 15 Jahren noch weit hergeholt, mittlerweile ist jedoch der Begriff der direkten metallfreien Stickstoffreduktion durch die jüngsten Ergebnisse in der Hauptgruppenchemie gar nicht mehr so obskur.

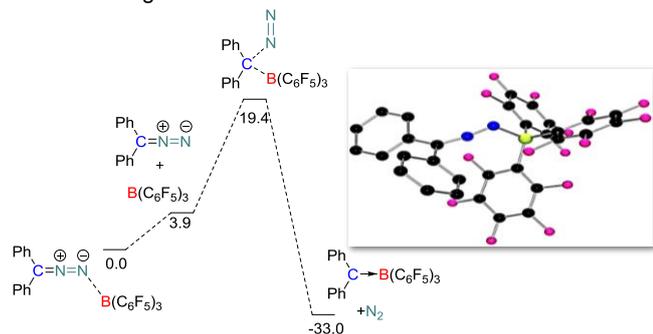


Schema 2 Arbeiten im Jahr 2017 zur Aktivierung der N–N Bindung mit Lewis-sauren Boranen.

Zur Aktivierung kleiner Moleküle sind Borane, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran [B(C₆F₅)₃] und verwandte fluorierte Derivate, eine Klasse von Hauptgruppenverbindungen, die in den letzten Jahren an Popularität gewonnen haben. Aufgrund ihrer hohen Lewis-Acidität und des Volumens wurden sie sowohl in der FLP-Chemie als auch in der Lewis-Säure-Katalyse eingesetzt.^[4] Allerdings wurde Tris(pentafluorphenyl)boran erst in diesem Jahr von den Arbeitsgruppen von Szymczak^[5] und Simonneau^[6] mit Übergangsmetall-N₂-Komplexen umgesetzt. (Schema 2, oben). Szymczak demonstrierte eine N₂-Aktivierungsstrategie, die auf der Verwendung der starken Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ beruht, um die N–N-Bindung in Fe-N₂-Komplexen zu schwächen. Dies ahmt die "Push-Pull"-Hypothese für aktive Zentren von Nitrogenasen nach, die ein reduziertes Eisenzentrum verwenden, um die Elektronendichte in das N₂-Fragment zu verlagern. Zudem werden Lewis-saure, schwefelgebundene Protonen eingesetzt, um die Elektronendichte aus dem N₂-Fragment zu ziehen um die hohe Barriere für die anfängliche Hydrierung von Stickstoff zu überwinden.^[7] Dieser synergistische Effekt zur Schwächung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung wurde anschließend von Simonneau mit einem FLP-Mechanismus verglichen, bei dem der "Push"-Effekt durch die Lewis-Basenkomponente eines FLP mit einem Metall der Gruppe 6 und der "Pull"-Effekt mit der Lewis-Säure-Komponente eines FLP [B(C₆F₅)₃] nachgeahmt werden könnte. Im ersten Fall zeigte Szymczak, dass B(C₆F₅)₃ die N–N-Bindung zur Protonierung aktivieren kann, während Simonneau mit dem Boran-aktivierten Metall der Gruppe 6 eine Hydroborierung oder Hydrosilylierung von N₂ durchführte. Diese Ergebnisse stellen einen signifikanten Fortschritt in der FLP-Chemie dar, was eine Aktivierung von N₂ sicher möglich macht.

[a] Dr. R. L. Melen
School of Chemistry
Cardiff University
Main Building, Park Place, Cardiff, Cymru/Wales, CF10 3AT (UK)
E-mail: MelenR@cardiff.ac.uk

Die nächste Herausforderung besteht darin, das Metall ganz zu entfernen, eine Herausforderung, die bisher schwer zu meistern ist, obwohl die Bindung von N₂ an Lewis-Säuren im Mittelpunkt einer Reihe von Berechnungen stand. Zusätzlich kann eine (N₂)BF₃-Spezies transient erzeugt und spektroskopisch durch Überschalllexpansion bei 170 K und bei 600 Torr charakterisiert werden. Dies weist darauf hin, dass eine metallfreie N₂-Aktivierung möglich ist.^[8] Vor kurzem wurde eine Zuschrift mit dem Titel "1,1-Hydroborierung und Boranaddukt von Diphenyldiazomethan: Ein Auftakt zur FLP-N₂-Chemie?" von Stephan *et al.* (Schema 2, unten) veröffentlicht, durch die die metallfreie Aktivierung von N₂ realisierbar zu werden scheint.^[9] Diazoverbindungen sind sehr reaktive, aber nützliche Bausteine in der organischen Synthese und wurden in einer Vielzahl von Umwandlungen als vielseitige Zwischenprodukte eingesetzt. Als Reagenzien haben sie den Vorteil, sauber zu sein, da nur Stickstoff als einziges Nebenprodukt bei der Freisetzung der Carbene eliminiert wird. Ihre Verwendung in der Hauptgruppenchemie ist jedoch unterrepräsentiert, obwohl die B-C-Insertionsreaktionen von B(C₆F₅)₃ bekannt sind.^[10] Stephan zeigt, dass das sterisch anspruchsvolle Diphenyldiazomethan mit den Lewis-sauren Boranen B(C₆F₅)₃ und HB(C₆F₅)₂ zunächst unter Adduktbildung reagiert. Dies erzeugt ähnliche wie von Szymczak und Simonneau beobachtete Intermediate, bei denen das N₂-Fragment zwischen einer Lewis-Base und einer Lewis-Säure gebunden wird. Im ersten Fall, der Reaktion mit B(C₆F₅)₃, erwies sich das Addukt mit Diphenyldiazomethan als sehr instabil und es entstand bei Raumtemperatur rasch N₂-Gas. Tieftemperaturstudien erlaubten jedoch, das Addukt in mäßigen Ausbeuten zu isolieren. Multikern NMR Spektroskopie bestätigte die Adduktbildung zusätzlich zu kristallographischen Studien, die den C-N- und N-N-Doppelbindungs-Charakter der C=N=N-B-Einheit aufzeigten und an die für die B(C₆F₅)₃-Addukte beobachteten M=N=N-B-Einheiten erinnern (M = Fe, Mo und W). Die N-B-Bindung im Diphenyldiazomethan-Addukt ist jedoch deutlich länger und damit schwächer als die für die

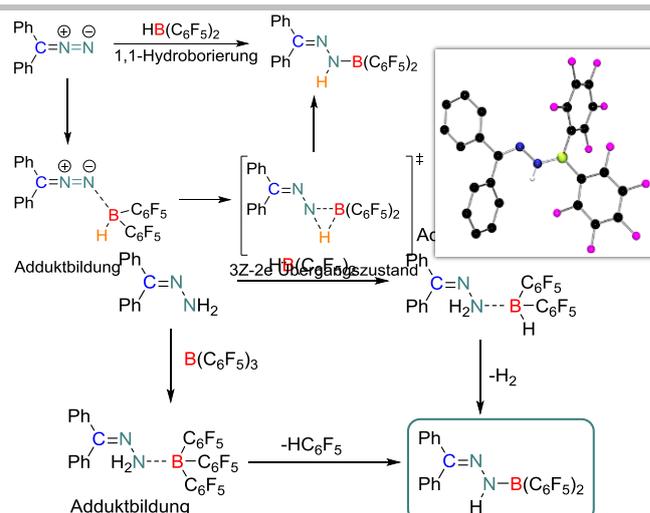


Metallkomplexe ermittelten.

Schema 3 B(C₆F₅)₃-Addukt mit Diphenyldiazomethan (rechts) und der berechnete Abbauweg. Relative freie Energien sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

Mit dem Piersschen Boran, HB(C₆F₅)₂, resultierte eine noch nie dagewesene 1,1-Hydroborierungsreaktion der N-N-Bindung (Schema 4). Typische Hydroborierungsreaktionen erzeugen das *syn*-1,2-Additionsprodukt. Der hier beobachtete ungewöhnliche 1,1-Pfad kann jedoch auf die Wanderung von Wasserstoff von Bor zum proximalen Stickstoffatom zurückgeführt werden. Die Untersuchung dieses Mechanismus ergab einen frühen Übergangszustand, der eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung für die B-H-N-Einheit mit einer BH-Bindungsordnung von 0.54 und einer NH-Bindungsordnung von 0.33 darstellt. Dies schließt die Abgabe der Elektronendichte von der BH-Bindung in das niedrig liegende π*-Orbital der N=N-Einheit ein.

Schema 4 Vorgeschlagener Mechanismus der 1,1-Hydroborierung von Diphenyldiazomethan zu Ph₂CNN(H)B(C₆F₅)₂ (rechts).



Parallelstudien mit Ph₂CNNH₂ und entweder B(C₆F₅)₃ oder HB(C₆F₅)₂ zeigen ebenfalls die anfängliche Bildung der Lewis-Säure-Base-Addukte (Ph₂CNNH₂)B(C₆F₅)₃ bzw. (Ph₂CNNH₂)HB(C₆F₅)₂. Beim Erhitzen erhält man mit beiden Verbindungen das gleiche Produkt, das bereits bei der 1,1-Hydroborierung von Diphenyldiazomethan mit HB(C₆F₅)₂ beobachtet wurde, entweder durch den Verlust von HC₆F₅ oder H₂ (Schema 5).

Schema 5 Reaktionen von Ph₂CNNH₂ und B(C₆F₅)₃ bzw. HB(C₆F₅)₂.

2017 wurden große Fortschritte bei der Verwendung von FLPs erzielt, um Stickstoff zur Protonierung oder Hydrosilylierung zu aktivieren. Die vorgestellten Systeme verwenden elektronenreiche Lewis-basische Metalle, um die Elektronendichte in die N₂-Einheit zu "schieben" und die starke Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ zu nutzen, um die Elektronendichte von N₂ zu "ziehen" und dadurch die N-N-Bindung gleichzeitig zu schwächen. Der zunehmende Fokus auf chemische Umwandlungen und der Nutzen von Hauptgruppenverbindungen wirft jedoch die Frage auf, ob Metalkatalysatoren vollständig umgangen werden können. Diese zukunftsweisende Forschung von Stephan deutet eindeutig darauf hin, dass die metallfreie Aktivierung von N₂ in nicht allzu ferner Zukunft erreichbar sein wird und ein neues Ziel für den Bereich der FLPs darstellt. Es ist wahrscheinlich, dass in den nächsten Jahren ein metallfreies System aufgedeckt wird, das zur Aktivierung und Funktionalisierung von Stickstoff fähig ist. Ein derartiges Ergebnis würde die Bedeutung der Hauptgruppenchemie für die Aktivierung kleiner Moleküle enorm stärken.

Stichworte: Stickstoff • Tris(pentafluorphenyl)boran • frustrierte Lewis-Paare • Diphenyldiazomethan • Hydroborierung

References:

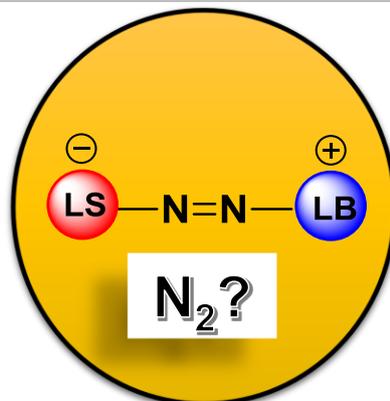
- [1] K. C. MacLeod, P. L. Holland, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 559–565.
- [2] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [3] D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625–2641.
- [4] J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8627–8643.
- [5] J. B. Geri, J. P. Shanahan, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5952–5956.
- [6] A. Simonneau, R. Turrel, L. Vendier, M. Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12268–12272.
- [7] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041–4062.
- [8] K. C. Janda, L. S. Bernstein, J. M. Steed, S. E. Novick, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8074–8079.
- [9] C. Tang, Q. Liang, A. R. Jupp, T. C. Johnstone, R. C. Neu, D. Song, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**,

10.1002/anie.201710337; *Angew. Chem.* **2017**,
10.1002/ange.201710337.

[10] R. C. Neu, C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 726–736.

HIGHLIGHT

Der zunehmende Fokus auf die Aktivierung kleiner Moleküle und chemische Umwandlungen von Hauptgruppenverbindungen wirft die Frage auf, ob Metallkatalysatoren bei der Aktivierung von Distickstoff vollständig umgangen werden können. Bahnbrechende Forschung von Stephan deutet darauf hin, dass die metallfreie Aktivierung von N_2 in nicht allzu ferner Zukunft möglich sein wird und dem Bereich der FLPs eine neue Perspektive eröffnet.



*Rebecca L. Melen**

Ein neues Kapitel in der FLP-Chemie wird aufgeschlagen: Ein Schritt hin zur metallfreien Stickstoffaktivierung
