

Die koordinationschemische Ambivalenz zweier mesoionischer Triazoliumaminide

Zusammenfassung der Dissertation von Nora Charlotte Herath, geb. Thie

Die vorliegende Arbeit beleuchtet die Koordinationschemie zweier Mesoionen, die in Abhängigkeit vom angebotenen Zentralatom als N-heterocyclische Carben- (NHC-) oder Amido-Liganden fungieren. Durch Tautomerisierung der Triazoliumaminid-Form zum korrespondierenden Amino-NHC ermöglichen das seit über einem Jahrhundert bekannte analytische Reagenz »Nitron« (**1**) sowie dessen in dieser Arbeit entwickeltes Alkyl-Homolog 1-*tert*-Butyl-4-methyl-1,2,4-triazol-4-ium-3-*tert*-butylaminid (**2**) einen bequemen Zugang zur Chemie der NHC. Die elektronischen Eigenschaften dieser »Instant-Carbene« wurden in Umsetzungen der Mesoionen **1** und **2** mit Selen sowie mit $\{[\text{RhCl}(\text{COD})_2]\}$ untersucht. Der Vergleich zeigt, dass das Amino-NHC-Tautomer **2'** weniger elektrophil und ein besserer σ -Donor als **1'** ist und eine insgesamt höhere Netto-Elektronendonorfähigkeit aufweist. Umsetzungen der Mesoionen **1** und **2** mit Münzmetall(I)-Salzen unter milden Bedingungen führten zur Bildung von luft- und feuchtigkeitsstabilen NHC–Münzmetall(I)-Komplexen. Je nach stöchiometrischem Verhältnis der Edukte wurden Komplexe der Zusammensetzung $[\text{MX}(\text{NHC})]$ (»1 : 1 - Komplexe«, M = Cu, X = Cl, Br, I; M = Ag, X = Cl, Br; M = Au, X = Cl; NHC = **1'**, **2'**) oder $[\text{MX}(\text{NHC})_2]$ bzw. $[\text{M}(\text{NHC})_2]\text{X}$ (»2 : 1 - Komplexe«, M = Cu, X = Cl, Br, I; M = Ag, X = Cl, Br, F_3CSO_3 (OTf); M = Au, X = Cl; NHC = **1'**, **2'**) in hohen Ausbeuten erhalten. Bei Anregung mit UV-Licht emittieren die NHC–Münzmetall(I)-Komplexe von **2'** überwiegend im blauen Spektralbereich mit z. T. sehr hohen Quantenausbeuten. Erste Analysen weisen auf Phosphoreszenz als strahlenden Prozess hin, dem womöglich Intraligand-basierte Ladungsübertragungsprozesse zugrunde liegen. Parallel zur Chemie der NHC birgt das Strukturmotiv der Triazoliumaminide den Zugang zur Koordinationschemie der Guanidinate, wobei verschiedene Bindungsmodi der Mesoionen denkbar sind. Umsetzungen von **1** bzw. **2** mit Me_3SiOTf sowie mit SiCl_4 lieferten die Silylamine $\text{Me}_3\text{Si}(\mathbf{1})(\text{OTf})$, $\text{Me}_3\text{Si}(\mathbf{2})(\text{OTf})$, $\text{Cl}_3\text{Si}(\mathbf{1})\text{Cl}$ und $\text{Cl}_3\text{Si}(\mathbf{2})\text{Cl}$, in denen das jeweilige Mesoion einzähnig an Silicium(IV) bindet. Derselbe Bindungsmodus wurde bei schwerlöslichen Amido–Zirkonium(IV)-Komplexen $[\text{ZrCl}_4(\text{Mesoion})]$ (Mesoion = **1**, **2**) aus Umsetzungen von **1** bzw. **2** mit ZrCl_4 gefunden. Bei diesen sowie beim analogen Titan(IV)-Komplex $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})]$ gibt es konkrete Hinweise auf eine höhere Koordinationszahl am Zentralatom, was auf Chlorido-verbrückte Koordinationsoligomere oder -polymere im Festkörper hinweist. Zur Verbesserung der Stabilität und der Löslichkeit von $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})]$ wurden THF, DMAP und 4-*tert*-Butylpyridin (*t*BuPy) als zusätzliche Liganden eingesetzt, was im Fall von $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})(\text{THF})]$ gelang. Die Derivate $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})(\text{DMAP})]$ und $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})(\textit{t}\text{BuPy})]$ konnten aufgrund ihrer sehr geringen Löslichkeit nur im Feststoff charakterisiert werden. Alle Titan(IV)-Komplexe von **1** besitzen charakteristische, intensive Farben. In diesem Zusammenhang wurde auch ein unlöslicher, schwarzvioletter DMAP–Titan(IV)-Komplex der Zusammensetzung $[\text{TiCl}_4(\text{DMAP})_2]$ erhalten, der bislang nicht beschrieben worden war. Umsetzungen von **2** mit TiCl_4 führten zur De-*tert*-Butylierung des Mesoions und zur Bildung eines Titan(IV)–Imido-Komplexes. Dass *tert*-Butyl-substituierte Amine zur Abspaltung des Alkyl-Rests im Sinne einer β -H-Eliminierung neigen, ist durchaus bekannt, allerdings wurde die Synthese eines Imido-Komplexes ausgehend von *tert*-Butyl-substituierten Amido-Liganden bislang nicht beschrieben. Nicht zuletzt gestaltet sich die Möglichkeit interessant, NHC- und Amido-Komplexe in ein- und demselben Molekül zu vereinen. Der Schlüssel hierfür liegt in der Deprotonierung der Mesoionen unter formaler Bildung der jeweiligen Amido-NHC. Erste Experimente loten die Reaktionsbedingungen aus und liefern konkrete Hinweise auf einen heterodimetallischen Amido–Titan(IV)-NHC–Gold(I)-Komplex von **1** sowie den *N*-silylierten »2 : 1« -NHC–Gold(I)-Komplex von **2**.

The coordination chemical ambivalence of two mesoionic triazolium aminides

Summary of the dissertation by Nora Charlotte Herath, née Thie

The present work sheds light on the coordination chemistry of two mesoions, which function as N-heterocyclic carbene (NHC) or amido ligands, depending on the central atom offered. By tautomerization of the triazolium aminide form to the corresponding amino NHC, the analytical reagent »Nitron« (**1**), which has been known for over a century, and its alkyl homologue 1-tert-butyl-4-methyl-1,2,4-triazole-4-ium-3-tert-butyl amide (**2**), which was developed in this work, provide convenient access to the chemistry of NHC. The electronic properties of these »instant carbenes« were investigated by reacting the mesoions **1** and **2** with selenium and $\{[\text{RhCl}(\text{COD})]_2\}$, respectively. In comparison, the tautomeric amino-NHC **2'** is less electrophilic and a better σ -donor than **1'** and has an overall higher net electron donor capability. Reactions of the mesoions **1** and **2** with coinage metal(I) salts under mild conditions led to the formation of air and moisture stable NHC coinage metal(I) complexes. Depending on the stoichiometric ratio of the educts, complexes of the composition $[\text{MX}(\text{NHC})]$ (»1 : 1 complexes«, M = Cu, X = Cl, Br, I; M = Ag, X = Cl, Br; M = Au, X = Cl; NHC = **1'**, **2'**) or $[\text{MX}(\text{NHC})_2]$ or $\text{M}(\text{NHC})_2\text{X}$ (»2 : 1 complexes«, M = Cu, X = Cl, Br, I; M = Ag, X = Cl, Br, F_3CSO_3 (OTf); M = Au, X = Cl; NHC = **1'**, **2'**) were obtained in high yields. When excited with UV light, the NHC coinage metal(I) complexes of **2'** emitted predominantly in the blue spectral range with partly very high quantum yields. First analyses point to phosphorescence as a radiative process, possibly based on intraligand charge transfer processes. Parallel to the chemistry of NHC, the structural motif of triazolium aminides provides access to the coordination chemistry of guanidates, with various binding modes of the mesoions being conceivable. Reacting **1** and **2** with Me_3SiOTf and SiCl_4 , respectively, yielded the silylamines $\text{Me}_3\text{Si}(\mathbf{1})(\text{OTf})$, $\text{Me}_3\text{Si}(\mathbf{2})(\text{OTf})$, $\text{Cl}_3\text{Si}(\mathbf{1})\text{Cl}$ and $\text{Cl}_3\text{Si}(\mathbf{2})\text{Cl}$, in which the respective mesoion binds in a monodentate fashion to silicon(IV). The same binding mode was found for poorly soluble amido zirconium(IV) complexes $[\text{ZrCl}_4(\text{mesoion})]$ (mesoion = **1**, **2**) from reactions of **1** or **2** with ZrCl_4 . There are specific indications of a higher coordination number at the zirconium(IV) central atoms as well as in the analogous titanium(IV) complex $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})]$, pointing to chlorido-bridged coordination oligomers or polymers in the solid. THF, DMAP and 4-tert-butylpyridine ($t\text{BuPy}$) were used as additional ligands to improve the stability and solubility of $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})]$, which was successful in the case of $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})(\text{THF})]$. The derivatives $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})(\text{DMAP})]$ and $[\text{TiCl}_4(\mathbf{1})(t\text{BuPy})]$ could only be characterised in the solid due to their very poor solubility. All titanium(IV) complexes of **1** show characteristic, intense colours. In this context, an insoluble black-violet DMAP titanium(IV) complex of the composition $[\text{TiCl}_4(\text{DMAP})_2]$ was obtained, which had not been described before. Reactions of **2** with TiCl_4 led to the de-tert-butylation of the mesoion and to the formation of an imido titanium(IV) complex. It is well known that tert-butyl-substituted amines tend to split off the alkyl residue in the sense of a β -H-elimination, but the synthesis of an imido complex starting from tert-butyl-substituted amido ligands has not been described so far. Last but not least, the possibility of combining NHC and amido complexes in one and the same molecule is interesting. The key to this lies in the deprotonation of the mesoions under formal formation of the respective amido NHC. First experiments served to investigate suitable reaction conditions and provide concrete evidence of a heterodimetallic amido titanium(IV)/NHC gold(I) complex of **1** and the silylated »2 : 1« NHC gold(I) complex of **2**.