

Anorganische Metallocene

Benjamin Becker - 09.05.2018

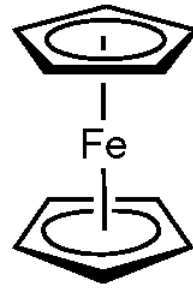
Betreuer: Dr. Jan Klett

Gliederung

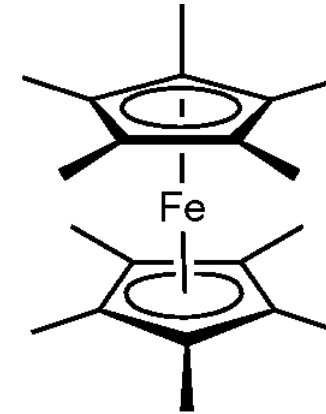
- ▶ Überblick
 - ▶ Metallocene
 - ▶ Historie und $[(P_5)_2Ti]^{2-}$
- ▶ Strukturbeispiele
 - ▶ Pentazole
 - ▶ cyclo- P_n -Komplexe
 - ▶ Weitere Beispiele
- ▶ Mögliche Anwendungen

Überblick: Metallocene

- ▶ Metallorganische Verbindungen
- ▶ Zentralatom zwischen zwei Cyclopentadienyl-Liganden (Cp) koordiniert
- ▶ Sandwichkomplexe
- ▶ Erste Darstellung: Ferrocen (1951)¹
- ▶ Nobelpreis: Wilkinson/Fischer (1973)



Ferrocen



Decamethylferrocen

Abbildung 1: Beispiele für klassische Metallocene²

1: T. J. Kealy, P. L. Pauson: A New Type of Organo-Iron Compound. In: Nature. Band 168, Nr. 4285, 1951, S.1039-1040

2: Eintrag zu [Cyclopentadienyl](#). In: [Römpp Online](#). Georg Thieme Verlag, abgerufen am 25. April 2018

Überblick: Anorganische Metallocene

- ▶ Metallocene mit Liganden ohne Kohlenstoff
- ▶ Erster synthetisierter Komplex: $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ (2002)
- ▶ Sandwichstruktur, chemisch stabil gegen Hitze/Luft (fest/flüssig)
- ▶ d^4 -Komplex: 16 VE
- ▶ P_5 ist starker Akzeptor Ligand

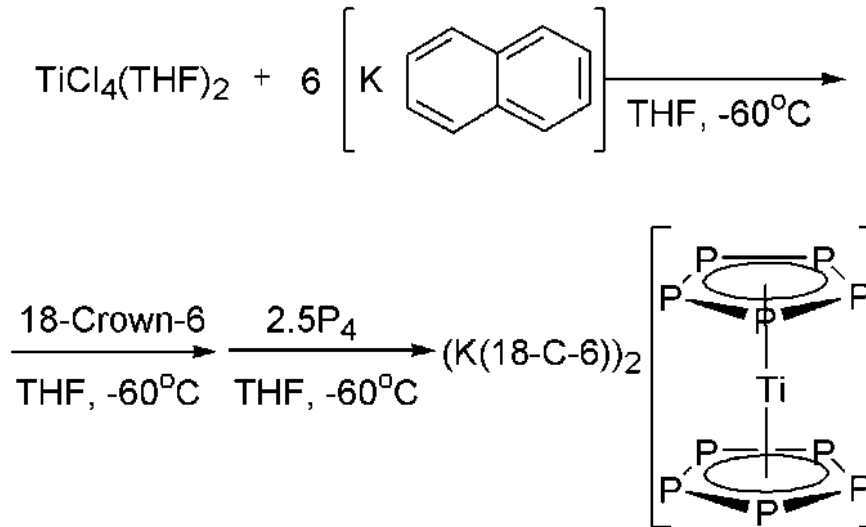


Abbildung 2: Synthese von $[(P_5)_2Ti]^{2-}$

3: Eugenijus Urnėzius, William W. Brennessel, Christopher J. Cramer, John E. Ellis, Paul von Ragué Schleyer: A Carbon-Free Sandwich Complex $[(P_5)_2Ti]^{2-}$, In: Science, Band 295, 2002, S.832-834

Eigenschaften: $[(P_5)_2Ti]^{2-}$

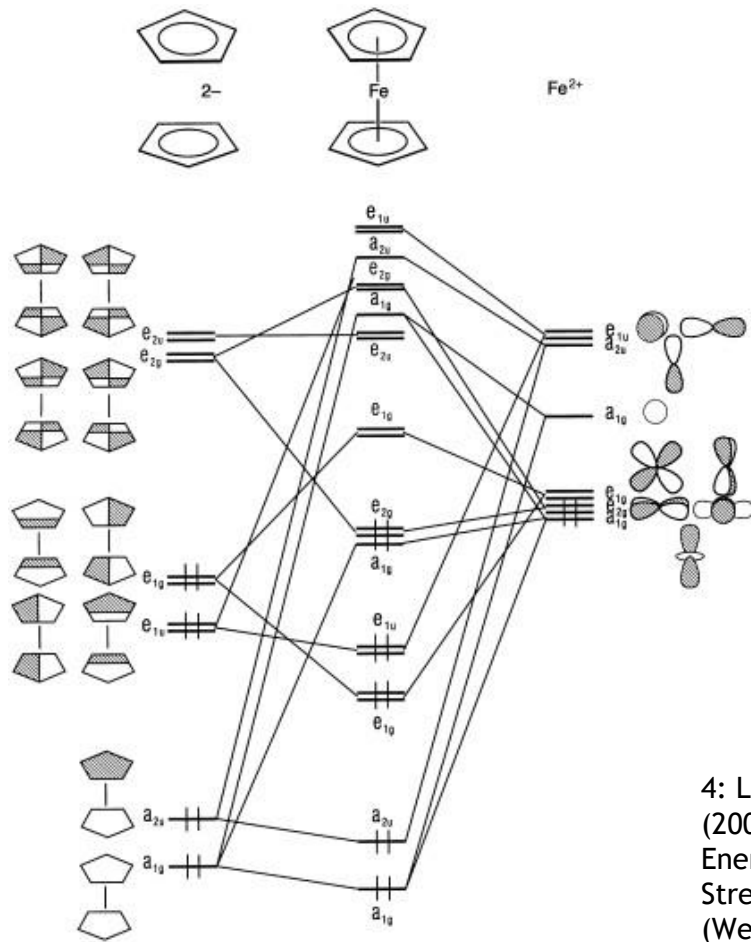
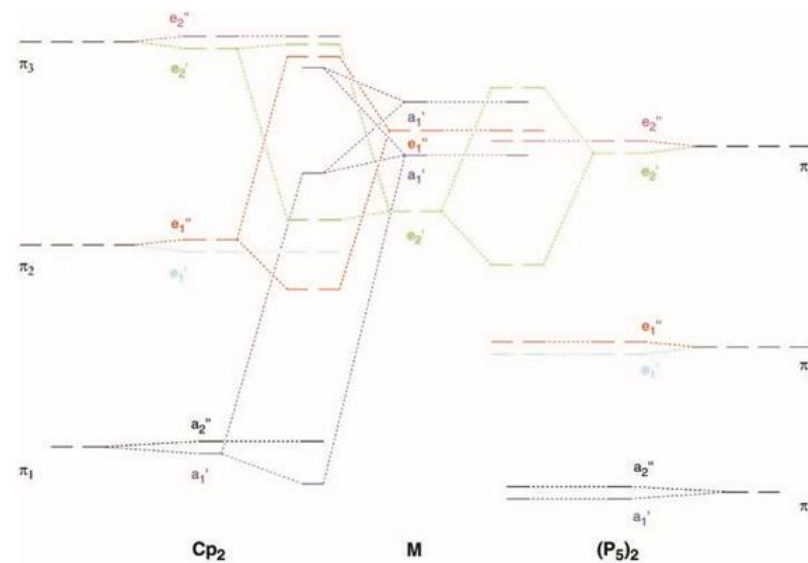


Abbildung 4: MO-Diagramm von Cp_2Fe ⁴



25. 2018

Abbildung 3: MO-Diagramm von Cp_2TiCl_2 und $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ ³

4: Lein, Matthias & Frunzke, Jan & Timoshkin, Alexey & Frenking, Gernot. (2001). Iron Bis(pentazole) $Fe(\eta^5-N_5)_2$, a Theoretically Predicted High-Energy Compound: Structure, Bonding Analysis, Metal-Ligand Bond Strength and a Comparison with the Isoelectronic Ferrocene. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). 7. 4155-63

Strukturbeispiele: Pentazolat

- ▶ Stickstoffhomozyklus
- ▶ Instabil, bestenfalls metastabil (Zersetzung)
- ▶ Stabilisierung als Pentazolat-Hydratkomplexe:
 - ▶ $[M(H_2O)_4(N_5)_2] \cdot 4 H_2O$ (M = Mn, Fe and Co)
 - ▶ Zersetzung erst ab $100^\circ C$ (Ausnahme: Co)

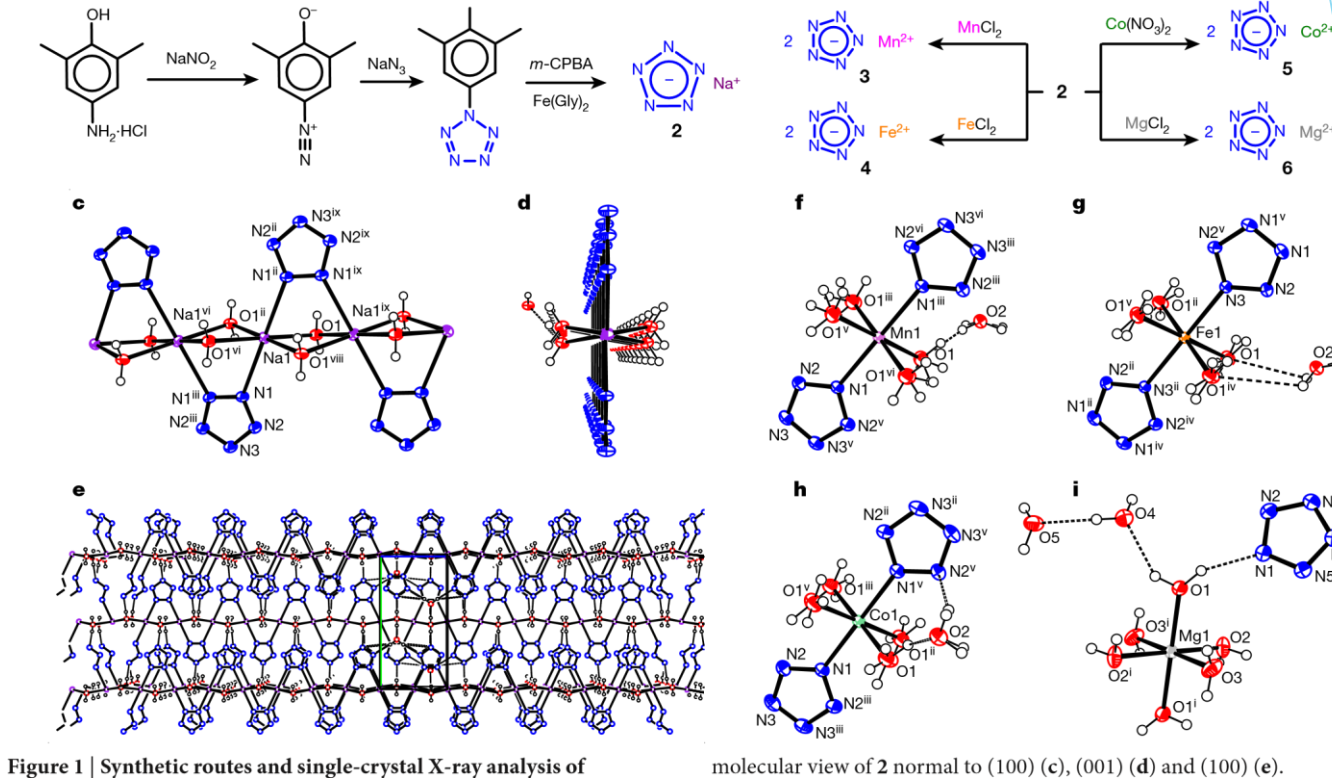


Abbildung 5: Synthese und Einzelkristallstrukturanalyse von Pentazolaten 2-6⁵

5: Yuangang Xu, Qian Wang, Cheng Shen, Qiuhan Lin, Pengcheng Wang & Ming Lu „A series of energetic metal pentazolate hydrates”, In: Nature, Band 549, S. 78-81

Strukturbeispiele: Pentazolat

- ▶ Reaktionskontrolle über MS und $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -NMR (markierter Stickstoff)
- ▶ Ausbildung von Wasserstoffbrücken (THF/Wasser)

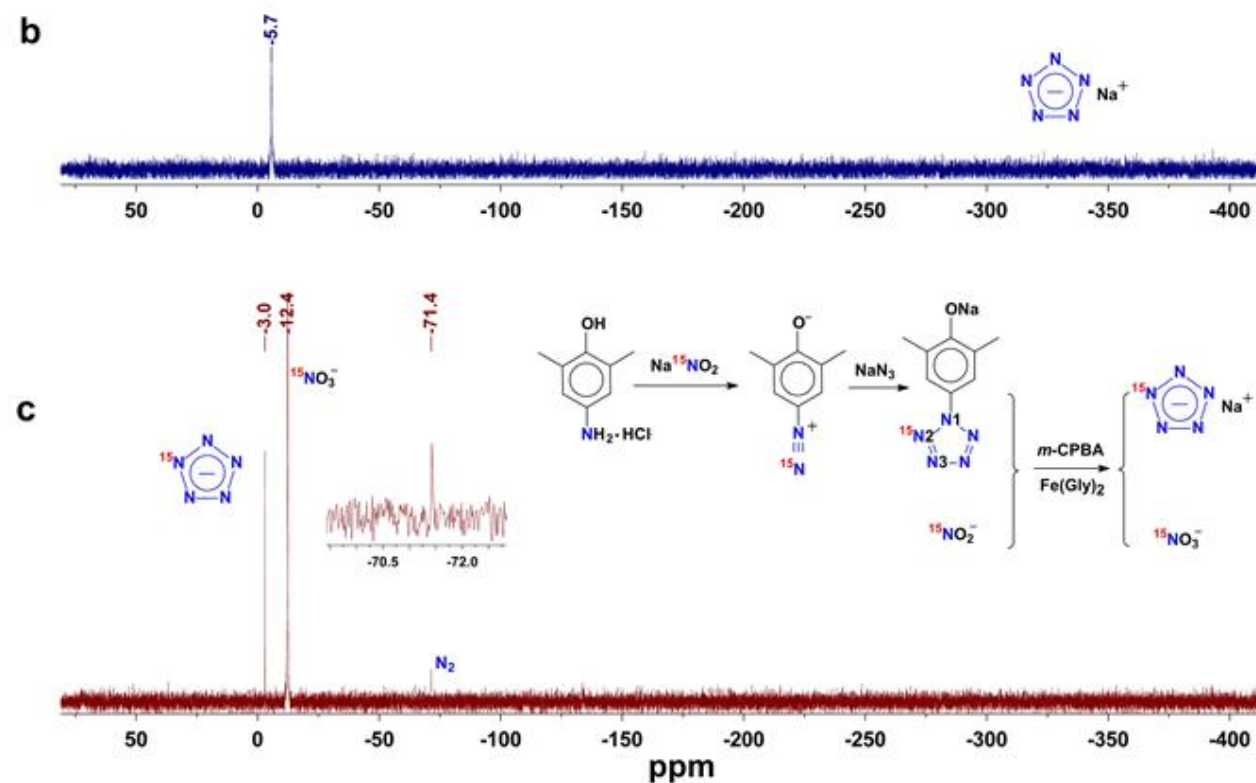


Abbildung 6: ^{15}N -NMR der Pentazolanionen⁵

Strukturbeispiele: Pentazolat

- ▶ Veränderung der Symmetrie des cyclo- N_5^-
- ▶ Kovalenter Charakter (Bindungslängen)
- ▶ Ähnliche Strukturverhältnisse

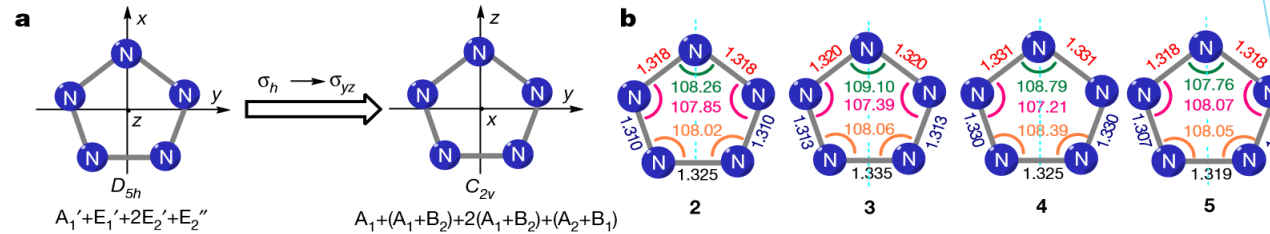


Abbildung 7: Symmetrieänderung und geometrische Parameter⁵

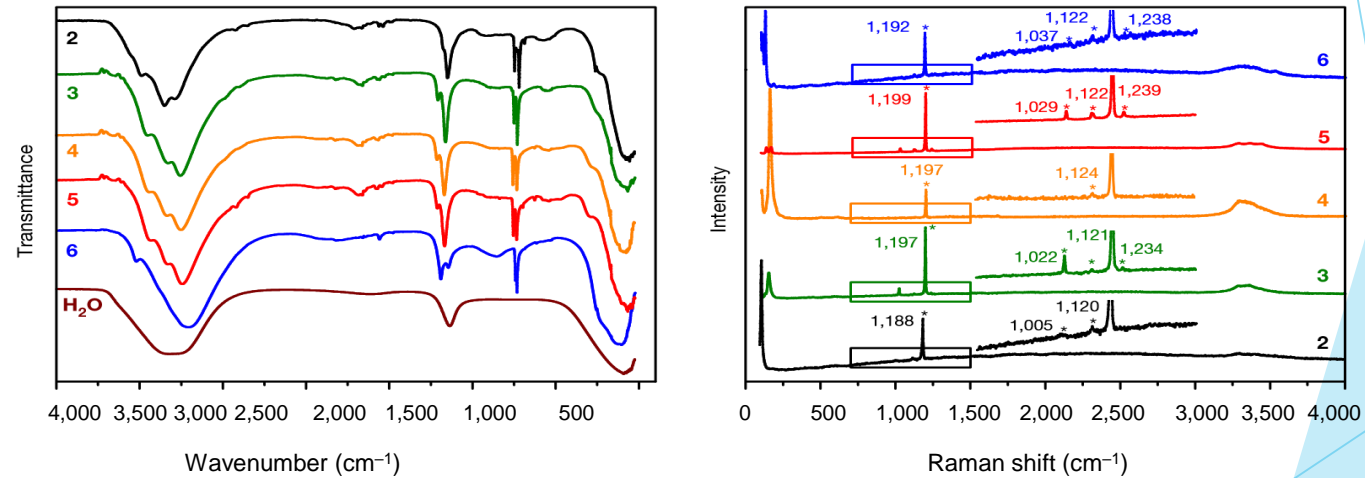


Abbildung 8: IR- und Raman-Spektren von 2-6⁵

Strukturbeispiele: Cyclo-P_n-Komplexe

- ▶ Isolobal zu Kohlenstoffarenen
- ▶ Verschieden große Phosphorhomozyklen (n=3-6)
- ▶ Höhere Reaktivität durch freie Elektronenpaare
- ▶ Unterschiedliches Koordinationsverhalten
- ▶ Problem (Unterschied zu cyclo-P₃ und cyclo-P₅ Sandwichkomplexen): Dimerisierung bzw. Bildung von doppelten cyclo-P₂ Komplexen

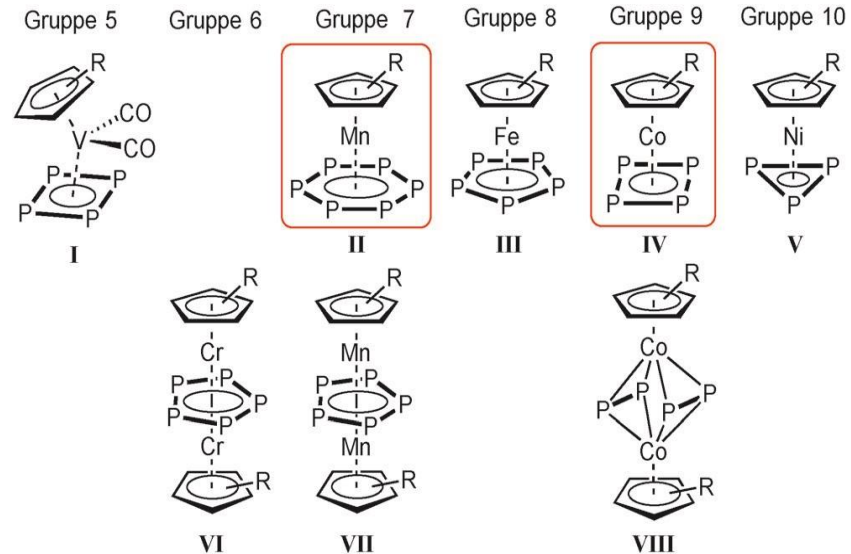


Abbildung 9: Ausgewählte Klassen von Polyphosphorligand-Komplexen von 3d-Elementen ⁶

6: Fabian Dielmann, Alexey Timoshkin, Martin Piesch, Gábor Balázs und Manfred Scheer „Der cyclo-P₄-Sandwichkomplex des Cobalts und seine Rolle bei der Bildung von Polyphosphorverbindungen“, In: Angew. Chem. 2017, 129, 1-7

Strukturbeispiele: Cyclo-P₄-Cobalt Komplex

- ▶ Erster Komplex, der nur von cyclo-P₄ und Cp koordiniert wird.
- ▶ Synthese von [Cp^{'''}Co(η₄-P₄)] (2) aus 14-VE-Cp^{'''}Co Metallfragment mit P₄, fest stabil
- ▶ ³¹P-NMR: δ = 165 ppm (s) bei -80 °C, weitere Signale bei höheren Temperaturen
- ▶ Optimierung: Lsm n-Pentan bei 0 °C

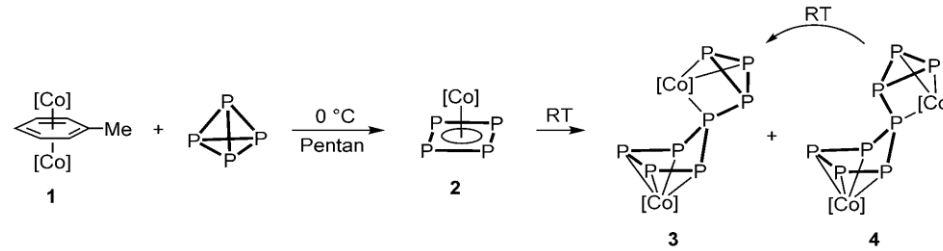


Abbildung 10: Synthese und Reaktivität des cyclo-P₄-Komplexes ⁶

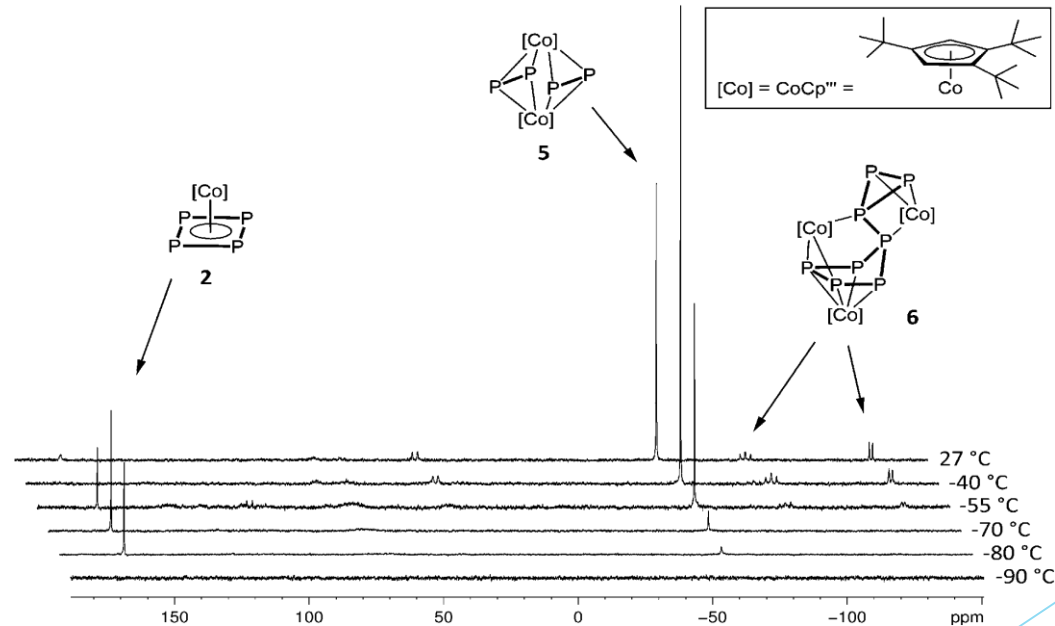


Abbildung 11: Tieftemperatur-³¹P-NMR-Spektren eines 2:1-Gemisches von P₄ und 1 in CD₂Cl₂ ⁶

Cyclo-P₄-Cobalt Komplex: Reaktivität und Strukturen

- ▶ Hohe Reaktivität von *cyclo*-P₄ mit CoCp^{'''}-Metallfragmenten
- ▶ Weitere Reaktionen von Oligomeren mit *cyclo*-P₄
- ▶ ¹H-NMR: Cp^{'''}-Liganden
- ▶ ³¹P-NMR: δ = 175,2 ppm (s) von *cyclo*-P₄
- ▶ Multiplett von AA'BCC'DXX' (wobei X=X' möglich) Spinsystem
- ▶ Ähnliche J_{PP} - Kopplungskonstanten von P₈ (Isomerie)

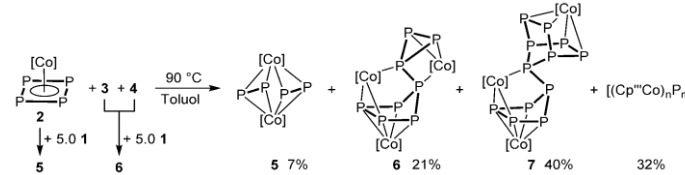


Abbildung 12: Reaktivität der einzelnen Komplexe⁶

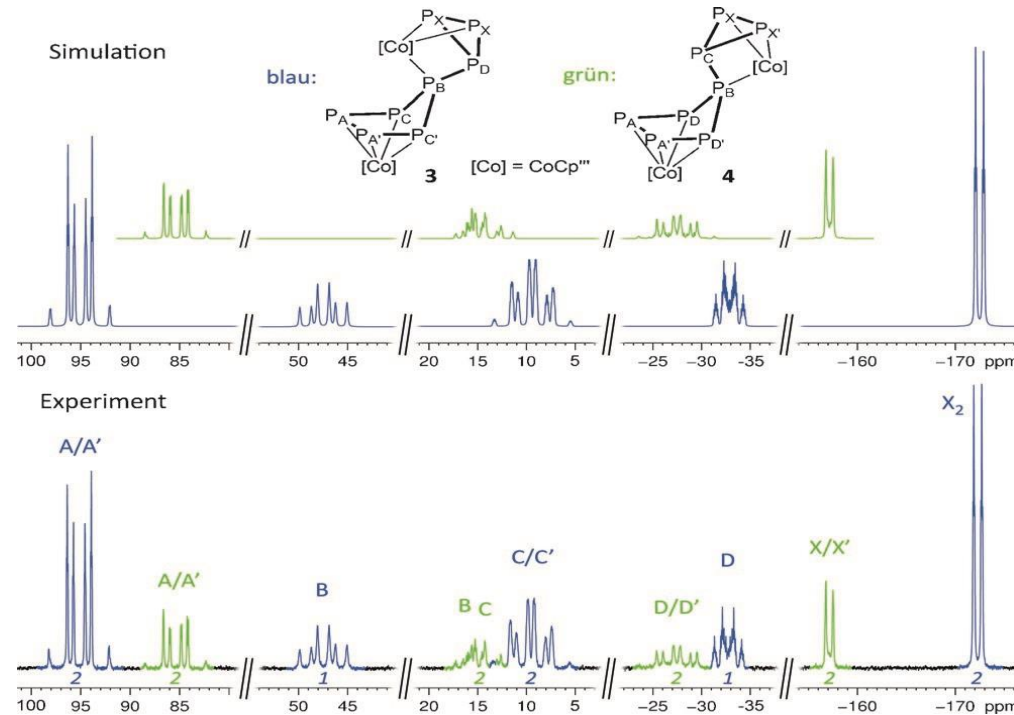


Abbildung 13: Ausschnitt aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆, 162.0 MHz, 300 K) einer 2, 3 und 4 enthaltenden Lösung⁶

Cyclo-P₄-Cobalt: Stabilität mittels DFT

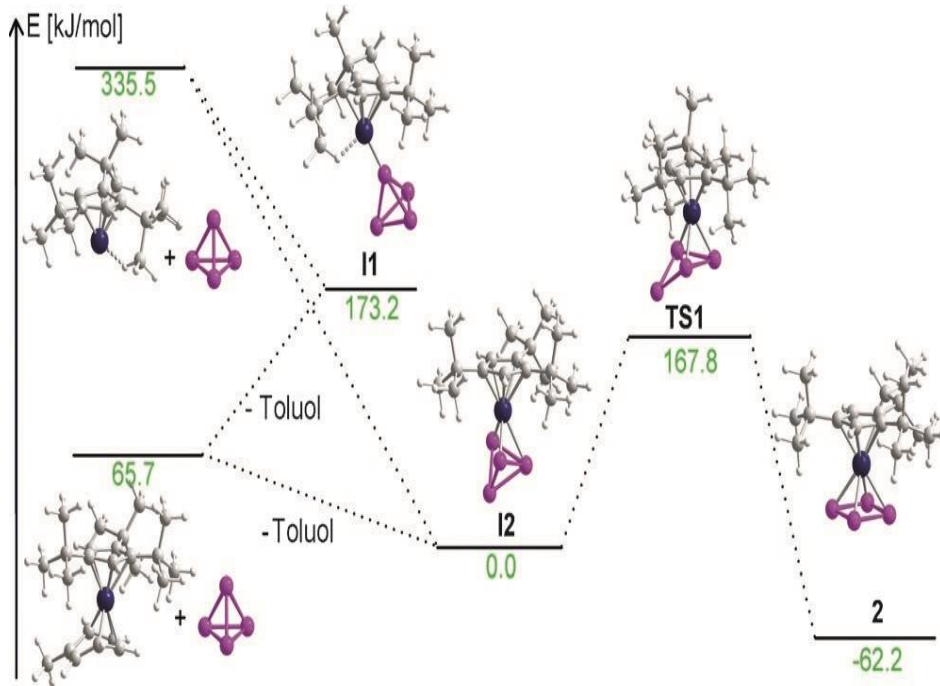


Abbildung 14: Relative Energien der Intermediate I1/I2 und des Übergangszustandes TS1 ⁶

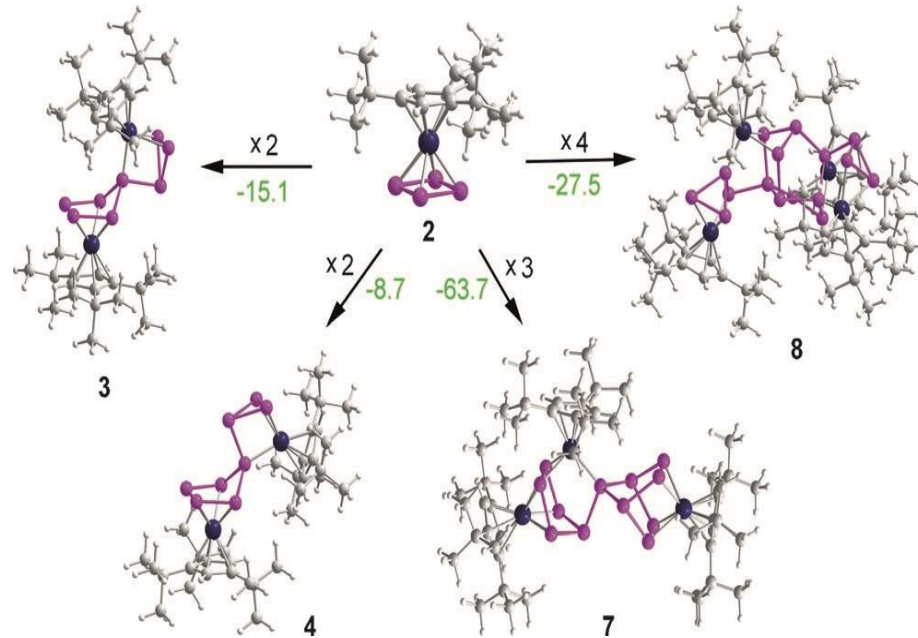


Abbildung 15: Energieminimierte Komplexe, grün: Reaktionsenthalpie in kJ mol⁻¹ ⁶

Weitere Beispiele: cyclo- X_n -Liganden

- ▶ Cyclo- Te_3^{2+} Einheit
- ▶ 4π -Elektronen, *Anti-Aromat*
- ▶ *Ungleiche Te-Te Bindungslängen*

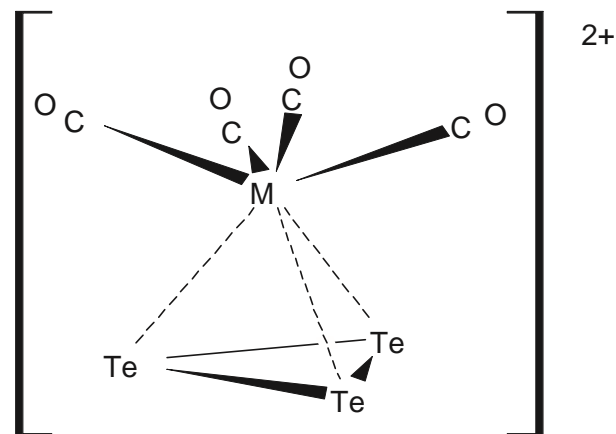


Abbildung 16: Röntgen-Kristallstruktur von $[(\eta^3-Te_3)M(CO)_4](SbF_6)_2$ ($M = W, Mo$)⁷

- ▶ cyclo- Pb_4^{4-} Einheit
- ▶ *Anti-Aromat 4π , aber Möglichkeiten zur Donierung*

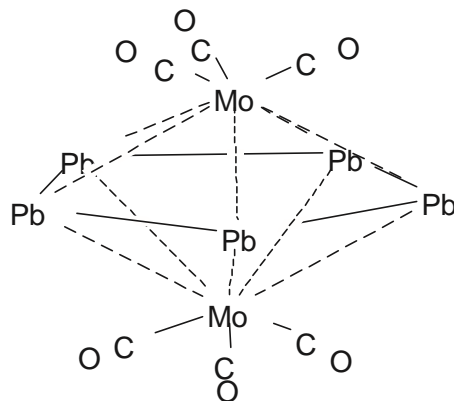


Abbildung 17: Kristallstruktur von $[\{Mo(CO)_3\}_2\{\mu-(\eta^5:\eta^5-Pb_5)\}]^{4-}$ ⁷

7: Edward Maslowsky Jr., Inorganic metallocenes: The structures and aromaticity of sandwich compounds of the transition elements with inorganic rings, Coordination Chemistry Reviews 255 (2011) 2746- 2763

Mögliche Anwendungen

- ▶ Junges Forschungsfeld (seit 2002)
- ▶ Analogien zu den Metallocenen möglich
 - ▶ Polymerisationskatalysatoren (Stabile Liganden ohne Tendenz zur Oligomerisierung)
 - ▶ Medizin: Tumorthherapie durch koordinierte und zielgerichtet eingebrachte Metallzentren (Einzelstabile Komplexe)
 - ▶ Sprengstoffe (instabile Liganden, z.B. Pentazole)
 - ▶ Bessere Handhabung gefährlicher Substanzen (z.B.: weißer Phosphor P_4)

Zusammenfassung

- ▶ Vielfältige Anwendung von anorganischen Liganden zur Stabilisierung von Metallkationen und vice versa
- ▶ Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen geben Voraussagen
- ▶ Anspruchsvolle Synthesechemie
- ▶ Nachweis durch Kombination vieler analytischer Methoden (MS, NMR, IR/Raman, Kristallstrukturanalyse...)

Literatur

- 1: T. J. Kealy, P. L. Pauson: A New Type of Organo-Iron Compound. In: Nature. Band 168, Nr. 4285, 1951, S.1039-1040
- 2: Eintrag zu [Cyclopentadienyl](#). In: [Römpp Online](#). Georg Thieme Verlag, abgerufen am 25. April 2018
- 3: Eugenijus Urnėžius, William W. Brennessel, Christopher J. Cramer, John E. Ellis, Paul von Ragué Schleyer: A Carbon-Free Sandwich Complex $[(P_5)_2Ti]^{2-}$, In: Science, Band 295, 2002, S.832-834
- 4: Lein, Matthias & Frunzke, Jan & Timoshkin, Alexey & Frenking, Gernot. (2001). Iron Bispentazole $Fe(\eta^5-N_5)_2$, a Theoretically Predicted High-Energy Compound: Structure, Bonding Analysis, Metal-Ligand Bond Strength and a Comparison with the Isoelectronic Ferrocene. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). 7. 4155-63
- 5: Yuangang Xu, Qian Wang, Cheng Shen, Qiuhan Lin, Pengcheng Wang & Ming Lu „A series of energetic metal pentazolate hydrates”, In: Nature, Band 549, S. 78-81
- 6: Fabian Dielmann, Alexey Timoshkin, Martin Piesch, Gábor Balázs und Manfred Scheer „Der cyclo- P_4 -Sandwichkomplex des Cobalts und seine Rolle bei der Bildung von Polyphosphorverbindungen“, In: Angew. Chem. 2017, 129, 1-7
- 7: Edward Maslowsky Jr., Inorganic metallocenes: The structures and aromaticity of sandwich compounds of the transition elements with inorganic rings, Coordination Chemistry Reviews 255 (2011) 2746- 2763
- 8: Stefan Pelties, Thomas Maier, Dirk Herrmann, Bas de Bruin, Christophe Rebreyend, Stefanie Grtner, Ilya G. Shenderovich, and Robert Wolf „Selective P_4 Activation by a Highly Reduced Cobaltate: Synthesis of Dicobalt Tetraphosphido Complexes“, In: Chem. Eur. J. 2016, 22, 1-11 www.chemeurj.org, 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Weitere Beispiele: Selektive P₄ Aktivierung

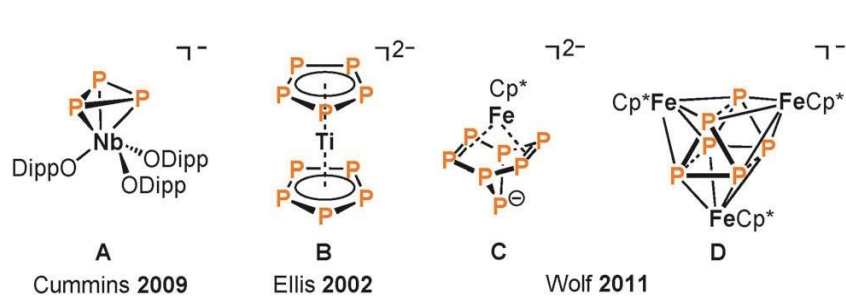
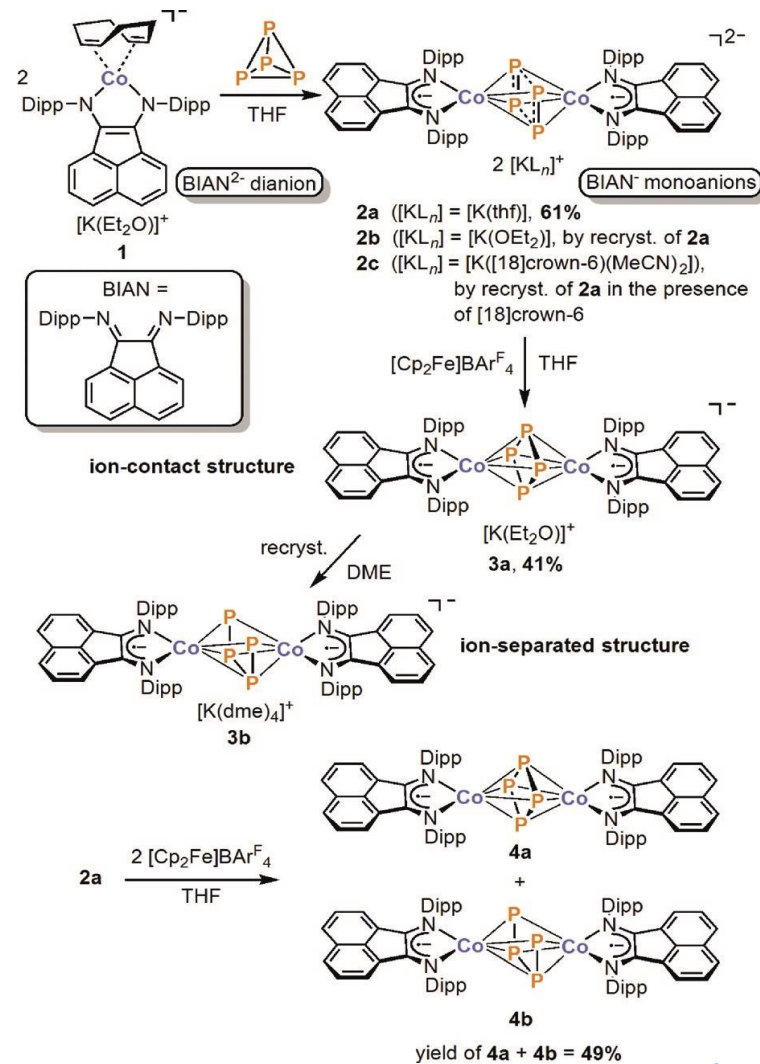


Abbildung 18: Anionische ÜM polyphosphido-Komplexe aus P₄-Aktivierung gewonnen. Cp* = C₅Me₅, Dipp = 2,6-iPr₂C₆H₃⁷

Abbildung 19 (rechts): Synthese eines Dicobalt-tetraphosphido-Komplexes⁷



8: Stefan Pelties, Thomas Maier, Dirk Herrmann, Bas de Bruin, Christophe Rebreyend, Stefanie Grtner, Ilya G. Shenderovich, and Robert Wolf „Selective P₄ Activation by a Highly Reduced Cobaltate: Synthesis of Dicobalt Tetraphosphido Complexes“, In: Chem. Eur. J. 2016, 22, 1-11 www.chemeurj.org, 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim