

BestMasters

David Hoffmann

Neuartige Ylidinkomplexe des Niobs

Synthese und Reaktionen



Springer Spektrum

BestMasters

Weitere Informationen zu dieser Reihe finden Sie unter
<http://www.springer.com/series/13198>

Mit „BestMasters“ zeichnet Springer die besten Masterarbeiten aus, die an renommierten Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz entstanden sind. Die mit Höchstnote ausgezeichneten Arbeiten wurden durch Gutachter zur Veröffentlichung empfohlen und behandeln aktuelle Themen aus unterschiedlichen Fachgebieten der Naturwissenschaften, Psychologie, Technik und Wirtschaftswissenschaften.

Die Reihe wendet sich an Praktiker und Wissenschaftler gleichermaßen und soll insbesondere auch Nachwuchswissenschaftlern Orientierung geben.

David Hoffmann

Neuartige Ylidinkomplexe des Niobs

Synthese und Reaktionen

Mit einem Geleitwort von
Prof. Dr. Alexander C. Filippou



Springer Spektrum

David Hoffmann
Bonn, Deutschland

BestMasters

ISBN 978-3-658-12813-5

ISBN 978-3-658-12814-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-658-12814-2

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Geleitwort

Der Aufbau und die Erforschung der Reaktivität neuartiger Verbindungen, in denen die beteiligten Elemente in ungewöhnlichen, bisher unbekanntem Bindungsmotiven auftreten, ist eine der herausforderndsten Aufgaben der modernen anorganischen Molekülchemie. Erst durch diese Pionierarbeit werden bis dahin etablierte Bindungstheorien auf die Probe gestellt und an ihre Grenzen geführt, um so den Weg zur Entwicklung neuer Modelle zu ebnen. Es ist dieser Prozess, die bekannten Bindungsmodelle durch das Experiment in Frage zu stellen, der uns hilft, die Natur der chemischen Bindung besser zu verstehen.

Während die p-Blockelemente der ersten Langperiode (B – O) bereitwillig p_π - p_π -Mehrfachbindungen eingehen, blieben Verbindungen, die Mehrfachbindungen zu einem p-Blockelement ab der dritten Periode enthalten, für lange Zeit unbekannt. Die Gründe hierfür sind die geringe kinetische und thermodynamische Stabilität ungesättigter Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente, welche mit der geringen Tendenz dieser Elemente zur isovalenten Hybridisierung ihrer s- und p-Valenzorbitale erklärt werden kann. So liegt beispielsweise Kohlenstoffdioxid unter Normalbedingungen als Gas vor, welches aus linearen Molekülen besteht, in denen das C-Atom über zwei C=O-Doppelbindungen an die O-Atome gebunden ist. Im Vergleich dazu ist SiO_2 unter Normalbedingungen fest und bildet in seiner stabilsten Modifikation, dem α -Quarz, ein dreidimensionales Gitter eckenverknüpfter SiO_4 -Tetraeder, in denen jedes Si-Atom vier Si-O-Einfachbindungen mit den umgebenden O-Atomen eingeht. Diese Beobachtung hielt als „Doppelbindungsregel“ Einzug in die Chemielehrbücher und führte zur Annahme, dass Mehrfachbindungen mit Beteiligung schwerer Hauptgruppenelemente unmöglich seien.

In den letzten 50 Jahren gelang es meist durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten eine Vielzahl von Gegen-

beispielen zu isolieren, welche der Doppelbindungsregel nicht folgen. Viele dieser Verbindungen gehen nicht nur ungewöhnliche Reaktionen ein, sondern weisen auch ungewöhnliche Strukturen auf, für deren Deutung neue bindungstheoretische Modelle entwickelt werden mussten.

In diesem Kontext beschäftigt sich meine Arbeitsgruppe mit der Chemie an niedervalenten Zentren der schweren Tetrele (Si – Pb). Ein besonderes Interesse gilt dabei Komplexen, in denen eine Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindung vorliegt. Während die Kohlenstoffvertreter (Übergangsmetall-Carbinkomplexe) 1973 erstmals von E. O. Fischer und Mitarbeitern isoliert und später insbesondere durch R. R. Schrock zu einer Klasse effizienter Katalysatoren für die Alkinmetathese mit zahlreichen Anwendungen in der Polymer- und Naturstoffsynthese ausgebaut werden konnten, war die Synthese der schweren Homologen (Silylidin-, Germylidin-, Stannylidin- und Plumblylidin-Komplexe) eine große Herausforderung. Um dieses Ziel zu erreichen, war nicht nur die Entwicklung neuer Strategien sondern auch die mühsame Erschließung geeigneter Tetrel(II)-Vorstufen unerlässlich. So gelang es meiner Gruppe in den letzten 15 Jahren, eine große Zahl von Ylidin-Komplexen zu isolieren, deren gemeinsames Merkmal das Vorliegen einer polaren Dreifachbindung zwischen Übergangsmetall und den Elementen Si – Pb in linearer Koordination ist. Während sich die ersten Studien auf die vielfältige Chemie der Ylidin-Komplexe von Metallen der Gruppe 6 (Cr – W) und auf bindungstheoretische Analysen konzentrierten, haben wir uns in den letzten Jahren der Frage zugewandt, inwieweit solche Bindungen auch mit den anderen d-Metallen und unterschiedlicher Konfiguration geknüpft werden können und damit ein breites Spektrum reaktiver Metall-Tetrel-Dreifachbindungen erschlossen werden kann.

Dieses Ziel hatte die Masterarbeit von David Hoffmann, in welcher erste Germylidin- und Stannylidin-Komplexe des Elements Niob vorgestellt werden. Nach einer eingehenden Literaturrecherche entschied sich Herr Hoffmann, dieses Ziel mittels nukleophiler Substitutionsreaktion von Carbonylniobaten(–I) mit Organote-

trell(II)halogeniden zu erreichen. Als Nukleophile dienten hierbei die sehr luftempfindlichen phosphansubstituierten Carbonylniobate(-I) $[\text{NR}_4][\text{Nb}(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-tmps})]$ (**32**, **33**; R = Et, Me), welche aus den Hexacarbonylniobaten(-I) $[\text{NR}_4][\text{Nb}(\text{CO})_6]$ (R = Me, Et) durch photochemischen CO-Ligandenaustausch mit dem Triphosphan $\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (tmps) hergestellt wurden. Die gesteigerte Nukleophilie der Niobate(-I) **32** und **33** war der Schlüssel zum Aufbau erster Vertreter der schweren Tetrylidin-Komplexe $[(\kappa^3\text{-tmps})(\text{CO})_2\text{Nb}\equiv\text{EAr}^{\text{Mes}}]$ (**37**, **47**; E = Ge, Sn).

Die experimentell anspruchsvolle Masterarbeit von David Hoffmann zeichnet sich durch den logischen Aufbau, die schlüssige und präzise Deutung der Experimente und die anschauliche Präsentation der Ergebnisse aus. Sie weist zudem den Weg zur Knüpfung erster Dreifachbindungen der schweren Elemente der Kohlenstoffgruppe mit Metallen der fünften Gruppe des Periodensystems, deren nicht vorhersehbare Reaktivität das Ziel zukünftiger Untersuchungen bleibt.

Die Lektüre spiegelt das intellektuelle Potential von David Hoffmann wider, dessen Anleitung zum selbstständigen wissenschaftlichen Arbeiten mir große Freude bereitete.

Prof. Dr. Alexander C. Filippou

Danksagung

Mein Dank richtet sich besonders an Herrn Prof. Dr. A. C. Filippou für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Betreuung anfertigen zu können und für seine ständige Hilfsbereitschaft in allen wissenschaftlichen Fragestellungen.

Außerdem möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Beck für die Übernahme der Zweitbegutachtung meiner Arbeit herzlich danken.

Desweiteren bedanke ich mich bei:

- Herrn Dr. K. W. Stumpf für die Betreuung während der praktischen Arbeiten.
- Herrn Dr. J. Tirrée dafür, dass er durch seinen ständigen Einsatz den Laborbetrieb am Laufen hält.
- Herrn Dr. G. Schnakenburg und Frau C. Rödde für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.
- den Damen und Herren der NMR-Abteilung für die Messung der NMR-Spektren in Lösung.
- Frau A. Martens, Frau C. Spitz und Frau K. Kühnel-Lysek für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Herrn Dr. B. Lewall für die Durchführung der elektrochemischen Messungen.
- Herrn Dr. G. Schnakenburg und Herrn Dr. J. Tirrée für die hilfreichen Ratschläge bei der Anfertigung dieser Arbeit.

- allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für das freundliche Arbeitsumfeld und die stete Hilfsbereitschaft.
- meiner Familie und meinen Freunden, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

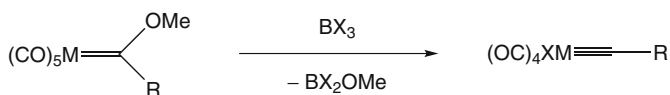
Geleitwort	V
Danksagung	IX
1 Einleitung	1
1.1 Erste Vertreter der Alkyldinkomplexe	1
1.2 Alkyldinkomplexe der Übergangsmetalle der Gruppe 5	2
1.3 Carbinanaloge Verbindungen der schweren Homologen	8
1.4 Aufgabenstellung	12
2 Diskussion	13
2.1 Synthesestrategien	13
2.2 Darstellung der Gruppe 5 Metallate	15
2.3 Reaktivität der Gruppe 5 Metallate	40
3 Zusammenfassung und Ausblick	77
4 Experimenteller Teil	83
4.1 Allgemeines	83
4.2 Synthesen und analytische Daten	86
4.2.1 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nb}(\text{CO})_6]$ (23)	86
4.2.2 Versuchte Synthese von $[(\kappa^3\text{-tmps})\text{Nb}(\text{CO})_3\text{I}]$ (31)	89
4.2.3 $[\text{Et}_4\text{N}][(\kappa^2\text{-tmps})\text{Nb}(\text{CO})_4]$ (32)	91
4.2.4 $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Nb}(\text{CO})_6]$ (24)	93
4.2.5 $[\text{Me}_4\text{N}][(\kappa^2\text{-tmps})\text{Nb}(\text{CO})_4]$ (33)	96
4.2.6 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ (25)	99
4.2.7 $[\text{Et}_4\text{N}][(\kappa^3\text{-tmps})\text{V}(\text{CO})_3]$ (34)	101
4.2.8 $[(\kappa^3\text{-tmps})(\text{CO})_2\text{Nb}\equiv\text{GeAr}^{\text{Mes}}]$ (37)	102
4.2.9 Versuch zur Reduktion von 37	106
4.2.10 Versuch zur Oxidation von 37	107

4.2.11	Reaktion von 37 mit MeOH	108
4.2.12	Reaktion von 37 mit Wasser	109
4.2.13	$[(\kappa^3\text{-tmps})(\text{CO})_3\text{Nb-SnAr}^{\text{Mes}}]$ (45)	110
4.2.14	Versuch zur Addition von Tetraethylammoniumchlorid an $\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{SnCl}$	111
4.2.15	Thermolyse von 45	112
4.2.16	Photolyse von 45	113
4.2.17	$[(\kappa^3\text{-tmps})(\text{CO})_2\text{Nb}\equiv\text{SnAr}^{\text{Mes}}]$ (47)	114
Anhang		117
1	Kristallographische Daten	117
2	Versuchs- und Spektrenverzeichnis	119
3	NMR-Spektren	123
4	Liste der verwendeten Abkürzungen	127

1 Einleitung

1.1 Erste Vertreter der Alkyldinkomplexe

Komplexe, in denen Kohlenstoff eine Dreifachbindung zu einem Übergangsmetall ausbildet, sind seit den 70er Jahren bekannt. Die ersten Vertreter dieser sogenannten Carbinkomplexe wurden von Fischer *et al.* im Jahre 1973 vorgestellt. Die Synthese erfolgte ausgehend von den Carbenkomplexen der allgemeinen Formel $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}]$, wobei M ein Metall der sechsten Gruppe ist, durch Umsetzung mit Bortrihalogeniden BX_3 (s. [Schema 1.1](#)).^[1] In Anlehnung an die ver-



Schema 1.1: Synthese des ersten Carbinkomplexes nach Fischer *et al.* (M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, I; R = Me, Ph).^[1]

wandten Carbenkomplexe lässt sich bei den Carbinkomplexen eine Einteilung in den Fischer-Typ (Metall in niedriger Oxidationszahl, π -Akzeptorliganden in der Koordinationssphäre des Metalls) und den Schrock-Typ (Metall in hoher Oxidationsstufe, π -Donorliganden in der Koordinationssphäre des Metalls) vornehmen.^[2] Die ersten Komplexe, welche der Schrockklasse zugeordnet werden konnten, wurden im Jahr 1978 von Schrock und Mitarbeitern dargestellt. So wurde beispielsweise der Komplex $[\text{CpTa}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}]$ mit zwei Äquivalenten PMe_3 umgesetzt, woraufhin sich nach Eliminierung von zwei Molekülen Toluol der Carbinkomplex $[\text{Cp}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_2\text{Ta}\equiv\text{CPh}]$ (**1**) bildete (s. [Schema 1.2](#) auf der nächsten Seite).^[3] Die Forschung über die Synthese und Reaktivität dieser Verbindungsklasse konzentrierte sich bald auf Molybdän- und Wolframkomplexe,^[4] sodass weitere Verbindungen mit einem Element der Gruppe 5 als Zentralmetall bis heute selten sind.



Schema 1.2: Synthese einer der ersten Schrock-Carbinokomplexe.^[3]

1.2 Alkyldinkomplexe der Übergangsmetalle der Gruppe 5

Neben dem oben genannten Alkyldinkomplex des Schrock-Typs **1** (s. [Schema 1.2](#)), gelang es derselben Arbeitsgruppe außerdem, das Derivat $[\text{Cp}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_2\text{Ta}\equiv\text{CCMe}_3]$ (**2**) sowie die Cp^* -Varianten der Verbindungen **1** und **2** darzustellen. Verbindung **2** wurde ausgehend vom Carbenkomplex $[\text{Cp}(\text{Cl})_2\text{Ta}=\text{CCMe}_3]$ via α -Wasserstoffabstraktion, einmal durch Zugabe einer externen Base (oberer Reaktionsweg), wie auch durch eine interne Base (unterer Reaktionsweg), dargestellt (s. [Schema 1.3](#) auf der nächsten Seite).^[3]

Um den Mechanismus der Bildung dieser Alkyldinkomplexe aufzuklären, führte die Arbeitsgruppe außerdem Experimente zur Reduktion des Carbenkomplexes $[\text{Cp}^*(\text{Cl})_2\text{Ta}=\text{CHCMe}_3]$ in Gegenwart von Phosphanen durch. Hierbei konnte der Hydridoalkyldinkomplex $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)_2(\text{H})\text{Ta}\equiv\text{CCMe}_3]$ (**3**) isoliert werden. Das dmpe-Derivat dieser Verbindung (**4**) konnte durch Reduktion des Tantal dialkyldinkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2]$ unter Anwesenheit des bidentaten Phosphanliganden dmpe (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan) hergestellt werden (s. [Schema 1.4](#) auf der nächsten Seite).^[5]

1982 beschrieben Schrock *et al.* eine weitere Klasse von Tantalalkyldinkomplexen. Bei den Verbindungen $[(\text{dmpe})_2\text{XTa}=\text{CHCMe}_3]$, wobei X ein schwach gebundener, anionischer π -Donorligand wie I^- , $\{\text{ClAlMe}_3\}^-$ oder $\{\text{CF}_3\text{SO}_3\}^-$ ist, lässt sich ein Gleichgewicht zwischen Alkylden- und Alkyldinkomplex $[(\text{dmpe})_2(\text{X})(\text{H})\text{Ta}\equiv\text{CCMe}_3]$