



ANORGANISCHE METALLOCENE

Schriftliche Ausarbeitung zum ACF-Seminar

Benjamin Becker
Betreuer: Dr. Jan Klett
09.05.2018

Inhalt

Einleitung.....	2
Historie	3
Strukturbeispiele	4
Metall-Pentazolate	4
Cyclo-P _n -Komplexe	7
Cyclo-P ₄ -Komplex	7
Weitere Beispiele: ÜM mit aromatischen, anorganischen Ringen	9
Cyclo-X ₃ -Liganden: Elemente der Gruppe 16	9
Cyclo-X ₅ -Liganden: Elemente der Gruppe 14	9

Einleitung

Als Metallocene bezeichnet man eine Gruppe metallorganischer Verbindungen, der ein zentrales Metallatom von zwei Cyclopentadien (Cp)-Liganden koordiniert wird. Diese wird auch Sandwichstruktur genannt. Das 1951 entdeckte Ferrocen, synthetisiert sowohl durch *Kealy et al.*¹ als auch *Miller et al.*², bildete dabei den Startschuss für die Entwicklung einer ganzen Reihe von Metallocenkomplexen³. Die Charakterisierung und damit Aufklärung der Struktur gelang Willkinson/Woodward (IR, Diamagnetismus)⁴ sowie Fischer/Pfab (Röntgen-Kristallstrukturanalyse)⁵. Das dabei eine ganze Bandbreite von chemischen Analysemethoden eingesetzt wurde, lässt die vielfältigen Eigenschaften der Metallocene bereits erahnen. Da für Aromaten typisches Verhalten wie Substitutions- statt Additionsreaktionen (Friedels-Craft-Acylierung am Ring⁶) nachgewiesen wurde, kam man auf die Bezeichnung *Metallocene*. 1973 erhielten Fischer/Wilkinson für ihre Arbeiten über metallorganische Verbindungen und die Aufklärung der Bindungsverhältnisse im Ferrocen den Nobelpreis in Chemie⁷.

Die anorganischen Metallocene (eng: inorganic Metallocenes) leiten sich davon ab, unterscheiden sich aber in den Liganden: Statt Cylopentadien (aus Kohlenstoff) kommen anorganische Liganden (aus Stickstoff, Phosphor, Arsen, Tellur sowie Bor, Aluminium, Silicium etc.) zum Einsatz. Ein erster wirklich anorganischer Ligand (isoster zu Benzol) ist das Borazin $B_3H_6N_3$, welches zuerst von Adolf Storck Anfang des 20. Jahrhunderts synthetisiert wurde⁸. Diese Verbindung führt bereits eine Grundproblematik der anorganischen Metallocene vor Augen: Die Frage nach der Aromatizität.

¹ T. J. Kealy, P. L. Pauson: *A New Type of Organo-Iron Compound*. In: *Nature*. Band 168, Nr.4285, 1951, S.1039–1040, [doi:10.1038/1681039b0](https://doi.org/10.1038/1681039b0)

² Samuel A. Miller, John A. Tebboth, John F. Tremaine: *Dicyclopentadienyliron*. In: *J. Chem. Soc.* 1952, S.632–635, [doi:10.1039/JR9520000632](https://doi.org/10.1039/JR9520000632)

³ Peter L. Pauson: *Ferrocene—how it all began*. In: *J. Organomet. Chem.*, 2001, 637–639. S. 3–6; ([PDF, 103 kB](#))

⁴ Geoffrey Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward: *The Structure of Iron Bis-cyclopentadienyl*. In: *J. A. Chem. Soc.* 1952, S.2125–2126, [doi:10.1021/ja01128a527](https://doi.org/10.1021/ja01128a527)

⁵ E. O. Fischer, W. Pfab: *Zur Kristallstruktur der Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels*. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* Band7, Nr.6, 1952, S.377–379, [doi:10.1002/zaac.19532740603](https://doi.org/10.1002/zaac.19532740603).

⁶ R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting: *A NEW AROMATIC SYSTEM*. In: *J. Am. Chem. Soc.* Band74, Nr.13, 1952, S.3458–3459, [doi:10.1021/ja01133a543](https://doi.org/10.1021/ja01133a543).

⁷ [Press Release: The Nobel Prize in Chemistry 1973](#). The Royal Swedish Academy of Sciences, 1973, abgerufen am 02. Mai 2018

⁸ A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. de Gruyter, Berlin 2007, [ISBN 978-3-11-017770-1](https://doi.org/10.1007/978-3-11-017770-1), S. 1116

Häufig werden folgende Kriterien⁹ für die Aromatizität genannt: Bindungslängenausgleich, magnetische Suszeptibilität und deren Anisotropie, Ringstromeffekte, NMR-Abschirmungen (Kernresonanzspektroskopie), aromatische Stabilisierungsenergie (ASE). Quantitativ wird dabei besonders die ASE (hier im Falle eines Chrom(0)-Komplexes¹⁰) und der *nucleus independent chemical shift*¹¹ (NICS) zu Rate gezogen.

Historie

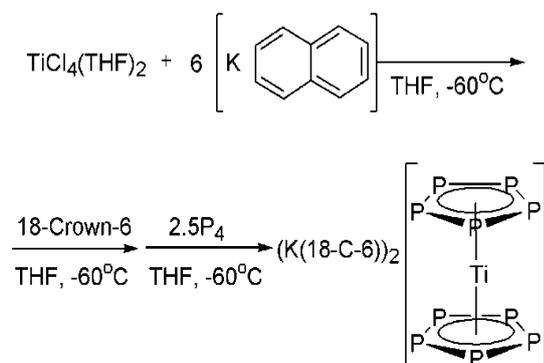


Abbildung 1: Synthese von $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ ¹²

Der erste vollständig anorganische Metallocen-Komplex $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ wurde 2002 von Urnėzius et al.¹² synthetisiert. Dabei wurde reduziertes Titan mit weißem Phosphor (P_4) bei niedrigen Temperaturen (unter 25° C) zu Reaktion gebracht und rötlichbraunes Salz erhalten. Ähnlich dem Ferrocen und der kohlenstoffbasierten Metallocene besitzt der Komplex eine parallele und planare Fünfring-Struktur, die symmetrisch vom Zentralatom koordiniert ist. Trotz nur 16 Valenzelektronen und formalem Titan(0)-Zentralatom ist der Komplex hitze- und luftbeständig (sowohl in fester als auch in flüssiger Phase). Computersimulationen (DFT: Dichtefunktionaltheorie) zeigen, dass die P_5 -Einheiten (Pentaphosphacyclopentadieny I) starke Akzeptor-Liganden sind, was zu Stabilisierung beiträgt.

Reaktionen von weißem Phosphor P_4 mit frühen Übergangsmetallen (ÜM) haben zu einer Reihe von Verbindungen mit P_n ($n=1-8$) Liganden geführt¹³ allerdings selten in Bezug auf Titan¹⁴. Wie in Abbildung 1 gezeigt, wurde das Ti(IV)-chlorid mit 6 Äq Kaliumnaphtolat in THF bei -60° C reduziert sowie mit Kronenether die Kaliumkationen maskiert. Der bräunliche pulverige Feststoff $[K(18\text{-Krone-}6)]_2^{2+}$ wurde dabei in 77% Ausbeute erhalten, was auf die Möglichkeit einer hohen Ausbeute an P_5 -Komplex bei der Zugabe von 2,5 Äq P_4 schließen lässt. Der resultierende anionische Komplex $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ kann bei tiefen Temperaturen das Gegenkation tauschen (z.B. gegen $(Ph_4P)_2^{2+}$ oder $(PPN)_2^{2+}$), wobei nach Aufreinigung allerdings nur Ausbeuten von 15-20% erhalten werden. Der Komplex konnte in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden (z.B. THF, Acetonitril, DMSO, Aceton, DMF) und ist thermisch stabil (bei 20° C zeitlich unbegrenzt lagerbar). Das Salz in Lösung wies

⁹ Paul von Ragué Schleyer, Haijun Jiao: *What is Aromaticity?* In: *Pure and Applied Chemistry*. Bd. 68, Nr. 2, 1996, S. 209–218, doi:10.1351/pac199668020209.

¹⁰ Gottfried Huttner, Bernhard Krieg: *Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0)*. In: *Chemische Berichte*. Bd. 105, Nr. 10, 1972, S. 3437–3444, doi:10.1002/cber.19721051031.

¹¹ Paul von Ragué Schleyer, Christoph Maerker, Alk Dransfeld, Haijun Jiao, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes: *Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe*. In: *Journal of the American Chemical Society*. Bd. 118, Nr. 26, 1996, S. 6317–6318, doi:10.1021/ja960582d.

¹² 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

¹³ O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **32**, 751 (1999)

¹⁴ H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 1153 (1987)

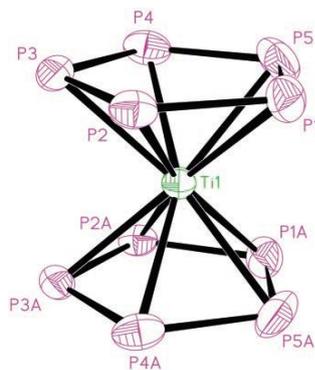


Abbildung 2: Molekulare Struktur von $[(P_5)_2Ti]^{2-12}$

Diamagnetismus auf (Evans-Methode¹⁵) und ergab scharfe Peaks im ^{31}P -NMR, die essentiell unabhängig von Lösungsmittel und Kation waren (121 MHz, 20°C): 60-63 ppm (parts per million). Festkörper ^{31}P -NMR zeigte ähnliche Schiffs, z.B. 68.6 ppm beim PPN^+ Salz (162 MHz, 20°C), und damit eine enge Verwandtschaft der Strukturen. Einzelkristall-Strukturanalysen mit den $(Ph_4P)_2^{2+}$ bzw. $(PPN)_2^{2+}$ -Kationen zeigten identische Anionen. Die Kationen sind dabei ununterscheidbar symmetrisch und vom anionischen $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ Komplex getrennt. Das Titan liegt in einer kristallografisch-zweifachen Achse, da die zwei P_5 Ringe symmetrisch und identisch sind. In Abbildung zwei sieht man die symmetrisch um das Zentralatom angeordneten P_5 -Liganden mit einem P1-Ti1-P1A-Außenwinkel von 178,5°.

Obwohl die Cp^* (Pentamethylcyclopentadien)- und P_5 -Liganden in strukturell charakterisierten Cp^*MP_5 (M= Fe, Ru) Mischsandwich-Komplexen gestaffelt vorliegen, so liegen die beiden P_5 -Liganden ekliptisch in $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ vor.

Strukturbeispiele

Metall-Pentazolate

Pentazol als aromatischer Stickstoff-Homozyklus ist in der aromatischen Synthesechemie schon länger von Interesse, allerdings gelang es erst 2002 das Pentazol-Anion N_5^- per ESI-MS¹⁶ (Elektronenspray-Massenspektroskopie) in Gas sowie 2016 in Lösung¹⁷ nachzuweisen. Pentazole sind meist hochgradig instabil und explosiv, was tiefe Temperaturen bei Synthese und Nachweis erfordert sowie die Einsatzmöglichkeiten vermindert.

Yuangang Xu *et al.*¹⁸ haben daher verschiedene Metall-Pentazol-Komplexe synthetisiert, um die stabilisierenden Eigenschaften von Metallzentren zu untersuchen. Dies geschah besonders im Hintergrund, dass größere Strukturen¹⁹ und darauf aufbauend Festkörper-Metall- N_5 Komplexe bereits synthetisiert werden konnten²⁰. Es wurde daher versucht, die cylo- N_5 -Metall-Komplexe durch Kationenaustausch von durch die Synthese bedingten Na^+ zu gewinnen. Mit der in Abbildung 3 gezeigten Vorgehensweise¹⁹ konnte luftstabiles, farbloses NaN_5 Pulver gewonnen werden, welches umkristallisiert wurde, um den $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O$ Hydrat-Komplex zu erhalten. Dieser Komplex wurde mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HR-MS) und ^{15}N -NMR analysiert.

¹⁵ D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2003 (1959)

¹⁶ Vij, A., Pavlovich, J. G., Wilson, W. W., Vij, V. and Christe, K. O. (2002), *Experimental Detection of the Pentaazacyclopentadienide (Pentazolate) Anion*, *cyclo-N5-*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 3051–3054. [doi:10.1002/1521-3773\(20020816\)41:16<3051::AID-ANIE3051>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020816)41:16<3051::AID-ANIE3051>3.0.CO;2-T)

¹⁷ B. Bazanov, U. Geiger, R. Carmieli, D. Grinstein, S. Welner, Y. Haas, *Detection of Cyclo-N5- in THF Solution* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13233. [doi:10.1002/anie.201605400](https://doi.org/10.1002/anie.201605400)

¹⁸ 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

¹⁹ Zhang, C., Sun, C., Hu, B., Yu, C. & Lu, M. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo-N5-* in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$. *Science* **355**, 374–376 (2017).

²⁰ Zhang, C. *et al.* A symmetric $Co(N_5)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ high-nitrogen compound formed by cobalt(II) cation trapping of a *cyclo-N5-* anion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 4512–4514 (2017).

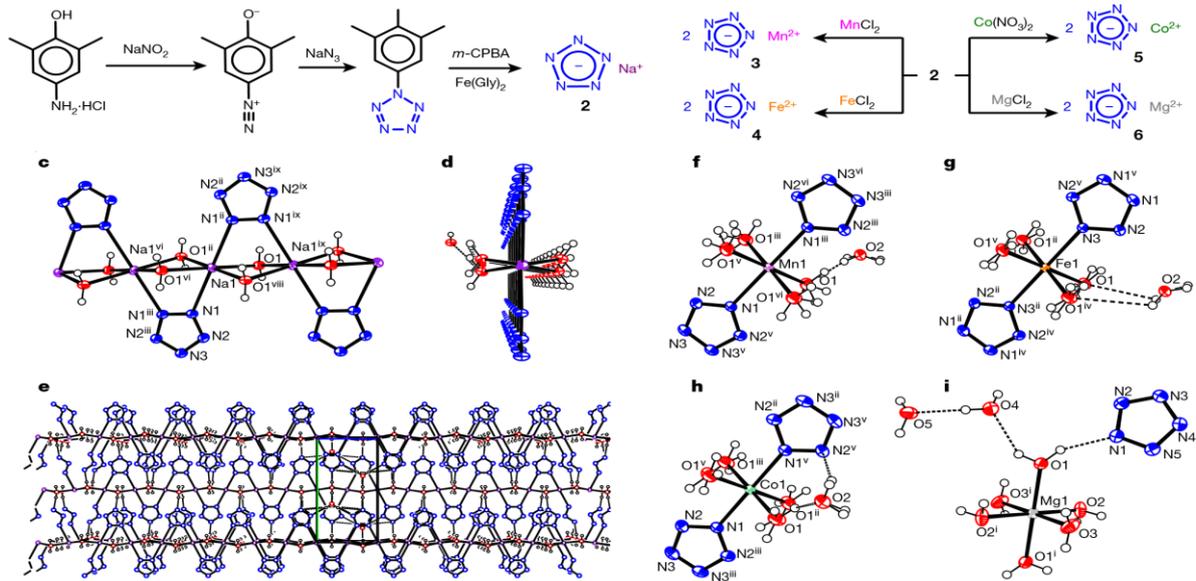


Figure 1 | Synthetic routes and single-crystal X-ray analysis of

molecular view of 2 normal to (100) (c), (001) (d) and (100) (e).

Abbildung 3: Synthese und Einzelkristallstrukturanalyse von Pentazolaten 2-6¹⁸

Bei der Synthese des Pentazolats wurde ein 4-Amino-2,5-Dimethyl-phenol genutzt, da dieses (als Phenolat) die Stabilität der entstehenden Diazoniumspezies sowie des Pentazolats (1,3-dipolare Cycloaddition) begünstigt.

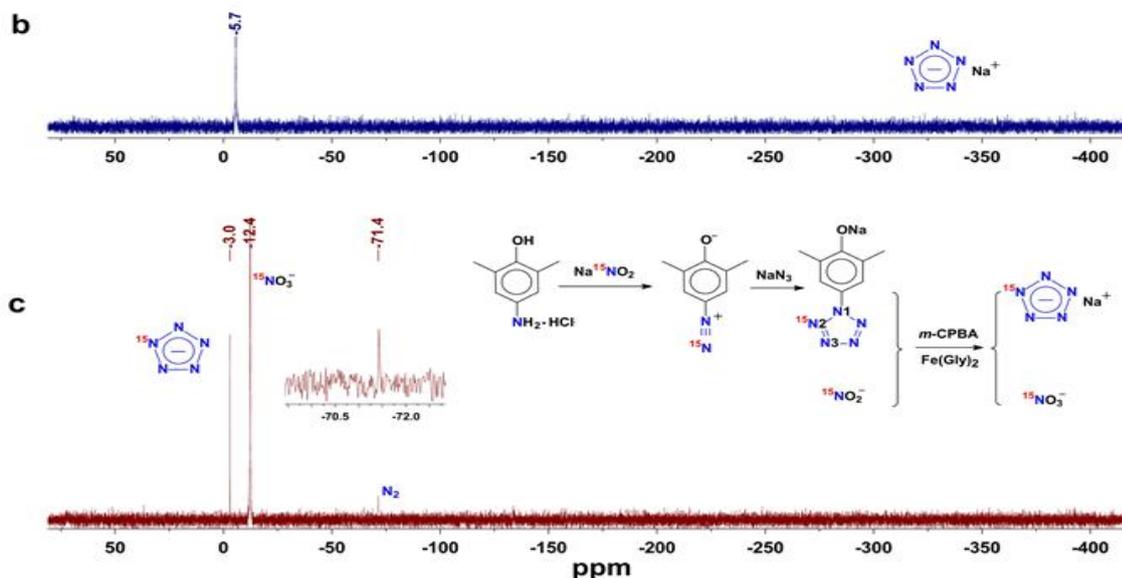


Abbildung 4: ¹⁵N-NMR der Pentazolatanions¹⁸

Der einzige Peak im ¹⁵N-NMR mit einer chemischen Verschiebung von -5,7 ppm (δ) konnte den theoretisch berechneten Verschiebungen des N₅⁻ (von -6,5 – 0 ppm) zugeordnet werden.²¹

Wenn allerdings ¹⁵N-markiertes Na¹⁵NO₂ für die Reaktion verwendet wurde und der Verlauf mittels ¹⁵N-NMR überwacht wurde, wurde für den ¹⁵N-markierten-N₅⁻ Ring eine andere Verschiebung bei -3,0 ppm gemessen. Das ¹⁵NO₂-Signal wurde zum Vergleich bei -12,4 ppm gemessen, was der Literatur

²¹ Burke, L. A., Butler, R. N. & Stephens, J. C. Theoretical characterization of pentazole anion with metal counter ions. Calculated and experimental ¹⁵N shifts of aryl diazonium, -azide and -pentazole systems. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1679–1684 (2001)

entspricht²². Bei Lösen des gewonnenen $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Salzes in wässrige Metallsalz-Lösungen (FeCl_2 , MgCl_2 , MnCl_2 und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) wurden die entsprechenden Metall- N_5 -Komplexe ($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) sowie $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**)) durch Metathese erhalten. Die gemessenen Einkristallstrukturen unterschieden sich dabei allerdings von allen theoretischen Vorhersagen über Metall-Pentazolate²³. Wie in Abbildung 3 zu sehen, kristallisiert der Natriumkomplex in Lösung in Form eines zweidimensionalen, porösen anorganisch-metallischen Rahmens in orthorhombischer C_{mcm} – Symmetrie, wobei die pentagonalen N_5^- Einheiten sich perfekt planar miteinander sowie perfekt coplanar mit angrenzenden Natrium-Atomen anordnen (Na-N1-N2-N3 Torsionswinkel beträgt 180°).

Die ÜM-Metallkomplexe (Mn, Fe, Co) kristallisieren alle in der orthorhombischen F_{mmm} Packung mit fast identischen Einheitszellen. Die N_5 -Ringe binden an das Zentralatom durch eine η^1 -Koordination und erscheinen perfekt coplanar.

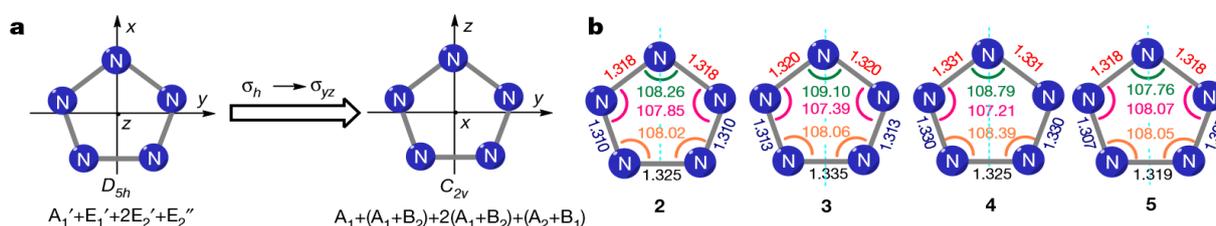


Abbildung 5: Symmetrieänderung und geometrische Parameter¹⁸

Die geometrischen Parameter (Abbildung 5) legen nahe, dass der cyclo- N_5 -Ligand nicht seine D_{5h} Symmetrie beibehalten kann, wenn er an ein Metallatom koordiniert. Stattdessen wird eine C_{2v} -Symmetrie ausgebildet, die neun fundamentale Moden besitzt. Die $(A_2 + B_1)$ Charaktere (von E_2'' abgeleitet) sind dabei weder IR- noch Raman-aktiv, während die $(A_1 + B_2)$ Charaktere (von E_1' abgeleitet) IR aktiv sind und experimentell beobachtet werden können. Diese reichen von $1,244$ – $1,256 \text{ cm}^{-1}$ (B_2) und $1,219$ – $1,236 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) und sind zwei starken N-N Streckschwingungen zuzuordnen. Die A_1 und $2(A_1 + B_2)$ Charaktere (von A_1' und $2E_2'$ abgeleitet) sind dagegen Raman-aktiv mit fünf theoretischen Peaks. Ein starker Peak bei $1,188$ – $1,199 \text{ cm}^{-1}$ kann der A_1 Mode zugeordnet werden, während die vier anderen $2(A_1 + B_2)$ Moden nur schwach intensive Banden ergeben, so dass effektiv nur drei Signale bei $1,234$ – $1,239$, $1,120$ – $1,124$ und $1,005$ – $1,037 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar sind.

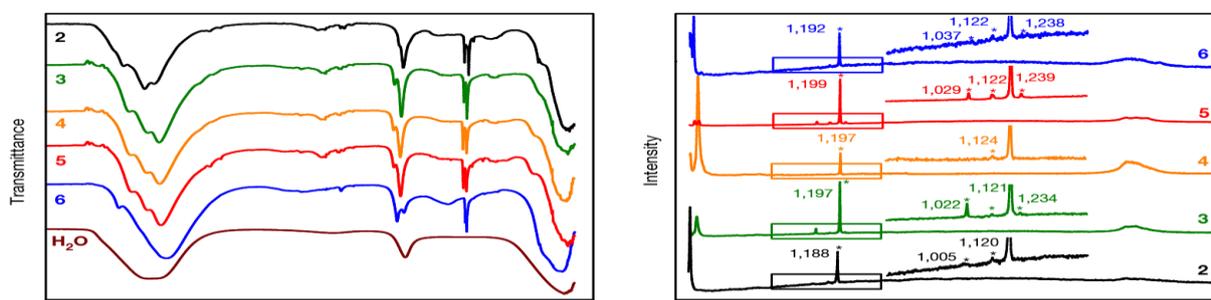


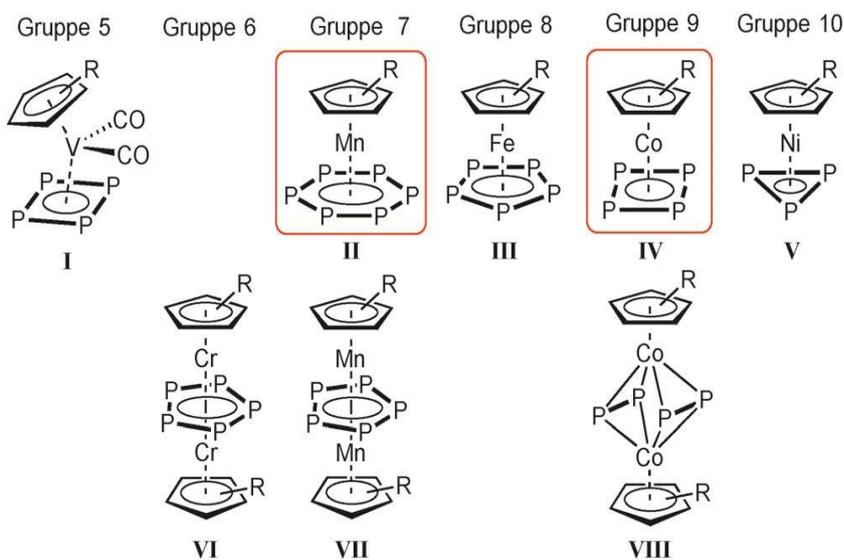
Abbildung 6: IR- und Raman-Spektren von 2-6¹⁸

²² Schroer, T., Haiges, R., Schneider, S. & Christe, K. O. The race for the first generation of the pentazolate anion in solution is far from over. *Chem. Commun.* 1607–1609 (2005)

²³ Choi, C., Yoo, H. W., Goh, E. M., Cho, S. G. & Jung, Y. $\text{Ti}(\text{N}_5)_4$ as a potential nitrogen-rich stable high-energy density material. *J. Phys. Chem. A* **120**, 4249–4255 (2016).

Cyclo-P_n-Komplexe

Im Gegensatz zu Stickstoffringen sind Phosphorringe bereits deutlich stabiler und erforschter, da sie nicht die Tendenz haben, sich zu Gasen zu zersetzen. Nichtsdestoweniger ist der weiße Phosphor P₄



an Luft selbstentzündlich und hochgiftig, daher sind stabilisierte Phosphorringe als Synthesebausteine hochgradig aktuell. Dabei sind besonders die Verbindungen von Interesse, die ein cyclo-P_n-Enddeck besitzen, da die direkte Stabilisierung von P-Homocyclen (insbesondere P₄) problematisch ist.

*Dielmann et al.*²⁴ haben mit dieser Zielsetzung einen Syntheseweg zum Sandwichkomplex

Abbildung 7: Ausgewählte Klassen von Polyphosphorligand-Komplexen von 3d-Elementen²⁴

[Cp^{'''}Co(μ⁴-P₄)] (2, Klasse IV), der einen cyclo-P₄-Liganden als Enddeck enthielt, gefunden. Der Komplex stellt dabei ein fehlendes Homologe in der Serie der cyclo-P_n-Sandwich-Komplexe der 3d-Elemente dar und zeigt eine Neigung zur Dimerisierung in Lösung unter Bildung zweier isomerer P₈-Komplexe [(Cp^{'''}Co)₂(μ, η⁴: η²: η¹-P₈)] (3 und 4). Reaktivitätsstudien zeigen, dass 2 und 3 mit weiteren [Cp^{'''}Co]-Fragmenten reagieren und dabei neue Komplexe [(Cp^{'''}Co)₂(μ, η²: η²-P₂)₂] (5) bzw. [(Cp^{'''}Co)₃P₈] (6) ergeben. Darüber hinaus zersetzen sich die Komplexe 2, 3 und 4 thermisch unter Bildung von 5, 6 und dem P₁₂-Komplex [(Cp^{'''}Co)₃P₁₂] (7). DFT-Berechnungen des P₄-Aktivierungsprozesses lassen auf einen η³-P₄-Co-Komplex als Schlüsselzwischenstufe sowohl bei der Synthese von 2 als auch bei der Bildung größerer Polyphosphorkomplexe über einen neuartigen Oligomerisierungsweg schließen.

Cyclo-P₄-Komplex

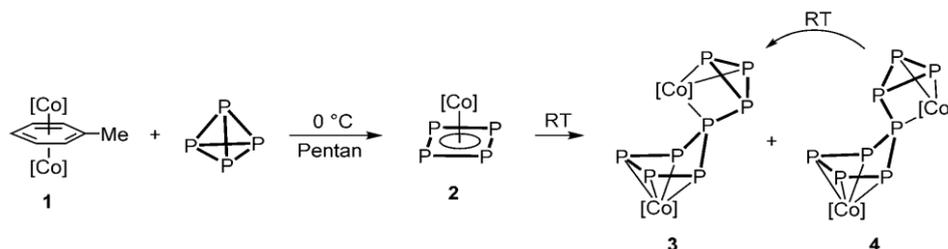


Abbildung 8: Synthese und Reaktivität des cyclo-P₄-Komplexes²⁴

Mit der in Abbildung 8 gezeigten Synthese konnte der gesuchte Komplex [Cp^{'''}Co(η₄-P₄)] (2) erzeugt werden, obwohl ein nicht-sterisch gehemmter Cp-Ligand verwendet wurde. Es wurde aus den NMR-

²⁴ 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

Daten folgter, dass Komplex (2) direkt aus der Reaktion eines 14-Valenzelektronen-Cp^{'''}Co-Fragments mit P₄ entstanden ist. Dieser an der Luft stabile Komplex, hat bei RT eine starke Tendenz zu dimerisieren. Dies liegt in der höheren Reaktivität des Phosphors durch freie Elektronenpaare und den Energiegewinn durch Abbau von thermodynamisch ungünstigen (quadratisch-planaren) Konformationen.

Dieses temperaturabhängige Bildungs- und Dimersierungsverhalten konnte durch ³¹P-NMR überprüft werden. Dabei wurden [(Cp^{'''}Co)₂(μ,η⁴:η⁴C₇H₈)] (1) und P₄ in CD₂Cl₂ als gefrorene Mischung ins NMR-Spektrometer eingeführt und während des Erwärmens gemessen. Bei Erwärmen auf -80°C zeigte sich im ³¹P-NMR ein Singulett bei δ = 165 ppm. Bei weiterer Erwärmung verschwand das Signal und es bildeten sich bei -55°C Signale der Komplexe (5) und (6). Da P₄ bei niedrigen Temperaturen sehr schlecht löslich ist, lässt dies auf die Entstehung des Komplexes [Cp^{'''}Co(μ⁴-P₄)] (2) schließen, der schnell mit sich selbst und weiteren Fragmenten oligomerisiert.

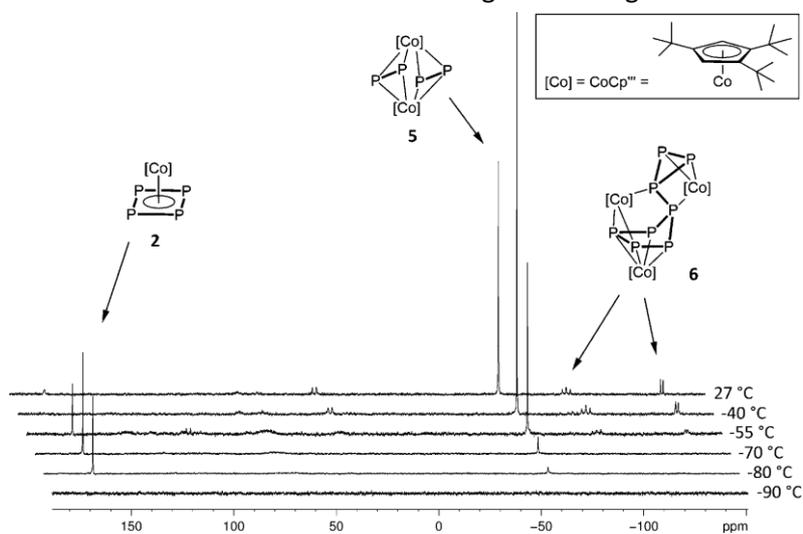


Abbildung 8: Tieftemperatur-³¹P-NMR-Spektren eines 2:1-Gemisches von P₄ und 1 in CD₂Cl₂, beginnend bei -90° C.²⁴

Die Trennung der einzelnen Anteile erfolgte mittels Säulenchromatographie. Es wurde eine rote Fraktion [Cp^{'''}Co(μ⁴-P₄)] (2) sowie eine braune Fraktion der beiden isomeren P₈-Komplexe [(Cp^{'''}Co)₂(μ,η₄:η₂:η₁-P₈)] (3) und [(Cp^{'''}Co)₂(μ,η₄:η₂:η₁-P₈)] (4) sowie Spuren des P₁₂-Komplexes [(Cp^{'''}Co)₃P₁₂] (7) enthalten. Dies lässt auf eine während der Säulenchromatographie stattfindende Oligomerisierung von 2 schließen, insbesondere deshalb, weil die 5–7 und größere P_n-Komplexe enthaltenden Fraktionen erst nachfolgend mit Toluol eluiert wurden.

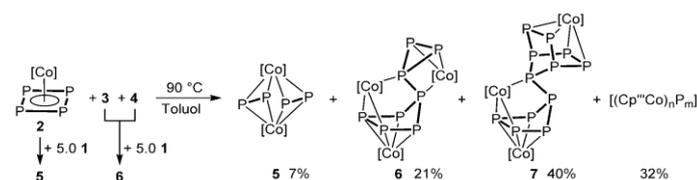


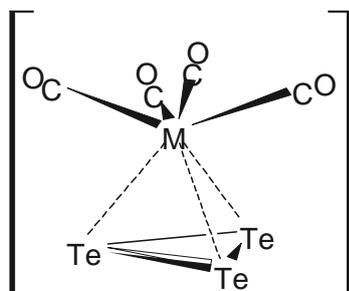
Abbildung 9: Reaktivität der einzelnen Komplexe²⁴

Die Oligomerisierung kann auch zielgerichtet durch Zugabe des Cp^{'''}Co-Fragments gesteuert werden. Ansonsten läuft sie thermodynamisch kontrolliert in Richtung Gemische größerer Komplexe.

Einkristalle von 2 wurden durch das schnelle Verdampfen von n-Pentan aus einer frisch präparierten Lösung von 2 erhalten. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Identität von 2 als einen cyclo-P4-Sandwichkomplex (Abbildung 3A), der einen fast perfekt quadratisch-planaren P4-Liganden enthielt. Die P-P-P-Bindungswinkel unterscheiden sich um weniger als 1° bei einer Winkelsumme von 360.0°. Der Cp'''-Ring und der P4-Ring sind gegeneinander um 1° gekippt.

Weitere Beispiele: ÜM mit aromatischen, anorganischen Ringen

Cyclo-X₃-Liganden: Elemente der Gruppe 16

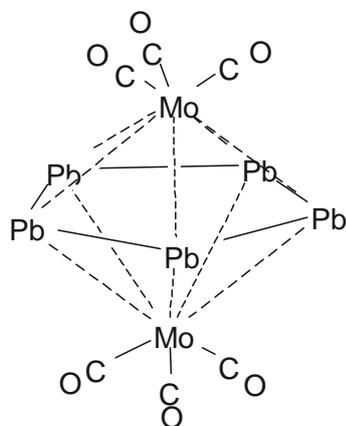


²⁺ Eine Energielücke zwischen cyclo-X₃ (X= O, S) Liganden Donor und ÜM-Carbonyl-Fragment Akzeptor Orbitalen sorgen für instabile Komplexe. Berechnungen zeigen, dass diese Lücke durch Ersetzung von schwächeren CO-Liganden durch die sehr starken π-Akzeptoren NO⁺ verringert werden kann. Beispielhaft dafür ist $[(\eta^3\text{-O}_3)\text{M}(\text{NO})_3]^{3+}$ (M=Cr,Mo,W,Fe,Ru,Os)²⁵.

Abbildung 10²⁶: Röntgen-Kristallstruktur von $[(\eta^3\text{-Te}_3)\text{M}(\text{CO})_4](\text{SbF}_6)_2$ (M = W²⁷, Mo²⁸)

Der in Abbildung 10 gezeigte Antiaromat besitzt leicht verschiedene Te-Te Bindungslängen durch sein 4π-Elektronen cyclo-Te₃²⁺-Einheit.

Cyclo-X₅-Liganden: Elemente der Gruppe 14



Ein planares cyclo-Pb⁴⁻ Anion verbrückt kovalent die zwei Mo(CO)₃ Einheiten im in Abbildung 11 gezeigten Komplex. Das cyclo-Pb⁴⁻ doniert dabei viel Ladung in die Mo(CO)₃-Fragmente. Donierung von formal einem Elektron in jedes der Mo(CO)₃-Fragmente würde die Antiaromatizität (4π) in Aromatizität (2π) ändern.

Abbildung 11²⁶: Kristallstruktur von $[\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2\{\mu\text{-}(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Pb}_5)\}]^{4-}$ ²⁹

²⁵ B. Flemmig, P.T. Wolczanski, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 1278. [64] B.M. Cossairt, M.-C. Diawara, C.C. Cummins, Science 323 (2009) 602.

²⁶ 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

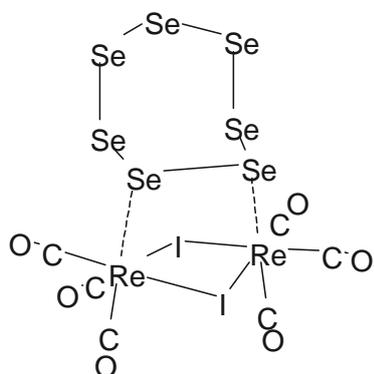
²⁷ R. Faggiani, R.J. Gillespie, C. Campana, J.W. Kolis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 485.

²⁸ A. Seigneurin, T. Makani, D.J. Jones, J. Rozière, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1987) 2111

²⁹ B. Le Guennic, H. Jiao, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, S. Ghosh, M. Shang, A.M. Beatty, A.L. Rheingold, T.P. Fehlner, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 3203. [128] M.-D. Su, S.-Y. Chu, J. Phys. Chem. 93 (1989) 6043

Cyclo-X₇-Liganden: Elemente der Gruppe 13

Eine verbrückender cylo-Se₇ Gruppe in Sesselkonformation ist koordiniert zu den zwei Rheniumatomen im in Abbildung 12 gezeigten Komplex.



Diese und andere Beispiele zeigen, dass die ÜM-Komplexe (d- und f-Block-Elemente) als Liganden sowohl theoretisch möglich (DFT) als auch nachweisbar sind. Dabei sind neue Arten von Aromatizität durch größere beteiligte Elektronensysteme möglich.

Abbildung 12²⁶: Kristallstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-I})_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)$

Quellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

- ¹ T. J. Kealy, P. L. Pauson: *A New Type of Organo-Iron Compound*. In: *Nature*. Band 168, Nr.4285, 1951, S.1039–1040, [doi:10.1038/1681039b0](https://doi.org/10.1038/1681039b0)
- ² Samuel A. Miller, John A. Tebboth, John F. Tremaine: *Dicyclopentadienyliron*. In: *J. Chem. Soc.* 1952, S.632–635, [doi:10.1039/JR9520000632](https://doi.org/10.1039/JR9520000632)
- ³ Peter L. Pauson: *Ferrocene—how it all began*. In: *J. Organomet. Chem.*, 2001, 637–639. S. 3–6; [\(PDF, 103 kB\)](#)
- ⁴ Geoffrey Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward: *The Structure of Iron Biscyclopentadienyl*. In: *J. A. Chem. Soc.* 1952, S.2125–2126, [doi:10.1021/ja01128a527](https://doi.org/10.1021/ja01128a527)
- ⁵ E. O. Fischer, W. Pfab: *Zur Kristallstruktur der Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels*. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* Band7, Nr.6, 1952, S.377–379, [doi:10.1002/zaac.19532740603](https://doi.org/10.1002/zaac.19532740603).
- ⁶ R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting: *A NEW AROMATIC SYSTEM*. In: *J. Am. Chem. Soc.* Band74, Nr.13, 1952, S.3458–3459, [doi:10.1021/ja01133a543](https://doi.org/10.1021/ja01133a543).
- ⁷ [Press Release: The Nobel Prize in Chemistry 1973](#). The Royal Swedish Academy of Sciences, 1973, abgerufen am 02. Mai 2018
- ⁸ A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. de Gruyter, Berlin 2007, ISBN 978-3-11-017770-1, S. 1116
- ⁹ Paul von Ragué Schleyer, Haijun Jiao: *What is Aromaticity?* In: *Pure and Applied Chemistry*. Bd. 68, Nr. 2, 1996, S. 209–218, [doi:10.1351/pac199668020209](https://doi.org/10.1351/pac199668020209).
- ¹⁰ Gottfried Huttner, Bernhard Krieg: *Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0)*. In: *Chemische Berichte*. Bd. 105, Nr. 10, 1972, S. 3437–3444, [doi:10.1002/cber.19721051031](https://doi.org/10.1002/cber.19721051031).
- ¹¹ Paul von Ragué Schleyer, Christoph Maerker, Alk Dransfeld, Haijun Jiao, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes: *Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe*. In: *Journal of the American Chemical Society*. Bd. 118, Nr. 26, 1996, S. 6317–6318, [doi:10.1021/ja960582d](https://doi.org/10.1021/ja960582d).
- ¹² Eugenijus Urnėžius, William W. Brennessel, Christopher J. Cramer, John E. Ellis, Paul von Ragué Schleyer:
A Carbon-Free Sandwich Complex $[(\text{P}_5)_2\text{Ti}]^2$, In: *Science*, Band 295, 2002, S.832–834
- ¹³ O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **32**, 751 (1999)
- ¹⁴ H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 1153 (1987)
- ¹⁵ D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2003 (1959)

- ¹⁶ Vij, A., Pavlovich, J. G., Wilson, W. W., Vij, V. and Christe, K. O. (2002), *Experimental Detection of the Pentaazacyclopentadienide (Pentazolate) Anion, cyclo-N5⁻*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 3051–3054. [doi:10.1002/1521-3773\(20020816\)41:16<3051::AID-ANIE3051>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020816)41:16<3051::AID-ANIE3051>3.0.CO;2-T)
- ¹⁷ B. Bazanov, U. Geiger, R. Carmieli, D. Grinstein, S. Welner, Y. Haas, *Detection of Cyclo-N5⁻ in THF Solution* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13233. [doi:10.1002/anie.201605400](https://doi.org/10.1002/anie.201605400)
- ¹⁸ 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
- ¹⁹ Zhang, C., Sun, C., Hu, B., Yu, C. & Lu, M. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo-N5⁻* in (N5)6(H3O)3(NH4)4Cl. *Science* **355**, 374–376 (2017).
- ²⁰ Zhang, C. *et al.* A symmetric Co(N5)2(H2O)4·4H2O high-nitrogen compound formed by cobalt(II) cation trapping of a cyclo-N5⁻ anion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 4512–4514 (2017).
- ²¹ Burke, L. A., Butler, R. N. & Stephens, J. C. Theoretical characterization of pentazole anion with metal counter ions. Calculated and experimental ¹⁵N shifts of aryl diazonium, -azide and -pentazole systems. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1679–1684 (2001)
- ²² Schroer, T., Haiges, R., Schneider, S. & Christe, K. O. The race for the first generation of the pentazolate anion in solution is far from over. *Chem. Commun.* 1607–1609 (2005)
- ²³ Choi, C., Yoo, H. W., Goh, E. M., Cho, S. G. & Jung, Y. Ti(N5)4 as a potential nitrogen-rich stable high-energy density material. *J. Phys. Chem. A* **120**, 4249–4255 (2016).
- ²⁴ 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
- ²⁵ B. Flemmig, P.T. Wolczanski, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 1278. [64] B.M. Cossairt, M.-C. Diawara, C.C. Cummins, *Science* 323 (2009) 602.
- ²⁶ 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
- ²⁷ R. Faggiani, R.J. Gillespie, C. Campana, J.W. Kolis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 485.
- ²⁸ A. Seigneurin, T. Makani, D.J. Jones, J. Rozière, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 2111
- ²⁹ B. Le Guennic, H. Jiao, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, S. Ghosh, M. Shang, A.M. Beatty, A.L. Rheingold, T.P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3203. [128] M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6043

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1+2: Eugenijus Urnėžius, William W. Brennessel, Christopher J. Cramer, John E. Ellis, Paul von Ragué Schleyer: A Carbon-Free Sandwich Complex [(P₅)₂Ti]²⁻, In: *Science*, Band 295, 2002, S.832-834

Abbildung 3-6: 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

Abbildung 7-9: 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

Abbildung 10-12: 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