

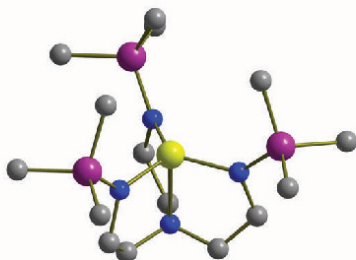


Sven Schneider (Autor)

Triamidoaminkomplexe des Chrom (II - IV) und Kobalt (II)

Sven Schneider

Triamidoaminkomplexe des
Chrom (II - IV) und Kobalt (II)



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3274>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

A Einleitung

A.1 Einführung

Das Metall Chrom wurde im Jahr 1797 von Louis Vauquelin entdeckt.^[1] Der Name, den das Element für die vielfältigen Farben seiner Verbindungen erhielt, spiegelt die reichhaltige Koordinations- und Organometallchemie wieder, die 10 bekannte Oxidationsstufen zwischen -IV und +VI abdeckt. Aufgrund ihrer großen thermodynamischen Stabilität, kinetischen Inertheit und Konfigurationsstabilität spielten oktaedrische Chrom(III)komplexe eine wichtige Rolle in der Entwicklung der Komplexchemie und der Untersuchung von Substitutionsmechanismen von Koordinationsverbindungen.

In der Natur werden fast ausschließlich die Oxidationsstufen +III (z. B. Chromit FeCr_2O_4) und +VI (z. B. Crocoit PbCrO_4) vorgefunden. Etwa 85% der geförderten Chromerze werden für chromhaltige Legierungen verwendet. Unter den Koordinationsverbindungen des Chroms finden mengenmäßig vor allem Chrom(III)salze als Gerbstoffe in der Lederindustrie und Chromate(VI) zum Holzschutz Verwendung.^[2] Ferromagnetische $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{O}_2$ -Pigmente werden zur Herstellung magnetischer Bänder verwendet.^[3] Chrom(VI)verbindungen sind aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials beliebte Oxidationsmittel in der organischen Chemie.^[4]

Chrom ist ein essentielles Spurenelement für Säugetiere.^[5] Chromhaltige Proteine sind für die Metabolisierung von Kohlenhydraten nötig. Ihre Struktur wurde noch nicht aufgeklärt, sie enthalten aber nach spektroskopischen Studien Chrom in der Oxidationsstufe +III. Dagegen sind Chrom(VI)verbindungen sehr toxisch und potentiell carcinogen. Chromate(VI) können durch die Zellmembran diffundieren und werden dort über Cr^{V} und Cr^{IV} zu Cr^{III} reduziert. Die Reaktionspfade des Redoxsystems sind noch nicht vollständig geklärt.

Auch metallorganische Chromverbindungen finden zahlreiche Anwendungen. In der organischen Synthese werden z. B. Fischer-Carbenkomplexe des Chroms zur Cyclopropanierung von Olefinen oder für Aren- und Heteroarensynthesen (Dötz-Reaktion) eingesetzt.^[6] Auch

¹ chroma (griech. χρωμα) = Farbe

² H. Knopf, J. Halstenberg, P. Schmidt „*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“ 6. Auflage, Elektronische Ausgabe, **1998**.

³ M. Ohlinger „*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“ 6. Auflage, Elektronische Ausgabe, **1998**.

⁴ G. Cainelli, G. Cardillo “*Chromium Oxidations in Organic Chemistry*” **1984**, Springer, New York.

⁵ J. B. Vincent “*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*” (Hrsg.: R. B. King), **1994**, Wiley, New York, S. 661-665.

⁶ K. H. Dötz *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573-594.

Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ haben in der organischen Chemie große Bedeutung erlangt. So werden beispielsweise auch elektronenreiche Aromaten durch Koordination an ein $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment nukleophiler Substitution gut zugänglich.^[7] Die Organometallchemie des Chroms ist von großer industrieller Relevanz; Chromkatalysatoren werden im Phillips- und im Union-Carbide-Prozess zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt. In den letzten Jahren war die Entwicklung von Modellspezies für diese Katalysatoren Gegenstand reger Forschung.^[8]

Die metallorganische Chemie des Chroms in den mittleren Oxidationsstufen +II bis +V wird bei Abwesenheit von starken π -Akzeptorliganden durch den häufig auftretenden Paramagnetismus und dessen Auswirkungen auf die Strukturaufklärung mittels NMR Spektroskopie allerdings deutlich erschwert.

A.1.1 Koordinations- und Organometallchemie des Chroms^[9]

Die Koordinationschemie der Übergangsmetalle kann mit dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Konzept) sehr grob in zwei Klassen eingeteilt werden.^[10] Weiche, elektronenreiche Metalle, typischerweise die späteren Übergangsmetalle wie die der Platingruppe in niedrigen Oxidationsstufen, bevorzugen π -Akzeptorliganden (weiche Liganden z. B. CO, Isonitrile, Olefine, N_2 , PF_3), welche die hohe Elektronendichte am Metall gut abfangen können. Dagegen bevorzugen harte Metallzentren, z. B. die Übergangsmetalle der 3. bis 5. Nebengruppen in hohen Oxidationsstufen, harte Liganden, d. h. gute σ - (z. B.

⁷ M. F. Semmelhack "Comprehensive Organic Syntheses" (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), **1991**, Band 4, Pergamon, Oxford, S. 517ff.

⁸ (a) K. H. Theopold *CHEMTECH* **1997**, 27, 26-32. (b) K. H. Theopold *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15-24.

⁹ (a) L. F. Larkworthy, K. B. Nolan, P. O'Brien "Comprehensive Coordination Chemistry" (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), **1987**, Band 3, Pergamon, Oxford, S. 699-969. (c) S. W. Kirtley "Comprehensive Organometallic Chemistry" (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), **1982**, Band 3, Pergamon, Oxford, S. 783-951. (d) R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire "Comprehensive Organometallic Chemistry" (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), **1982**, Band 3, Pergamon, Oxford, S. 953-1079. (e) M. J. Winter "Comprehensive Organometallic Chemistry" (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), 2. Auflage, **1995**, Band 5, Pergamon, Oxford, S. 155-214. (f) S. Woodward *ibid*, S. 215-280 (g) M. J. Winter, S. Woodward *ibid*, S. 281-329. (g) M. W. Whiteley *ibid*, S. 331-391. (h) M. J. Morris *ibid.*, S. 393-470. (i) M. J. Morris *ibid*, S. 471-549. (j) K. H. Theopold "Encyclopedia of Inorganic Chemistry" (Hrsg.: R. B. King), **1994**, Wiley, New York, S. 666-678. (k) R. R. Kucharczyk, K. H. Theopold *ibid*, S. 678-694.

¹⁰ R. G. Pearson "Hard and Soft Bases and Acids" **1973**, Dowdon/Hutchinson/Ross, Stroudsburg.

Alkyl- und (Pseudo)halogenoliganden) und π -Donorliganden (z. B. Amido-, Alkoxy-, Oxo-, Alkyliden- und Imidoliganden).

Die Metalle der 6. Nebengruppe (Cr, Mo, W) nehmen in dieser schematischen Einteilung eine Mittelstellung ein. Da sie einen großen Bereich an bekannten Oxidationsstufen überstreichen (z. B. Chrom: -IV (d^{10}) in $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ bis +VI (d^0) in $\text{Li}_2[\text{Cr}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$), ist ihre Koordinationschemie äußerst vielfältig.^[11] Bei der Organometallchemie in niedrigen Oxidationsstufen (-II, 0, +II), die vor allem von der Chemie der Carbonyl- und Arenkomplexe dominiert wird, weisen die drei Metalle große Ähnlichkeiten in Häufigkeit, Reaktivität und Strukturchemie auf. Geht man zur Koordinationschemie in höheren Oxidationsstufen, werden deutliche Unterschiede zwischen den Elementen der 6. Nebengruppe sichtbar.

Entsprechend der allgemeinen Tendenz im Periodensystem innerhalb der Nebengruppen sind beim Chrom niedrigere Oxidationsstufen häufiger realisiert als bei den höheren Homologen Molybdän und Wolfram.^[12] Diese sind aufgrund der Lanthanoidenkontraktion enger verwandt.^[13] Während in der Koordinationschemie des Chroms vor allem die Oxidationsstufen +III und, unter anaeroben Bedingungen, +II sehr häufig sind, werden einkernige M(II)- und M(III)-Komplexe (M = Mo, W) deutlich seltener vorgefunden. M(V) und M(VI) (M = Mo, W) sind dagegen viel schwächere Oxidationsmittel als Cr(V)- und Cr(VI)-verbindungen. So sind z. B. alle binären Halogenide MX_4 (M = Mo, W; X = F, Cl, Br, I) in fester Phase bekannt, beim Chrom ist aber nur CrF_4 isolierbar.^[14] Insbesondere in den Oxidationsstufen +IV und +V ist daher die Koordinations- und Organometallchemie des Chroms im Vergleich zu den höheren Homologen schlechter entwickelt.

Im Folgenden sollen typische Koordinationsgeometrien und Liganden des Chroms in den für diese Arbeit relevanten Oxidationsstufen +II, +III und besonders +IV vorgestellt werden.

¹¹ (a) J. E. Ellis, C. P. Parnell, G. P. Hagen *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3605-3607. (b) A. A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2625-2634.

¹² Das Oxidationspotential nimmt mit der Anziehung des Kerns auf die d-Elektronen innerhalb der Nebengruppen von oben nach unten ab. Lit.: A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“ **1995**, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, S. 1197 ff.

¹³ (a) A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“ **1995**, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, S. 1459f. (b) J. A. McCleverty, „*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*“ (Hrsg.: R. B. King), **1994**, Wiley, New York, 2304f und 4240f.

¹⁴ (a) H. v. Wartenberg *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *247*, 135-146. (b) E. G. Hope, P. J. Jones, W. Levason, J. S. Ogden, M. Tajik, J. W. Turff *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1443-1449.

KZ	Cr(II)	Cr(III)	Cr(IV)
3			_____
4			
5			
6			
7			
8	_____	_____	

TABELLE 1. Koordinationszahlen und -polyeder von Chrom(II) – Chrom(IV)verbindungen (HB(\cap N)₃ = HB(3-*t*-Bu-5-CH₃-N₂C₃H₃); P \cap P = Me₂PCH₂CH₂PMe₂; diars = *o*-(Me₂As)₂C₆H₄; pyr = 3-Methyl-5-*tert*-butylpyrazol; N \cap N = (2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)₂N₂C₃Me₂H; (N \cap)₄ = Porphyrinato; O \cap N \cap N \cap N \cap O = (2,6-C(CH₃)NNHC(O)NH₂)₂NC₃H₅).