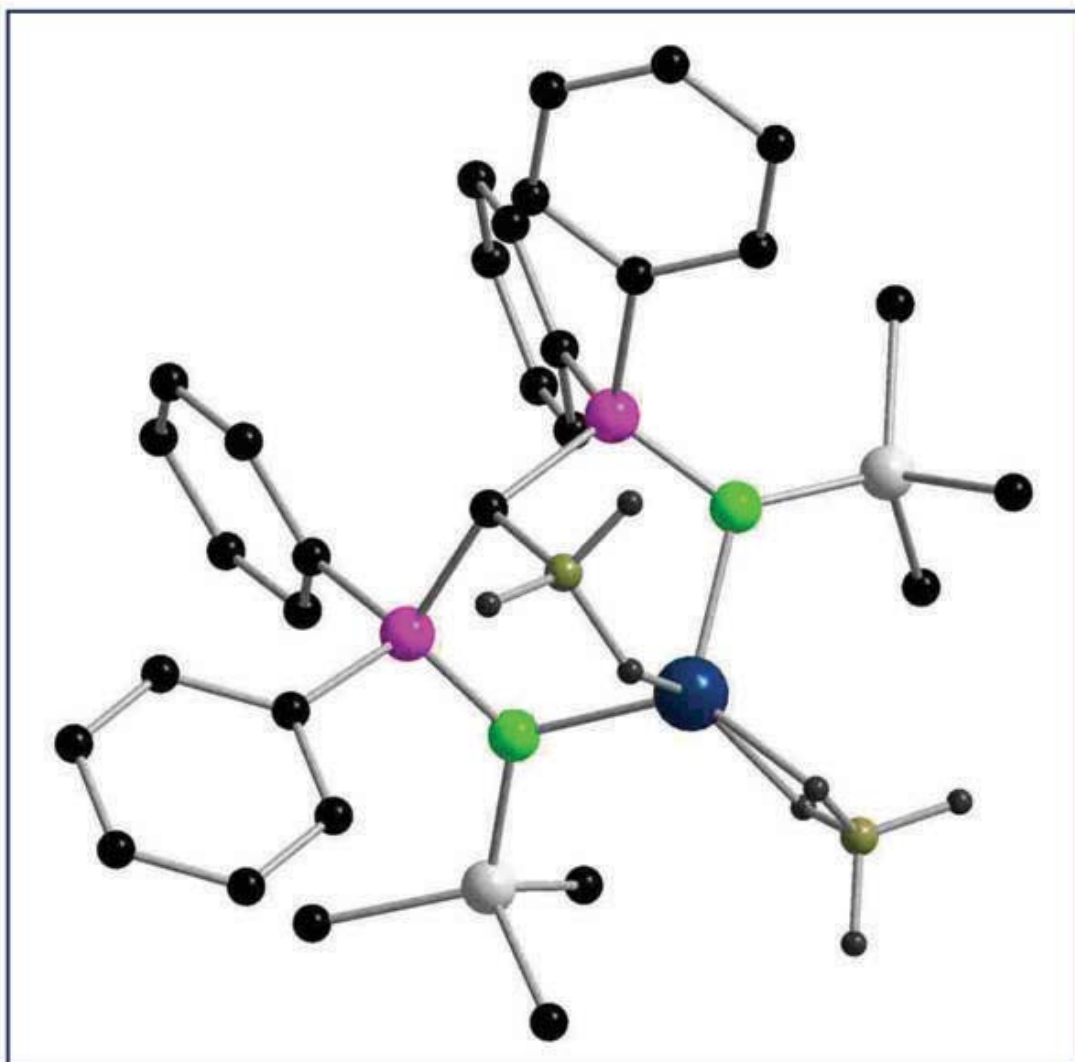


Sebastian Marks

Neue Zinkkomplexe mit Bis(phosphinimino)methan-Liganden

Synthese-Charakterisierung-Reaktivität



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Neue Zinkkomplexe mit Bis(phosphinimino)methan- Liganden

Synthese-Charakterisierung-Reaktivität

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Sebastian Marks
aus Berlin

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. P. W. Roesky

Koreferent: Prof. Dr. F. Breher

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ. Diss., 2010

978-3-86955-265-1

Die vorliegende Arbeit wurde von 2005 bis 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Peter W. Roesky an der Freien Universität Berlin (FU) und der Universität Karlsruhe (TH) angefertigt.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-265-1

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Zum Element Zink	1
1.2 Koordinationschemie des Zinks	2
1.2.1 Organometallverbindungen des Zinks	2
1.2.2. Stickstoffdonor-Liganden in der Koordinationschemie des Zinks	3
1.2.2.1. β -Diketimin als Ligand in der Zinkchemie	3
1.2.2.2. Bis(phosphinimino)methan als Ligand in der Zinkchemie	4
1.2.2.3. Aminotroponimin als Ligand in der Zinkchemie	6
1.2.3. Komplexe mit subvalentem Zink	7
2. Aufgabenstellung	8
3. Diskussion der Ergebnisse	9
3.1. Bis(phosphinimino)methan-Zink-Komplexe	9
3.1.1. Der Bis(phosphinimino)methan-Ligand	9
3.1.2. Bis(phosphinimino)methan-Zink-Halogenide	10
3.1.2.1. Versuche zur Synthese von $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}\text{ZnCl}]_2$	10
3.1.2.2. Synthese von $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{ZnX}_2]$	11
3.1.3. Bis(phosphinimino)methanid-Zink-Boran-Komplexe	15
3.1.3.1. Synthese von $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}(\kappa^1\text{-BH}_3)\text{Zn}(\text{BH}_4)]$	16
3.1.3.2. Synthese von $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}(\kappa^1\text{-BH}_3)\text{ZnMe}]$	20
3.1.4. DFT-Rechnungen zu den Bis(phosphinimino)methanid-Zink-Komplexen	23
3.1.4.1. Rechnung zu $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}\text{ZnMe}]$	23
3.1.4.2. Rechnung zu $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}(\kappa^1\text{-BH}_3)\text{ZnMe}]$	24
3.1.4.3. Rechnung zu $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}(\kappa^1\text{-BH}_3)\text{Zn}(\text{BH}_4)]$	25
3.1.5. Bis(phosphinimino)methanid-Phenyl-Zink	27
3.1.6. Bis(phosphinimino)methanid-Phenyl-Zink-Derivate	30
3.1.6.1. Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}\text{ZnPh}]$ mit Di-(<i>p</i> -tolyl)-carbodiimin	30
3.1.6.2. Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}\text{ZnPh}]$ mit Diphenylketen	33
3.2. Aminotroponiminat-Zink-Komplexe	37
3.2.1. Der Aminotroponimin-Ligand	37
3.2.2. Die Synthese von $[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}\}\text{ZnCl}]_2$	38
3.2.2. Versuche zur Synthese von $[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}\}\text{Zn}(\text{BH}_4)]$	40

4. Experimenteller Teil	42
4.1. Allgemeines	41
4.2. Synthesevorschriften und Analytik	43
4.2.1. Synthese der bekannten Edukte	43
4.2.2. Synthese der neuen Verbindungen	44
4.2.2.1. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{ZnCl}_2\}$ (3)	44
4.2.2.2. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2]\text{ZnCl}_2\}$ (4)	44
4.2.2.3. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2]\text{ZnI}_2\}$ (5)	45
4.2.2.4. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}](\kappa^1\text{-BH}_3)\text{Zn}(\text{BH}_4)\}$ (8)	46
4.2.2.5. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}](\kappa^1\text{-BH}_3)\text{ZnMe}\}$ (9)	47
4.2.2.6. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{ZnPh}\}$ (10)	48
4.2.2.7. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}(p\text{-Tol})\text{N}=\text{C}-\text{N}(p\text{-Tol})]\text{ZnPh}\}$ (11)	49
4.2.2.8. $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}-\text{O})]\text{ZnPh}\}$ (12)	50
4.2.2.9. $\{[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}]\text{ZnCl}_2\}$ (14)	50
4.3. Kristallstrukturuntersuchungen	52
4.3.1. Datensammlung und Verfeinerung	52
4.3.2. Daten zu den Kristallstrukturanalysen	54
4.3.2.1. Kristallstruktur von $\{[\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]\text{ZnCl}_2\}$ (4)	54
4.3.2.2. Kristallstruktur von $\{[\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]\text{ZnI}_2\}$ (5)	55
4.3.2.3. Kristallstruktur von $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}](\kappa^1\text{-BH}_3)\text{Zn}(\text{BH}_4)\}$ (8)	56
4.3.2.4. Kristallstruktur von $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}](\kappa^1\text{-BH}_3)\text{ZnMe}\}$ (9)	57
4.3.2.5. Kristallstruktur von $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{ZnPh}\}$ (10)	58
4.3.2.6. Kristallstruktur von $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}(p\text{-Tol})\text{N}=\text{C}-\text{N}(p\text{-Tol})]\text{ZnPh}\}$ (11)	59
4.3.2.7. Kristallstruktur von $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}-\text{O})]\text{ZnPh}\}$ (12)	60
4.3.2.8. Kristallstruktur von $\{[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}]\text{ZnCl}_2\}$ (14)	61
5. Zusammenfassung	62
5.1 Zusammenfassung	62
5.2 Summary	66
6. Literatur	70
7. Anhang	74
7.1 Verwendete Abkürzungen	74
7.2 Persönliche Angaben	75

1. Einleitung

1.1. Zum Element Zink

Das Element Zink (Zn) bildet mit seinen schwereren Homologen Cadmium (Cd) und Quecksilber (Hg) die zwölfte Gruppe des Periodensystems der Elemente. Elementares Zink ist in der Natur nicht existent. Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration liegen Zinkverbindungen in der Natur in der Oxidationsstufe +II vor (Tab. 1.1).

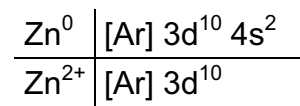


Tabelle 1.1: Elektronenkonfigurationen des Zinks.

Die häufigsten natürlichen Zinkvorkommen sind die Zinkblende (ZnS) sowie der Zinkspat (ZnCO₃). Um elementares Zink rein darzustellen wird das Sulfid- bzw. Carbonaterz durch Rösten in Zinkoxid (ZnO) überführt. Dieses wird im Anschluss mit Kohle zum Metall reduziert. Durch Lösen in Mineralsäuren lässt es sich in eine große Anzahl von Salzen überführen (Abb. 1.1).^[1]

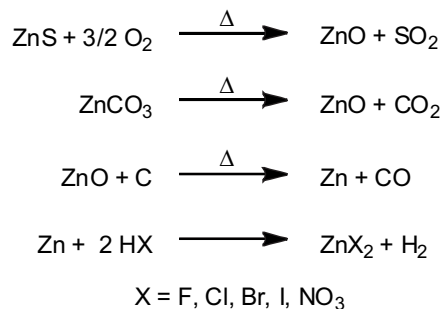


Abbildung 1.1: Darstellung von Zink und seiner Mineralsalze.

Für den menschlichen Körper ist Zink als Spurenelement essentiell. Es ist Bestandteil von über 300 Enzymen, welche von ihrer Funktion her sehr vielfältig sind. Sie dienen z.B. als Carboxypeptidasen oder als DNS-/RNS-Polymerasen.^{[2],[3]} Darüber hinaus sind Zinkverbindungen im Gegensatz zu den meisten Übergangsmetallverbindungen vergleichsweise ungiftig und preiswert.

1.2. Koordinationschemie des Zinks

Auf Grund seiner vollbesetzten 3d-Orbitale treten in Komplexverbindungen des Zinks keine Ligandenfeldstabilisierungseffekte auf, weshalb es nicht mehr zu den Übergangsmetallen gezählt wird. Seine Koordinationschemie wird hauptsächlich durch Ionengröße und kovalente Bindungskräfte bestimmt. Deshalb weist es eine große Flexibilität in Bezug auf Koordinationszahlen und -muster auf. Allgemein ist das chemische Verhalten von Zinkverbindungen mit denen des Magnesiums vergleichbar.^[2]

1.2.1. Organometallverbindungen des Zinks

Bei den Zinkorganylen handelt es sich um die ersten bekannten metallorganischen Verbindungen überhaupt. Bereits 1849 berichtete *Frankland* über die erfolgreiche Synthese von Diethylzink, das durch die Reaktion von Zinkmetall und Iodethan erhalten wurde.^[4] Organozinkverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung ZnR_2 sind außerdem über eine Salzmetathesereaktion zwischen wasserfreien Zinkhalogeniden (ZnX_2) und Grignard-Verbindungen (RMgX) zugänglich (Abb. 1.2).^[5] Ihre Aufreinigung kann durch Destillation ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) oder Sublimation ($\text{R} = \text{Ph}$) erfolgen.

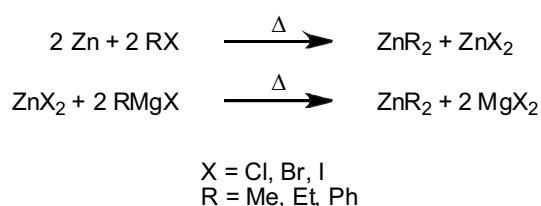


Abbildung 1.2: Darstellung von Zinkorganylen.

Diese Verbindungen liegen als Monomere vor, in welchen das Zinkatom von den zwei organischen Resten linear koordiniert wird.

Die Substitution eines der Alkylreste durch ein Halogenid oder Alkoxid führt zu der Bildung von tetrameren Spezies. Diese liegen als Heterokuban vor, in welchem die Zinkatome tetraedrisch koordiniert sind (Abb. 1.3).^{[6],[7]}

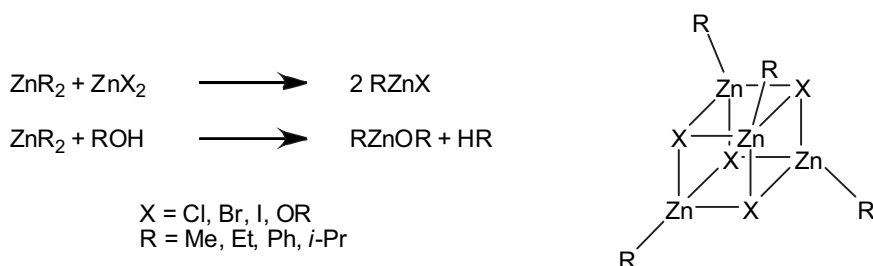


Abbildung 1.3: Alkylzinkhalogenide und -alkoxide und ihre Struktur im Festkörper.

Bei Zinkorganylen handelt es sich im Allgemeinen um Nukleophile und Lewisäuren.

1.2.2. Stickstoffdonor-Liganden in der Koordinationschemie des Zinks

In der Koordinationschemie des Zinks werden häufig Stickstoffdonor-Liganden zur Stabilisierung des Metallzentrums eingesetzt.

1.2.2.1. β -Diketimin als Ligand in der Zinkchemie

Breite Anwendung findet der β -Diketiminat-Ligand (BDI, $\{(\text{RNCMe})_2\text{CH}\}^-$), bei welchem es sich um einen monoanionischen, zweizähnigen Chelatliganden handelt. (BDI)-Zink-Komplexe sind über Protolysereaktionen zwischen Zink-Bisalkylen oder -Silylamiden mit dem Neutralliganden zugänglich. Ein zweiter Syntheseweg besteht mit der Salzmetathese zwischen Zinkhalogeniden und den Lithium- bzw. Kaliumsalzen des (BDI)-Liganden. Aufgrund dieses breiten synthetischen Zugangs ist eine große Vielfalt an (BDI)-Zink-Komplexen bekannt, welche in Abhängigkeit von der gewählten Syntheseroute sowie der Reaktanden als Monomere (**A**), Metallat- (**B**) oder dimere Spezies (**C**) vorliegen können. Das Zinkatom liegt in diesen Verbindungen trigonal-planar (**A**) oder tetraedrisch (**B**, **C**) koordiniert vor (Abb. 1.4).^{[8]-[12]} Bei den von *Coates et al.* publizierten (BDI)-Zink-Alkoxid und -Acetat-Komplexen handelt es sich um aktive *single-site*-Katalysatoren für die Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlendioxid zu Polycarbonaten oder die ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactiden.^{[8],[10]}

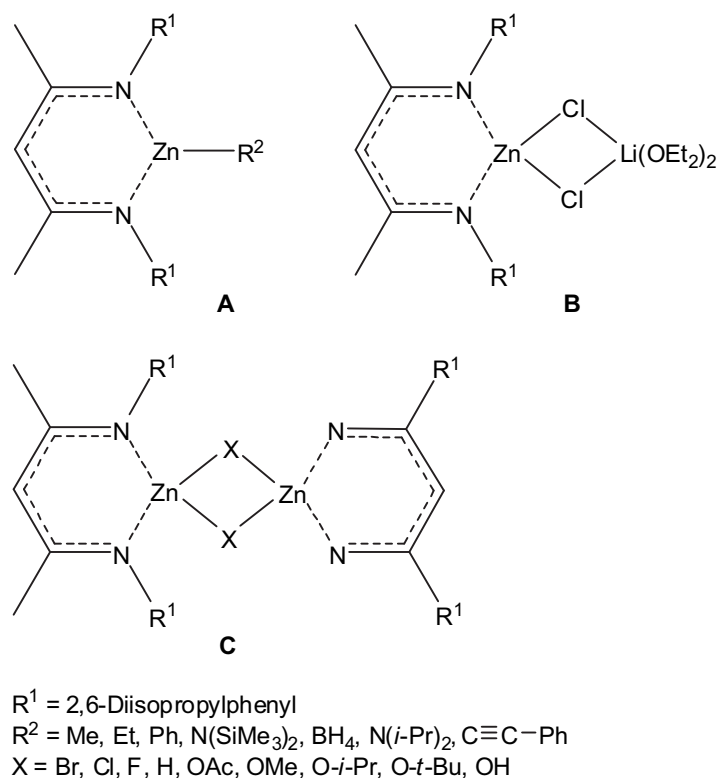


Abbildung 1.4: Beispiele für bekannte BDI-Zink-Komplexe.

1.2.2.2. Bis(phosphinimino)methan als Ligand in der Zinkchemie

Der monoanionische Bis(phosphinimino)methanid-Ligand ($\{(RNPPH_2)_2CH\}^-$) ist ein zu den (BDI)-Liganden isovalenzelektronisches (P,N)-Ligandensystem, welches in der Koordinationschemie des Zinks bis heute nur wenig untersucht ist (Abb. 1.5).^[13]

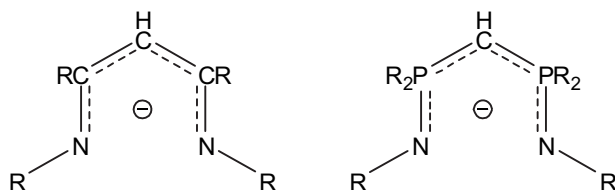


Abbildung 1.5: β -Diketiminat (links) vs. Bis(phosphinimino)methanid (rechts).

Der Bis(phosphinimino)methanid-Ligand wurde bereits 1999 durch *Cavell et al.* über die Reaktion des Neutralliganden $\{(Me_3SiNPPH_2)_2CH_2\}$ mit Dimethylzink ($ZnMe_2$) zu der monomeren Verbindung $[\{(Me_3SiNPPH_2)_2CH\}ZnMe]$ in die Koordinationschemie des Zinks eingeführt.^[13] Erst 2002 wurden von *Hill et al.* weitere Bis(phosphinimino)-