

Bericht zur Max-Buchner-Forschungsarbeit

„Eine spektrochemische Reihe für C-Donorliganden“ (MBFSt-Kennziffer: 3730)

Dominik Munz, Friedrich-Alexander-Universität (FAU) Erlangen-Nürnberg

1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

In diesem Projekt sollte eine universelle spektrochemische (beziehungsweise nephelauxetische) Reihe für Carbenliganden sowie deren Analoga entwickelt und ein „Nachschlagewerk“ für Forschung und Entwicklung erstellt werden. Einerseits sollte eine möglichst große Anzahl von Liganden quantenchemisch modelliert werden, andererseits sollte eine Reihe von Komplexen experimentell isoliert und spektroskopisch untersucht werden. Unser Projektvorhaben verknüpft quantenchemische Modellierung mit physikalisch-anorganischer Spektroskopie und Anwendungen in organischer Chemie. Dadurch erhofften wir uns die Entwicklung eines universell anwendbaren Deskriptors zur Vorhersage katalytischer/optoelektronischer/magnetischer Anwendungen von Übergangsmetallverbindungen.

2. Durchgeführter Arbeitsplan

Entsprechend unseres vorgeschlagenen Arbeitsplanes haben wir zuerst eine große Reihe von Ligandensystemen in Komplexverbindungen des Eisens, Cobalts, Rhodiums, Nickels und Kupfers in verschiedenen Oxidationsstufen quantenchemisch zur Eignung untersucht. Dieses Arbeitspaket dauerte in etwa sechs Monate. Folgend haben wir ein Ligandensystem ausgewählt, nämlich Borat-verknüpfte tris-NHC Liganden, und begonnen, die Cobalt(II)- und Cobalt(III) Komplexe zu synthetisieren. Bis jetzt konnten fünf verschiedene Liganden und zwei Cobalt(II) Komplexe rein isoliert und charakterisiert werden. Die anderen drei Cobalt(II) Komplexe müssen weiter aufgereinigt werden zur spektroskopischen Analyse.

3. Ergebnisse

A) Quantenchemische Rechnungen

Wir haben eine große Anzahl von Modellsystemen untersucht und ihre Ligandenfeldparameter modelliert. Die Herausforderung ist hierbei, dass oktaedrisch koordinierte Komplexe nur wenig kompatibel sind mit den voluminösen Carbenliganden. Wir haben deshalb untersucht, ob tetraedrische Ligandenfelder heteroleptischer Komplexe, welche synthetisch gut zugänglich sind, ausreichend groß sind zu einer UV/Vis-spektroskopischen Erfassung. Leider zeigte sich, dass sowohl die d^8 konfigurierten linearen Cobalt(I)- (**1**) als auch d^7 -konfigurierten Eisen(III)- (**2**) sowie Cobalt(II) Komplexe **3** zu schwache Ligandenfelder zeigen und insbesondere die Abhängigkeit vom Liganden zu gering ist zur praktischen Anwendung. Leider galt das gleiche für die weitverbreiteten und einfach zu synthetisierenden quadratisch-planaren Komplexe.

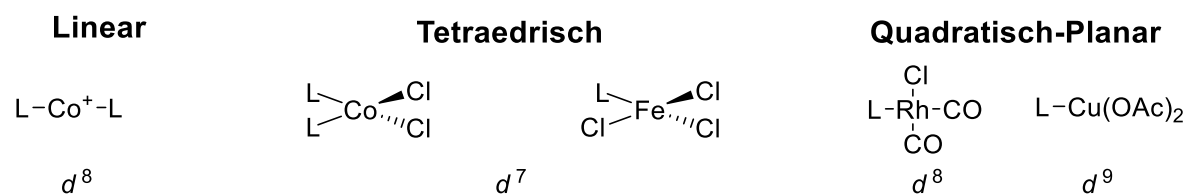


Abbildung 1. Verworfenne Komplexsysteme.

Sehr vielversprechende Ergebnisse erhielten wir jedoch für oktaedrisch-koordinierte Komplexverbindungen. Hier müssen tris-NHC Liganden verwendet werden aufgrund des sterischen Anspruches der Liganden. Diese Ligandensysteme sind wohlbekannt in der Literatur und wurden Borat-verbrückt mit *N*-Donoren von Trofimenko^[1] und für Carbenliganden von Fehlhammer,^[2] Smith^[3] und Wärnmark^[4] etabliert bzw. popularisiert. Die Kohlenstoff-verbrückten Liganden waren bisher unseres Wissens nicht bekannt. Insgesamt zeigte sich jedoch auch hier, dass die (Jahn-Teller verzerrten) d^5 und d^7 konfigurierten Komplexe Übergänge im sichtbaren Bereich aufweisen. Die klassischen d^8 konfigurierten Komplexe zeigen hingegen keine Metall-zentrierten Übergänge, da die von intensiven Liganden-involvierenden Übergängen überdeckt werden.

Oktaedrisch

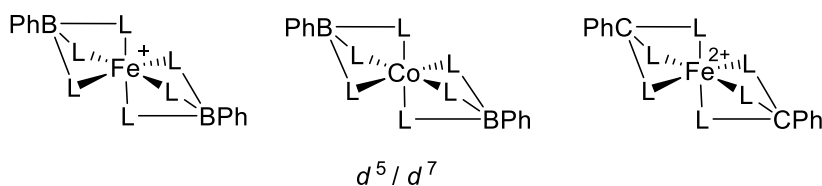


Abbildung 2. Ausgewählte Komplexsysteme mit favorisierter d^5 und d^7 Elektronenkonfiguration.

Nichtsdestotrotz sind die berechneten Ligandenfeldaufspaltungen konsistent für alle berechneten Systeme (d^5 , d^6 , d^7). Im Falle der d^8 konfigurierten Systeme ergeben sich zum Beispiel eine Ligandenfeldaufspaltung zwischen 5.4 eV und 1.8 eV und eine Variation des Racah Parameters zwischen knapp 1200 cm^{-1} und etwas mehr als 1100 cm^{-1} . Insgesamt ergibt sich folgende spektrochemische Reihe für Starkfeldliganden:

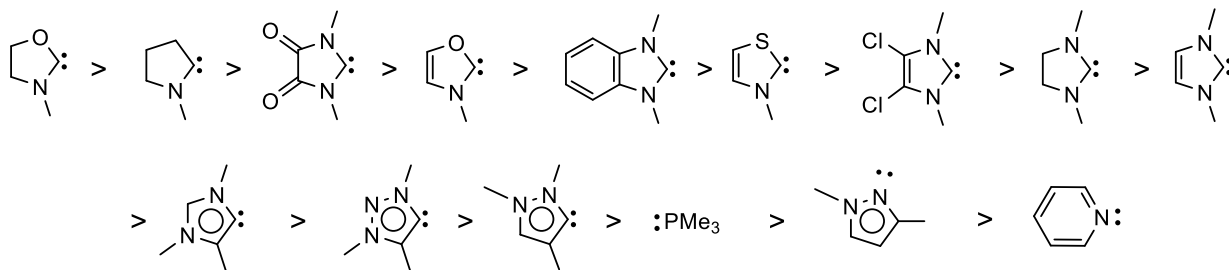


Abbildung 3. Spektrochemische Reihe von Starkfeldliganden.

B) Synthese

In der Literatur beschriebene Syntheserouten modifizierend konnten bisher vier Cobalt(II) Komplexe synthetisiert werden, hiervon zwei bisher in reiner Form.

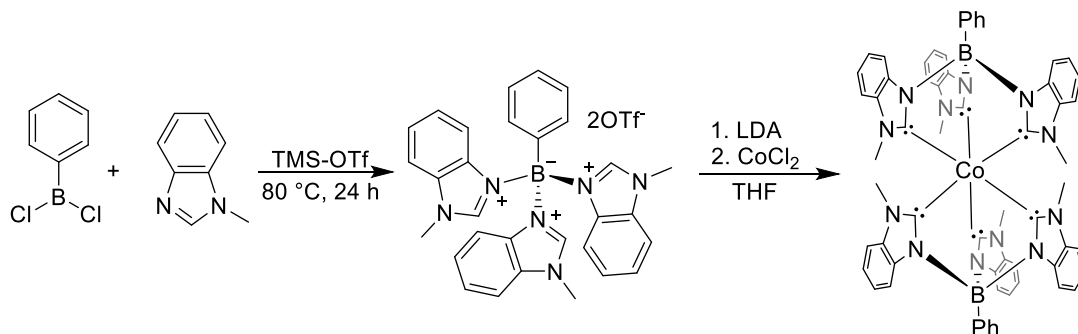


Abbildung 4. Synthese homoleptischer Cobalt(II) Komplexe am Beispiel des Benzimidazolin-Carbenliganden.

C) Spektroskopie

Die Ligandenfeldaufspaltung zweier Komplexe konnte mittels UV-Vis Spektroskopie bestimmt werden. Die experimentellen Werte stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

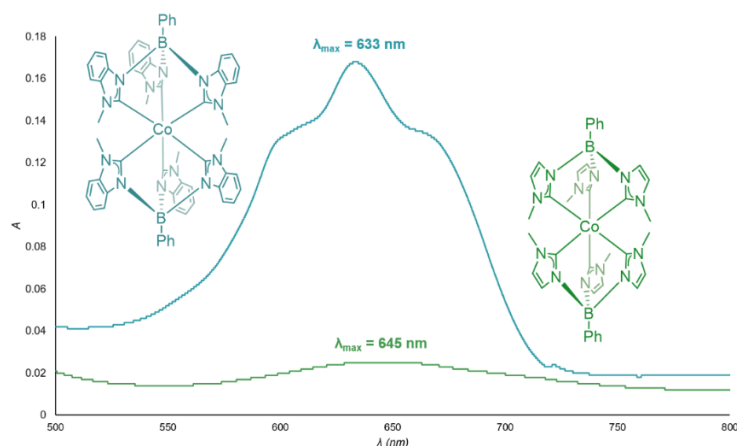


Abbildung 5. D–d Übergänge im UV-Vis Spektrum.

4. Fazit

Diese Arbeit hatte zum Ziel, die spektrochemische Reihe von Starkfeldliganden aufzustellen. Bisher ist es gelungen, diese für 15 Liganden computerchemisch zu bestimmen. Weiterhin wurde eine geeignete Komplexplattform identifiziert zur experimentellen Überprüfung der computerchemischen Resultate. Bisher wurden zwei Komplexe isoliert und charakterisiert; weitere Beispiele sind momentan in Bearbeitung.

5. Literatur

- [1] J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 13, 3158.
- [2] a) R. Fränkel, C. Birg, U. Kernbach, T. Haberer, H. Nöth, W. P. Fehlhammer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1907; b) R. Fränkel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 530-545.
- [3] Scepaniak, J.J.; Vogel, C.S.; Khusniyarov, M.M.; Heinemann, F.W.; Meyer, K.; Smith, J.M. *Science* **2011**, 331, 1049-1052. W.-T. Lee, D. A. Dickie, A. J. Metta-Magaña, J. M. Smith *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12842.
- [4] K. S. Kjær, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N. W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L. A. Fredin, K.-E. Bergquist, L. Häggström, T. Ericsson, L. Lindh, A. Yartsev, S. Styring, P. Huang, J. Uhlig, J. Bendix, D. Strand, V. Sundström, P. Persson, R. Lomoth, K. Wärnmark *Science* **2019**, 363, 249.