

Hafnium: ein Element tritt ins Rampenlicht

Christoph Marschner*

Stichwörter:

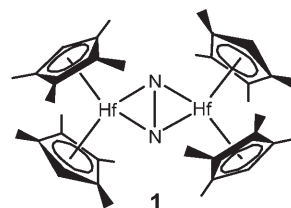
C-H-Aktivierung · Hafnium · N₂-Aktivierung ·
Si-C-Aktivierung · Zirkonium

Im Periodensystem der Elemente spielen – wie im wirklichen Leben – nicht alle Darsteller Hauptrollen. Je nach ihren Fähigkeiten sind manche Elemente prominenter als andere. Oft gibt es in einer Gruppe ein oder zwei herausragende Vertreter, während die anderen Elemente wie blasse Epigonen erscheinen. In der Gruppe 4 z.B. beherrschen Titan und Zirkonium das Geschehen: Zwei Charakterdarsteller, die einander zwar ähnlich sind (wie es für Verwandte zu erwarten ist), die aber genügend Individualität besitzen, um gleichberechtigt nebeneinander zu stehen. Neben diesen beiden Elementen wirkt Hafnium, das dritte Mitglied der Gruppe 4, merkwürdig farblos. Die Nachzüglerposition von Hafnium tritt selbst historisch zu Tage. Während Zirkonium und Titan schon im 18. Jahrhundert entdeckt wurden, gelang der Nachweis von Hafnium erst 1923. Der Grund für diesen verspäteten Auftritt auf der Bühne der Elemente liegt in der großen Ähnlichkeit von Hafnium und Zirkonium: Durch die Lanthanoidenkontraktion haben die beiden Elemente praktisch gleiche Metallatom- und Ionenradien. Hafnium, das als Begleiter in Zirkoniummineralien vorkommt, blieb dadurch lange unentdeckt. Vergleicht man die Chemie von Hafnium und Zirkonium, so scheint das schwerere Hafnium, ähnlich der Situation beim Brüderpaar Palladium/Platin, auf träge Art und Weise das Zirkonium nachzuahmen. Manchmal wird diese Eigenschaft verwendet, um mechanistische Eigenheiten der Zirkoniumchemie im Detail zu studieren.^[1]

In jüngster Zeit konnte in einer Reihe von Veröffentlichungen jedoch gezeigt werden, dass Hafnocene an den zwei heiß umkämpften Fronten der C-H- und N₂-Aktivierung manchmal mehr zu bieten haben als die analogen Zirkoniumkomplexe.

Ein subtiler Unterschied zwischen den Zirkonocen- und Hafnocenfragmenten liegt in ihrer Neigung zur Bildung von σ - oder π -Bindungen. Das Bindungsverhalten spiegelt vermutlich die Stabilität der freien Metallocene wider. Der stärkere σ -Bindungsanteil des Hafniums^[2] kann vorteilhaft genutzt werden. Eine ausgeprägtere σ -Bindung ist durch einen stärkeren Grad an Rückbindung charakterisiert – dies verändert den Charakter des Liganden und kann als formale

Reduktion interpretiert werden. Genau dieses Verhalten erweist sich etwa bei der Aktivierung von Distickstoff als vorteilhaft. In Verbindung **1** verringert die starke Rückbindung



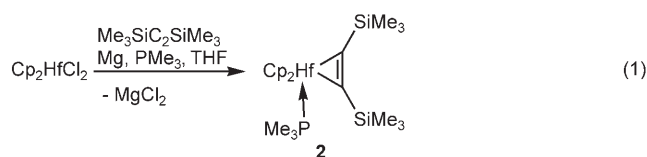
zum side-on koordinierten N₂-Liganden dessen Bindungsordnung. Der N-N-Abstand wird von 1.098 Å in molekularem Stickstoff auf 1.432(11) Å vergrößert. Der amidische Charakter des Liganden kann nun genutzt werden, um Reaktionen des sonst inerten Stickstoffs mit Elektrophilen zu ermöglichen.^[3]

Die erstaunlichen Leistungen der Arbeitsgruppen von P. Chirik und M. Fryzuk in diesem Bereich wurden erst jüngst unter anderem in dieser Rubrik gewürdigt.^[4] Die Gruppe von U. Rosenthal in Rostock befasst sich ebenfalls seit einigen Jahren mit Metallocenen der Gruppe 4, wobei insbesondere die Bis(trimethylsilyl)acetylen-Addukte eine reichhaltige und spannende Chemie zeigten.^[5] Bei der näheren Betrachtung dieser Arbeiten fällt das fast gänzliche Fehlen analoger Hafniumchemie auf. Die Konzentration auf Titan und Zirkonium ist umso auffälliger, als Metallocenvarianten dieser beiden Metalle sehr systematisch untersucht wurden. Der Grund für das Fehlen der analogen Hafniumverbindungen lag bislang darin, dass die Hafnocenbis(trimethylsilyl)acetylen-Addukte unzugänglich waren. Die Methode, das Metallocendichlorid in Gegenwart des entsprechenden Alkins mit Magnesium in THF zu reduzieren, funktioniert zwar gut mit den Derivaten von Titan und Zirkonium, führt jedoch mit Hafnocendichlorid zur Bildung einer Reihe nicht identifizierbarer Produkte. Die Ursache dieser unsauberen Reaktion scheint in der Wechselwirkung der starken Lewis-Säure Hafnocen oder Hafnocenmonochlorid mit THF begründet. Überhaupt dürfte dieses Problem für das weitgehende Fehlen von Hafnocenalkin-komplexen verantwortlich sein.^[7]

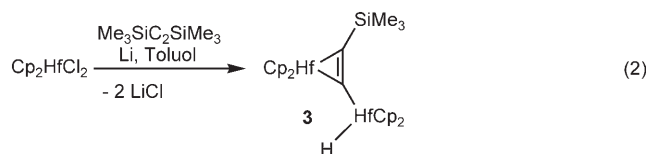
Kürzlich konnten Rosenthal und Mitarbeiter nun eine Reihe wichtiger Fortschritte in Richtung Hafnocenalkin-komplexe vermelden. In Gegenwart einer stöchiometrischen Menge Trimethylphosphan gelang endlich die Umsetzung

[*] Prof. Dr. C. Marschner
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16, 8010 Graz (Österreich)
Fax: (+43) 316-873-8701
E-Mail: christoph.marschner@tugraz.at

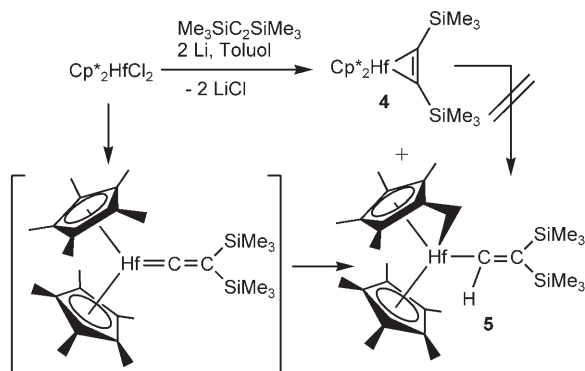
von Hafnocendichlorid mit Magnesium in THF zum Phosphanaddukt der gewünschten Verbindung **2** [Gl. (1)].^[6]



Die Verwendung von Lithium als stärkerem Reduktionsmittel und der Ersatz von THF durch Toluol führten zur Bildung des bereits bekannten zweikernigen Hafnocenalkin-komplexes **3** [Gl. (2)].^[6]



Der Umstieg auf das sperrigere Cp^{*}₂Hf-System (Cp^{*} = C₅Me₅) ermöglichte schließlich auch die Synthese eines donorfreien Bis(trimethylsilyl)acetylen-Addukts **4** (Schema 1).

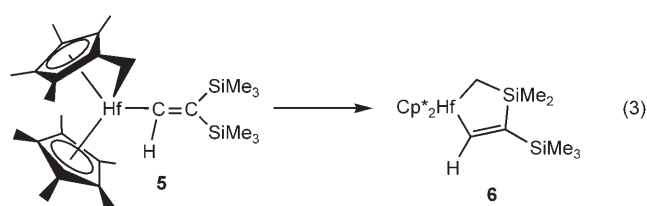


Schema 1.

Interessanter noch als dieses Produkt erscheint jedoch die Beobachtung einer parallelen Reaktion im Verlauf der Bildung von **4**. Als Nebenprodukt konnte die Verbindung **5** isoliert werden.^[8] Nach Meinung der Autoren erfolgt deren Bildung durch oxidativen Einschub des Hafnocenfragments in die Si-C-Bindung und nachfolgende Umlagerung zum Vinylidenkomplex, der sich durch einen weiteren oxidativen Einschub in die C-H-Bindung einer Methylgruppe des Cp^{*}-Liganden stabilisiert. Ähnliche Reaktionsmuster sind unter anderem auch von Chiriks Stickstoffkomplexen bekannt.^[4b]

Verbindung **5** entsteht unabhängig von **4**. Der Argumentation der Autoren folgend koordiniert das freie Hafnocen entweder an die Dreifachbindung des Alkins und bildet in der Folge **4** oder alternativ an die Si-C-Bindung, die durch das stärkere Vermögen zur Rückbindung oxidativ addiert wird. Die für die Bildung von **5** erforderliche Silylgruppenwanderung kann als Einschub des Alkins in die Hf-Si-Bindung ge-

sehen werden. **5** reagiert schließlich selektiv weiter zum Hafnasilacyclopenten **6** [Gl. (3)].



Letzteres kann ebenfalls als das Produkt eines oxidativen Einschubs des Vinylidenkomplexes in die C-H-Bindung einer Trimethylsilylgruppe interpretiert werden. DFT-Rechnungen von Jemmis, Pathak und Bach legen den Schluss nahe, dass es sich bei **5** und **6** um das kinetische bzw. das thermodynamische Produkt der Stabilisierung des Vinylidenkomplexes durch C-H-Aktivierung handelt. Der Strukturtyp von **6** ist bereits aus Einschubreaktionen bei Silenkomplexen des Zirconocens bekannt.^[9]

Sowohl bei der Bildung von **3** wie auch bei der von **5** findet sich nun die zuvor angesprochene überlegene Reaktivität des Hafnocens gegenüber dem Zirconocen. Die beobachtete Aktivierung der Si-C-Bindung beim Silylalkin ist bei Zirconocenen ohne Präzedenz. Gleichwohl ist das beobachtete Muster der Konkurrenz der Koordinationsweisen auch bei den Zirconocenen bekannt. Ähnliches hatten Rosenthal und Mitarbeiter bereits bei der Untersuchung der Zirconocenkomplexe von Hydrosilylalkinen gefunden.^[10] Angesichts der mehrfach beschriebenen Fähigkeit von Metallocenen der Gruppe 4 zur σ -Bindungsmetathese von Si-H- und Si-Si-Bindungen^[11] war dies jedoch nicht gänzlich unerwartet.

Durch die Studien von Rosenthal und Chirik betritt nun ein neuer Akteur die Bühne der Übergangsmetallchemie: Hafnium ist auf dem besten Wege, das Image des trägen „Zirconium-Klons“ abzulegen. Während es sich in der Oxidationsstufe +4 kaum von seinen Nachbarn unterscheidet, scheint in seinen verminderten Oxidationsstufen ein breites Reaktivitätsspektrum verborgen. Diese ungewöhnlichen Qualitäten offenbarten sich bislang nur in den beschriebenen stöchiometrischen Reaktionen, allfälligen katalytischen Fähigkeiten kann man jedoch schon jetzt mit Spannung entgegentreten.

Online veröffentlicht am 22. August 2007

- [1] Interessanterweise sind die physikalischen Eigenschaften von Zirkonium und Hafnium teilweise markant unterschiedlich. Die Neutronenabsorption von Hafnium ist 600-mal größer als die von Zirkonium. Aus diesem Grund kann hafniumfreies Zirkonium als Reaktorbleibstahlhülle und zirkoniumfreies Hafnium als Neutronenfänger verwendet werden.
- [2] a) C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1985**, 4, 215–223; b) H. Jacobsen, H. Berke, T. Brackemeyer, T. Eisenblätter, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1692–1709.
- [3] a) W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2006**, 25, 1021–1027; b) W. H. Bernskoetter,

- A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10696–10697.
- [4] a) Y. Ohki, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3242–3245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3180–3183; b) P. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 16–25.
- [5] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456–471.
- [6] T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247–249.
- [7] T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000–3004.
- [8] T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, DOI: 10.1002/ange.200701565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, DOI: 10.1002/anie.200701565.
- [9] a) M. Mori, S. Kuroda, F. Depura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5591–5592; b) S. Kuroda, F. Dekura, Y. Sato, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4139–4146.
- [10] a) A. Ohff, P. Kosse, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10399–10400; b) N. Peulecke, A. Ohff, P. Kosse, W. Baumann, A. Tillack, A. Spannenberg, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1852–1861.
- [11] J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1–52.





Erlebnis Wissenschaft

... für alle die mehr wissen wollen



Liebe, Licht und Lippenstift
John Emsley



Brillante Denker, kühne Pioniere
Philip Ball



Potzblitz Biologie
Zehn bahnbrechende Entdeckungen

Emsley, J.
Liebe, Licht und Lippenstift
Das Beste von John Emsley
2007. VIII, 232 Seiten. Broschur.
€ 19,90/sFr 32,-. ISBN 978-3-527-31638-0

Sie wollten schon immer wissen, warum Schokolade so unwiderstehlich ist? Sie möchten mehr über den schlimmsten Gestank der Welt erfahren? Ihnen kann geholfen werden: ein Best of unseres Erfolgsautors John Emsley. Keiner beschreibt so packend und eingängig die Chemie unseres Alltags!

Ball, P.
Brillante Denker, kühne Pioniere
Zehn bahnbrechende Entdeckungen
2007. X, 233 Seiten. Gebunden.
€ 24,90/sFr 40,-. ISBN 978-3-527-31680-9

Worin liegt die Schönheit eines chemischen Experiments? Und was ist das überhaupt: ein Experiment? Auf solch grundlegende Fragen

antwortet Erfolgsautor Philip Ball. Seine Top 10 der experimentellen Entdeckungen zeigen wie sich die Schönheit in der Chemie darstellen lässt.

Zankl, H. et al.
Potzblitz Biologie
Die Höhlenabenteuer von Rita und Robert
2007. VI, 264 Seiten. Gebunden.
€ 24,90/sFr 40,-. ISBN 978-3-527-31754-7

Dieses Buch bietet mehr als nur eine spannende Geschichte für Kinder und Jugendliche. Es entführt Leser und Zuhörer auf einen lehrreichen Streifzug durch die unterschiedlichsten naturwissenschaftlichen Phänomene.


WILEY-VCH
 WILEY-VCH · Postfach 101161 · D-69451 Weinheim
 Fax: +49 (0) 6201-60 6184 · service@wiley-vch.de
www.wiley-vch.de/erlebnis-wissenschaft

*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland