

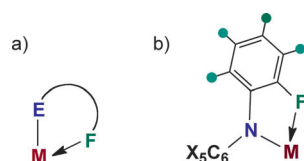
Modulation der Koordinationssphäre von f-Element-Komplexen durch Fluorkohlenwasserstoffe

Santiago Alvarez* und Babil Menjón*

Fluor · Lanthanoide · Sekundäre Wechselwirkungen · Stereochemie · Uran

Fluorkohlenwasserstoffe (R-F) sind thermisch stabil und ausgesprochen reaktionsträge. Die kompakte Valenzschale des Fluors und dessen Einbindung in eine robuste C-F-Bindung lassen nur eine geringe Nukleophilie der R-F-Funktionalität zu.^[1] Tatsächlich zeigen Fluorkohlenwasserstoffe das geringste Koordinationsvermögen unter allen Halogenkohlenwasserstoffen, die generell schon sehr schwach koordinierende Liganden sind.^[2] So ist $[B(C_6F_5)_4]^-$ eines der am schwächsten koordinierenden Anionen.^[3] Die Koordination von Fluorkohlenwasserstoffen an Metallzentren, $R-F \rightarrow M$, wäre daher ein interessanter Vorgang, da auf diese Weise die C-F-Bindung geschwächt und aktiviert werden könnte.^[4]

Die Koordination von Fluorkohlenwasserstoffen findet vor allem bei stark elektrophilen Metallzentren statt, insbesondere wenn die R-F-Einheit über einen anderen Donor an das Metall verankert ist (Schema 1a).^[5] Liganden unter-



Schema 1. a) Allgemeine und b) spezifische intramolekulare R-F → M-Wechselwirkung.

schiedlicher Komplexität und mit fluorierten Arylgruppen sind besonders für diesen Zweck geeignet. So gibt es Beispiele von Fluorkohlenwasserstoff-Komplexen mit Metallen aus jedem Block (s, p, d, f) des Periodensystems.^[4] Die Wechselwirkung $R-F \rightarrow M$ ist generell schwach,^[6] vermag aber einen merklichen stabilisierenden und/oder schützenden Effekt auszuüben,^[7] was die Aktivität mancher metallbasierter

katalytischer Systeme deutlich beeinflusst.^[7b] Interessanterweise fanden Schelter und Mitarbeiter kürzlich, dass $R-F \rightarrow M$ -Wechselwirkungen (Schema 1b; X = H, F) auch die Koordinationssphäre von f-Elementen stauchen können, wobei ungewöhnliche geometrische Strukturen resultieren können.^[8]

In der homoleptischen Verbindung $[U\{N(C_6F_5)_2\}_4]^{[8a]}$ weist das Uranatom eine ungewöhnliche quadratisch-planare Koordination auf, die höchstwahrscheinlich durch vier *ortho*-F-Atome im geringen Abstand von etwa 2.6 Å zum Metall stabilisiert wird. In einer analogen Verbindung mit dem partiell fluorierten Amidliganden $PhNC_6F_5$ bildet das Uranatom ein verzerrtes UN_4 -Tetraeder, das ebenfalls vier *ortho*-F-Atome in geringem Abstand von etwa 2.7 Å aufweist. Diese Abstände sind nicht signifikant länger als eine U-F-Bindung^[9] und liegen in der Tat deutlich unterhalb des Van-der-Waals-Radius von 3.58 Å.^[10] Darüber hinaus sind die beteiligten C_6F_5 -Ringe gekippt, um einen engeren F...U-Kontakt zu begünstigen (Schema 1b).

Schelter et al. zeigten auf, dass derartige $R-F \rightarrow M$ -Bindungen oder sekundäre Wechselwirkungen die elektronischen Absorptionsspektren beeinflussen sowie auch zur Absättigung der Koordinationssphäre des Urans beitragen und damit die niedrigen Oxidationsstufen U^{III} und U^{IV} stabilisieren. Aus den temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren von $[U(PhNC_6F_5)_4]$ lässt sich eine obere Grenze von etwa 9 kcal mol⁻¹ für die F → U-Donorbindung ableiten, was auf eine hohe Labilität gegenüber Substitution am Uranatom hinweist.

Betrachtet man diese beiden Urankomplexe als achtfach koordiniert, so ergibt sich eine hoch interessante Stereochemie der UN_4F_4 -Kerne. Eine Gestaltanalyse^[11] des Komplexkerns in $[U(PhNC_6F_5)_4]$ zeigt Ähnlichkeiten mit einem triagonalen Dodekaeder (Abbildung 1), auch wenn die Gestaltmaßzahl (2.18) auf eine deutliche Verzerrung hindeutet. Dabei liegt der Kern genau auf dem D_{2d} -Umwandlungspfad zwischen einem UN_4 -Tetraeder und einem UN_4F_4 -Dodekaeder, so wie es für die Stereochemie der Wolframzentren in Verbindungen mit der $La_2(WO_4)_3$ -Struktur nachgewiesen wurde.^[12] Im vorliegenden Fall liegt der UN_4 -Kern fast genau in der Mitte zwischen einem vierfach koordinierten Tetraeder und einem achtfach koordinierten Dodekaeder; dies ist in Abbildung 1 zu erkennen, wo die experimentell bestimmte Koordinationssphäre zwischen diesen beiden idealen Polyedern liegt.

[*] Prof. S. Alvarez

Departament de Química Inorgànica and Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona
Martí i Franqués 1–11, 08028 Barcelona (Spanien)
E-Mail: santiago@qi.ub.es
Homepage: <http://www.ee.ub.es>

Dr. B. Menjón

Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea
CSIC-Universidad de Zaragoza
Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (Spanien)
E-Mail: menjon@unizar.es

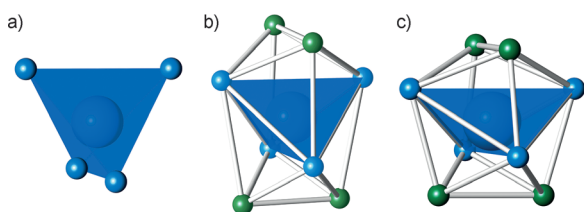


Abbildung 1. a) Ideales Tetraeder. b) Koordinationssphäre des Urans in $[U(PhNC_6F_5)_4]$. c) Ideales achteckiges trianguläres Dodekaeder. F grün, N hellblau, U dunkelblau. Die N-M-N-Bindungswinkel betragen 109.5, 123.5 und 138.9°.

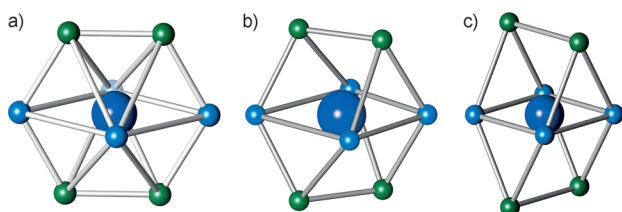


Abbildung 2. a) Ideale hexagonale Bipyramide. b) Koordinationssphäre des Urans in $[U\{N(C_6F_5)_2\}_4]$. c) Ideales Gyrobifastigium. Farbkodierung wie in Abbildung 1. In allen drei Polyedern bilden die Stickstoffatome ein Quadrat.

Auf der anderen Seite zeigt der Komplex $[U\{N(C_6F_5)_2\}_4]$ eine völlig neuartige, achtfach koordinierte Stereochemie (Abbildung 2), praktisch auf halber Strecke der Umwandlung einer hexagonalen Bipyramide in ein Gyrobifastigium, wobei die Achse der verzerrten Bipyramide von einem Uranatom und zwei Stickstoffatomen gebildet wird. Bislang waren keine Strukturen entlang dieses Pfades nachgewiesen worden.^[13] Die Suche nach ähnlichen Strukturen führte uns zu Komplexen des Typs $[M(18\text{-Krone-}6)L_2]$, deren Geometrien einer hexagonalen Bipyramide ähneln.^[13] Bei den meisten Verbindungen dieser Klasse ist allerdings die hexagonale Bipyramide zu einem triangulären Dodekaeder verzerrt, und nur das Yb-Atom in $[Yb(18\text{-Krone-}6)(NPh_2)_2]$ zeigt eine Verzerrung um 23 % hin zum Gyrobifastigium, was die Besonderheit der Uran-Struktur unterstreicht.

Der von der gleichen Arbeitsgruppe^[8b] hergestellte Komplex $[La\{N(C_6F_5)_2\}_3]$ ist ein interessantes Beispiel für die Vielseitigkeit der R-F→M-Wechselwirkung. In dieser Struktur stellt jedes perfluorierte Amid zwei intramolekulare F→La-Kontakte zur Verfügung. Zusätzliche intermolekulare F→La-Wechselwirkungen führen zur Bildung eines Dimers, in der das zehneckige La-Koordinationspolyeder ein gestaffeltes Dodekaeder (ein chirales Johnson-Polyeder) darstellt (Abbildung 3). Mittels NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass sowohl in der Lanthan- als auch der analogen Cer-Spezies, die in C_6D_6 einkernig vorliegen, die intermolekularen F→Ln-Wechselwirkungen in Lösung erhalten bleiben. In der Cer-Spezies wird die schwache R-F→Ln-Wechselwirkungen durch Liganden wie Ether oder Arene reversibel verdrängt.

Auch wenn die R-F→M-Wechselwirkungen im Allgemeinen sehr schwach sind, können sie die Molekülgeometrie am Zentralatom entscheidend beeinflussen. Allerdings muss eine solche Wechselwirkung in einem späteren Reaktionsschritt verstärkt werden, soll eine Aktivierung der C-F-Bin-

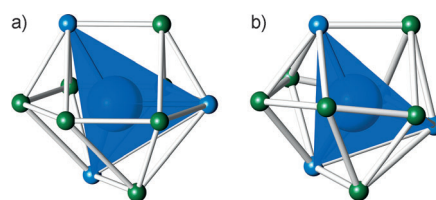


Abbildung 3. a) Ideales gestaffeltes Dodekaeder. b) Koordinationssphäre des Lanthans im $[La\{N(C_6F_5)_2\}_3]$ mit einem trigonalen LaN_3 -Kern. Farbkodierung wie in Abbildung 1.

dung stattfinden.^[4] Die Suche nach stärkeren R-F→M Wechselwirkungen ist noch im Gange, auf dem Weg dorthin werden aber sicher spannende Fortschritte und Ergebnisse erzielt werden.

Eingegangen am 17. Dezember 2013

Online veröffentlicht am 24. Februar 2014

- [1] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 308.
- [2] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 89.
- [3] R. Díaz-Torres, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10472.
- [4] M. Klahn, U. Rosenthal, *Organometallics* **2012**, 31, 1235; H. Plenio, *ChemBioChem* **2004**, 5, 650; T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3241; T. G. Richmond, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 3, 243; H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3363; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373.
- [5] Die unterstützungsfreie Koordination von Fluorkohlenwasserstoffen – wenngleich noch sehr selten – lässt sich in Sc^{III} , Y^{III} und Ti^{IV} -Komplexen finden: M. W. Bouwkamp, P. H. M. Budzelaar, J. Gercama, I. del Hierro Morales, J. de Wolf, A. Meetsma, S. I. Troyanov, J. H. Teuben, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14310; F. Basuli, H. Aneetha, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17992; X. Li, J. Baldamus, M. Nishiura, O. Tardif, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8184.
- [6] Rechnungen an einfachen Modellsystemen zeigen, dass die Wechselwirkungsenergie für $PhF \rightarrow Li^+$ im Vergleich zur gewöhnlichen kovalenten $Me_2O \rightarrow Li^+$ -Wechselwirkung halbiert ist: H.-J. Buschmann, J. Hermann, M. Kaupp, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2566.
- [7] a) J. Forniés, A. Martín in *Metal Clusters in Chemistry*, Bd. 1 (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, Kap. 1.22, S. 417–443 (Kapitel 1.22.5, das sich mit sekundären Wechselwirkungen vom Typ $o-X \cdots Ag$ beschäftigt, ist besonders aufschlussreich); b) G. Erker, *Chem. Commun.* **2003**, 1469.
- [8] a) H. Yin, A. J. Lewis, U. J. Williams, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 798; b) H. Yin, A. J. Lewis, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 8234.
- [9] V. K. Rao, K. Bharathi, R. Prabhu, M. Chandra, S. Natarajan, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2931.
- [10] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8617.
- [11] S. Alvarez, E. Ruiz in *Supramolecular Chemistry, From Molecules to Nanomaterials*, Bd. 5 (Hrsg.: J. W. Steed, P. A. Gale), Wiley, Chichester, **2012**, S. 1993–2044; S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1693.
- [12] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6567.
- [13] D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1479.