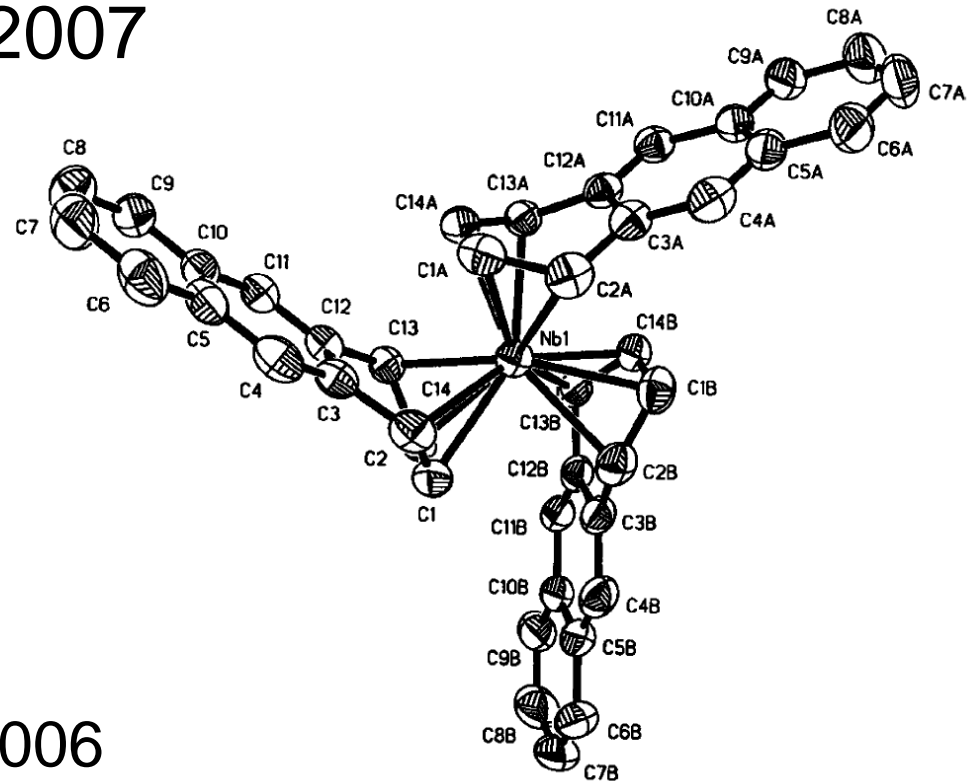




Metalle in negativen Oxidationszuständen

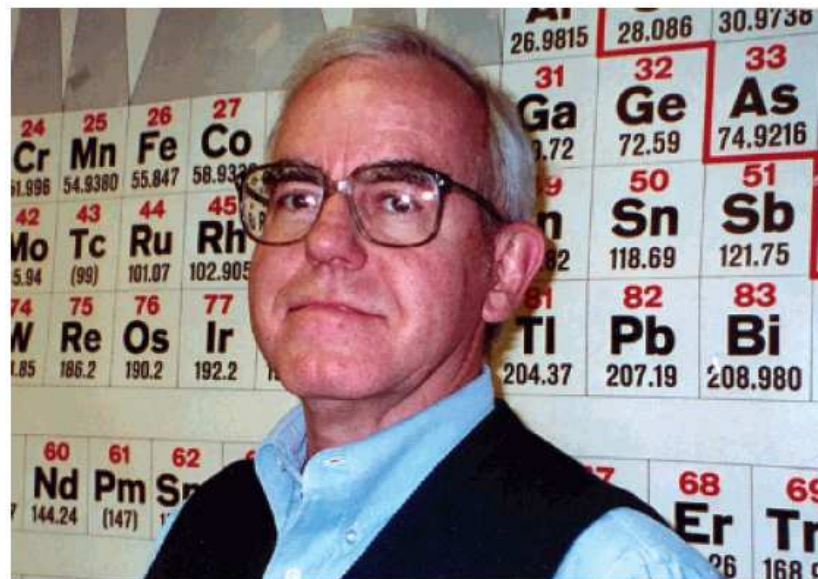
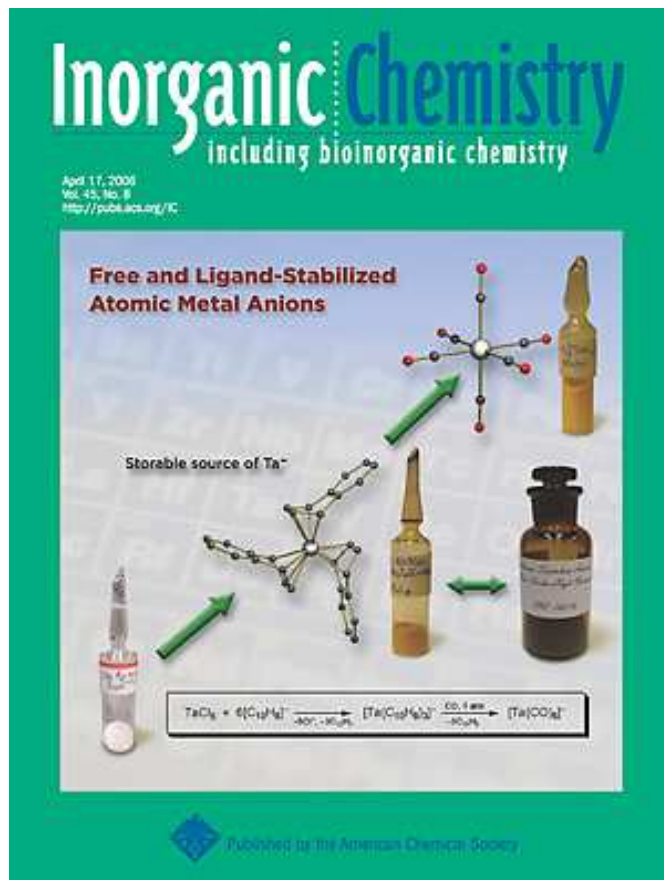
Seminarvortrag
zum anorganischen Kolloquium
im WS 2006 / 2007



Martin Meier
Universität Regensburg

Regensburg, 02. November 2006

„Adventures with Substances Containing Metals in Negative Oxidation States“



J.E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3167 - 3186

Übersicht

1. Ermittlung von Oxidationszuständen und mögliche Probleme bei ÜM-Komplexen
2. „Freie“ mono- und polyatomare Metallanionen
 - a) s-Block: Alkalide
 - b) p-Block: Zintl-Phasen der schweren Tetrele, Pnicogene und Chalkogene
 - c) d-Block: Auride und Platinide
3. Liganden-stabilisierte Metallanionen der ÜM
 - a) Hochreduzierte Carbonylmetallate
 - b) Homoleptische Polyarenmetallate

Ermittlung von Oxidationszahlen I

Oxidationsstufe, Oxidationszahl, Oxidationszustand oder Valenz sind ein Maß für den Oxidationsgrad eines Elements in einer Verbindung.

Definition Oxidationszustand:

Formale Ladung am jeweiligen Atom, wenn **alle** bindenden Elektronen dem **elektronegativeren** Partner zugewiesen werden.

Die **Summe** aller Oxidationszahlen muss die **Ladung** der Gesamtspezies ergeben.

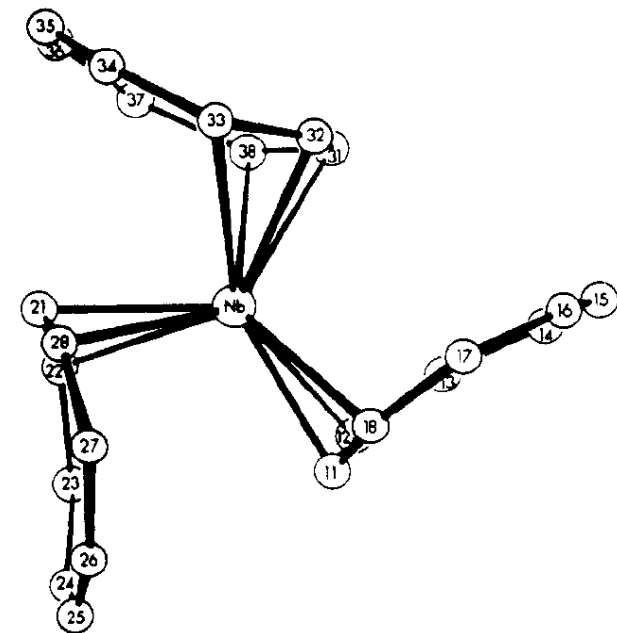
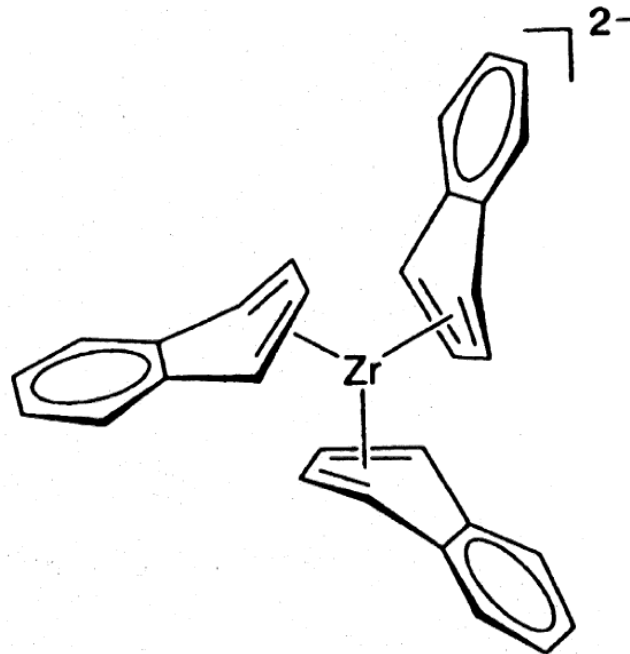
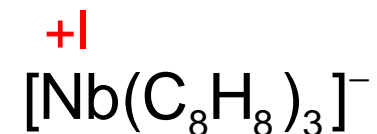
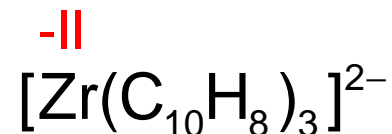
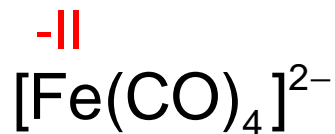
Max. Oxidationszahl = Gruppennummer

Min. Oxidationszahl = Gruppennummer - 8

Ermittlung von Oxidationszahlen II

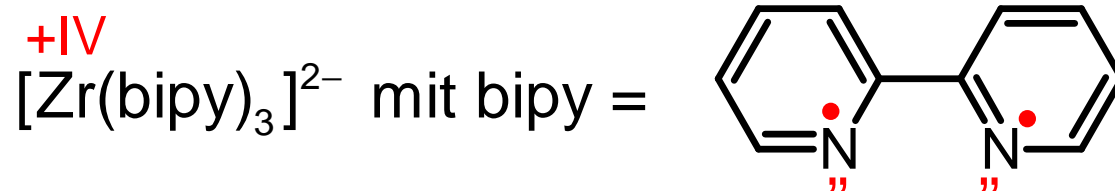
Oxidationszustände in Koordinationsverbindungen:

Formale Ladung, die das Metallatom trägt, wenn alle Liganden in ihrer **stabilsten** Form (closed shell) entfernt werden.



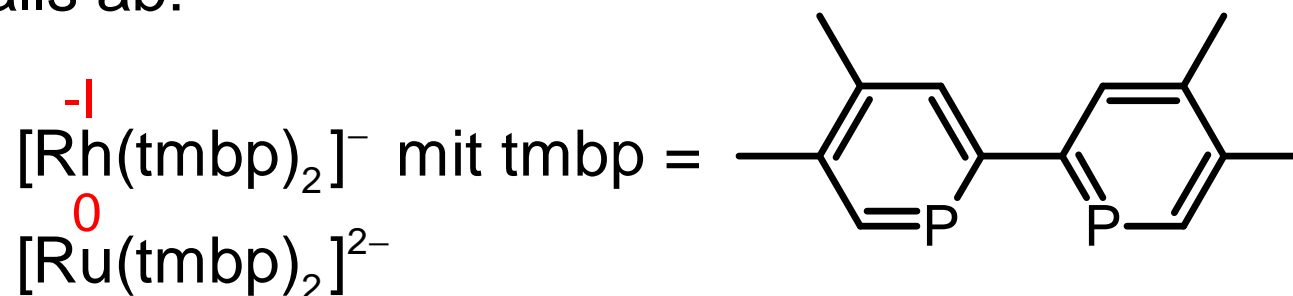
Ermittlung von Oxidationszahlen III

Probleme treten bei Liganden auf, die mehrere stabile (closed shell) Formen besitzen, d.h. bei Liganden die stabile (Radikal)-Anionen bilden.



LUMOs mit rel. niedriger Energie und geeigneter Symmetrie zur π -Rückbindung!

Charakter der Liganden hängt von der Reduktionskraft des Metalls ab:



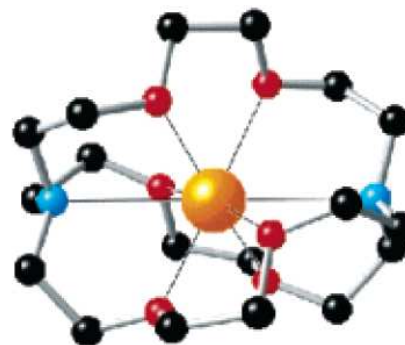
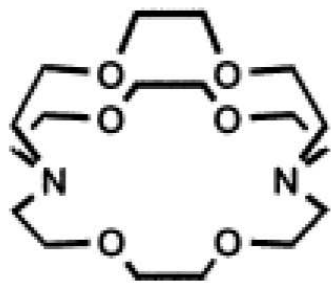
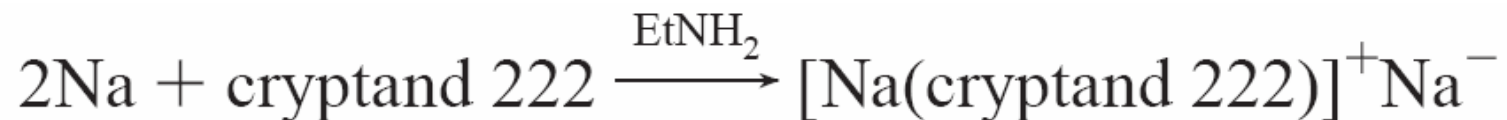
Monoatomare Anionen der Alkalimetalle

Detektion von ${}^6\text{Li}^-$ und ${}^7\text{Li}^-$ in Gasphase mittels MS:
Erster Nachweis eines stabilen Metallanions (1947).

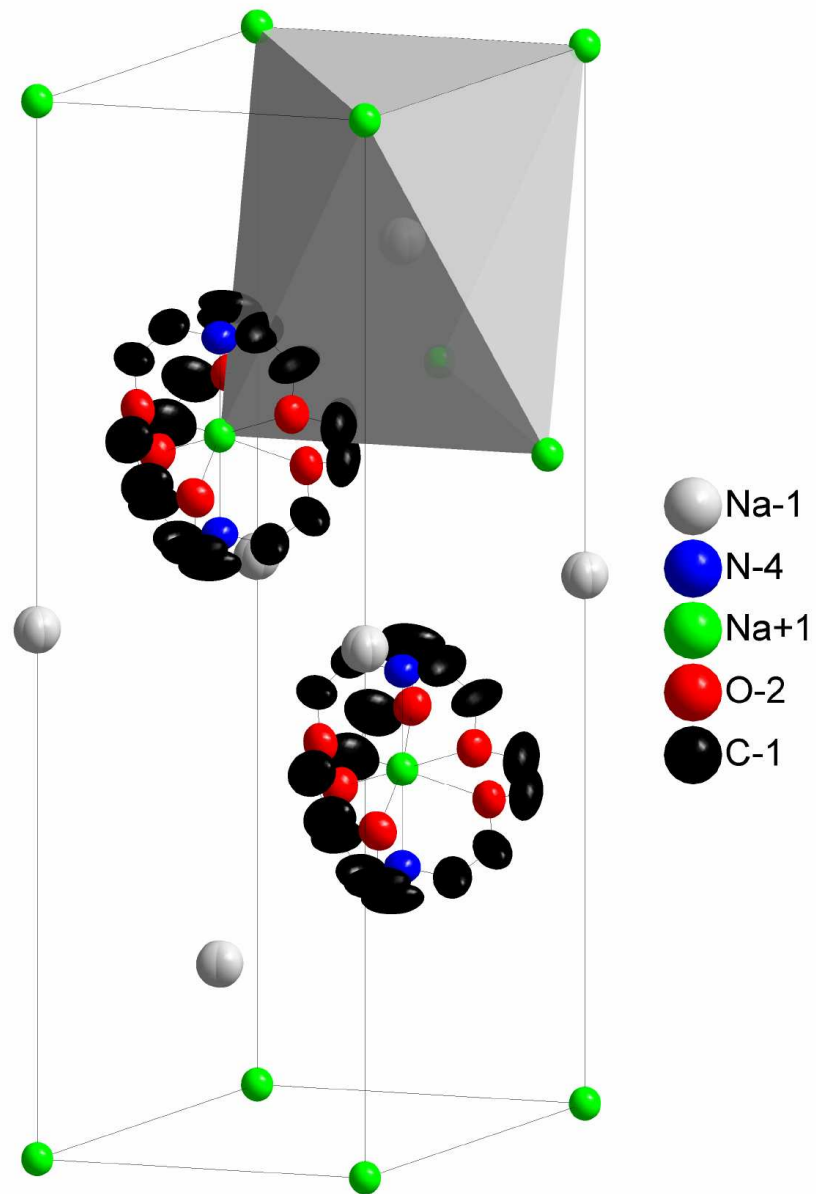
Na^- , K^- , Rb^- und Cs^- folgten.

„Blaue Lösungen“ von Alkalimetallen in Ethern, Alkylaminen
und fl. NH_3 lange bekannt, aber Zusammensetzung unklar.

Kristallstruktur-Untersuchungen erst durch Einsatz von Alkali-
metall-Komplexliganden (Kronenether, Cryptanden) möglich:



Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{crypt}222)]^+\text{Na}^-$



F.J. Tehan, B.L. Barnett, J.L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7203

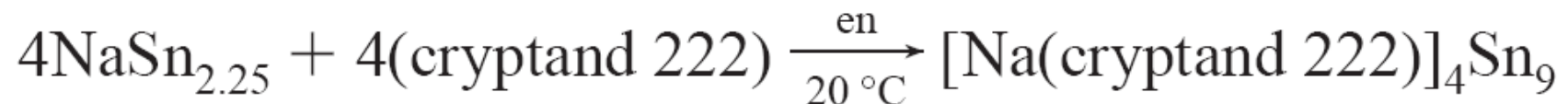
Polyatomare Anionen der schweren Tetrelle, Pnicogene und Chalkogene

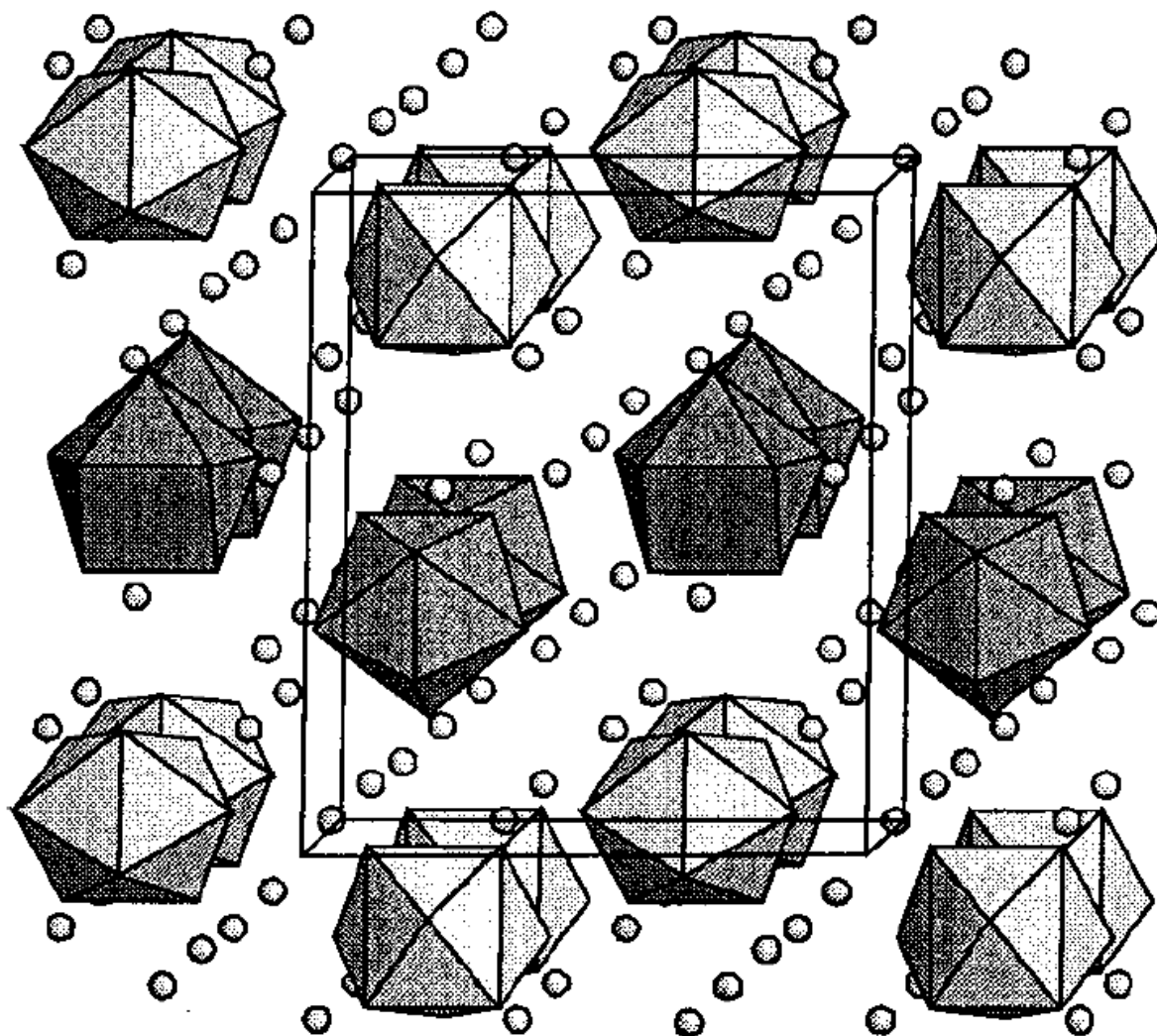
Viele natürliche Mineralien enthalten formal M(-II,-III):
Bsp. ZnTe oder Dyscrasit (Ag₃Sb)

Sehr luftempfindliche, elektrisch leitende Lösungen von Na und Pb in fl. NH₃ bilden bei Entfernung des NH₃ definierte Legierungen.

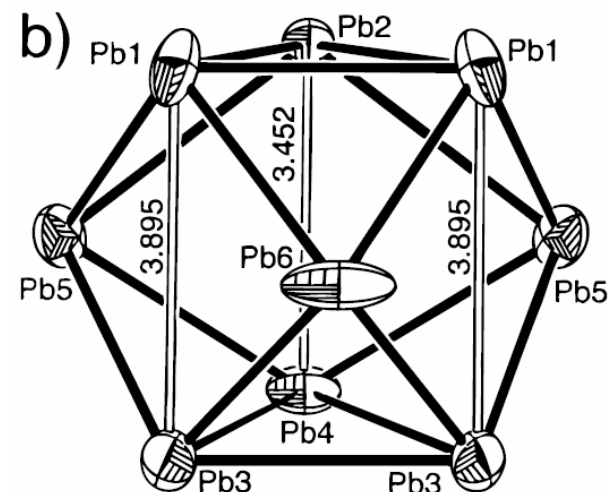
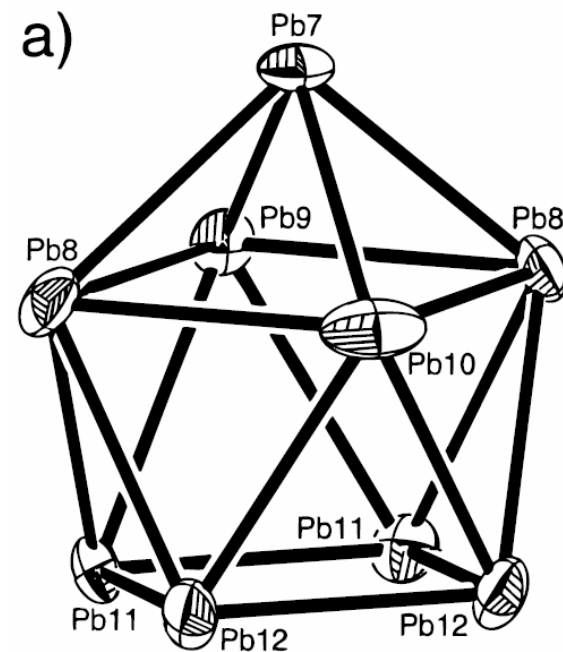
Zusammensetzung der sog. „Zintl-Phase“: Na₄Pb₉

Isolierung von Zintl-Phasen als Salze mit diskreten Anionen durch Verwendung von Kronenethern oder Cryptanden:





Kristallstruktur von K_4Pb_9



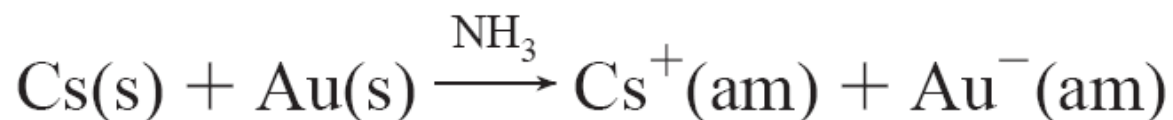
Monoatomare Anionen des Au und Pt

Versuche über M-Au-Schichten (M = Na - Cs) zeigten bes. Charakter von CsAu.

CsAu ist Halbleiter und kristallisiert im CsCl-Typ.

Elektronenaffinität Au 222.76 kJ/mol (nur Halogene höher!)
Pt 205.3 kJ/mol

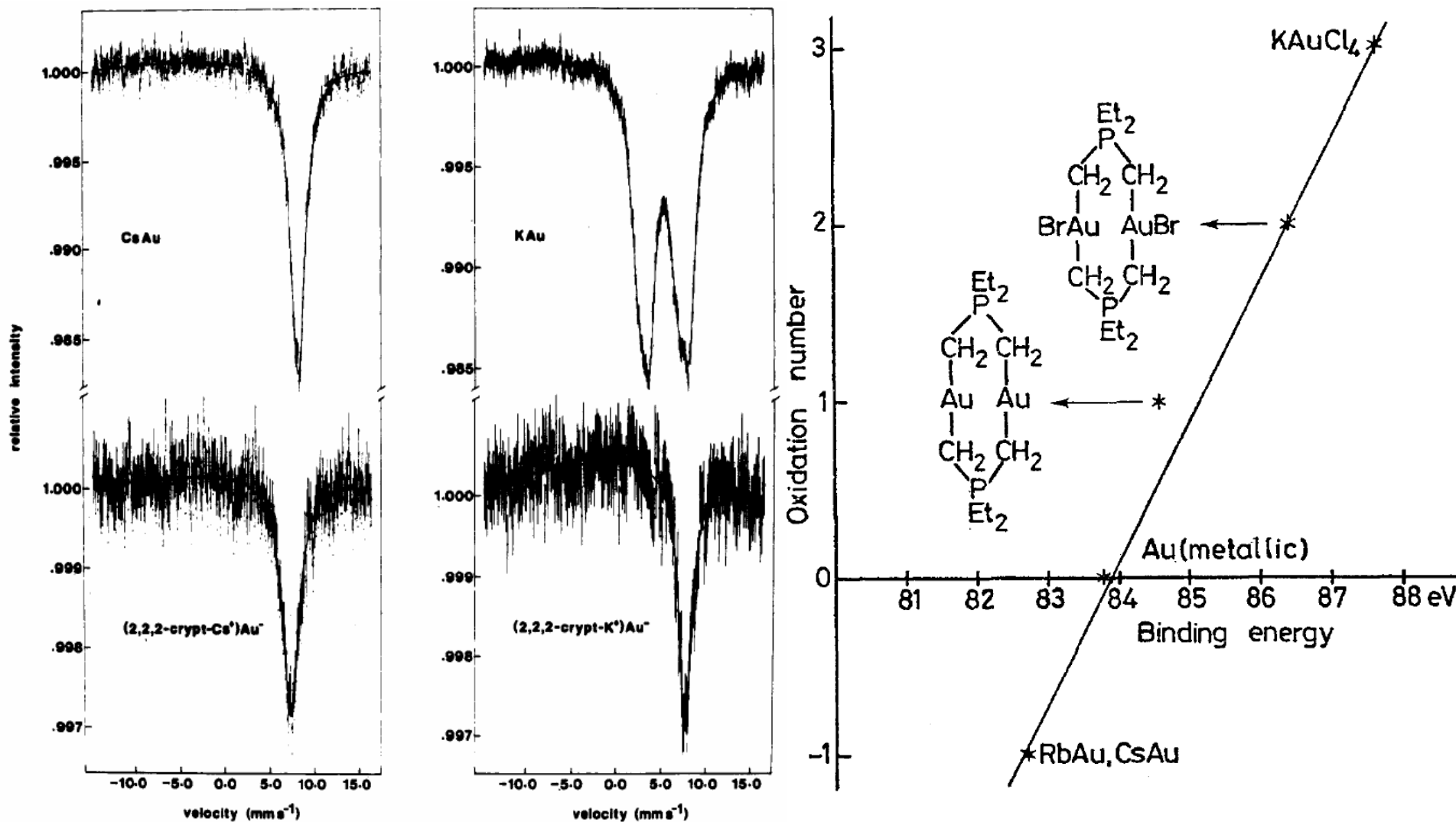
Vorschlag: Cs⁺ Au⁻



Elektrochemische Charakterisierung: Au⁻ ist 0.4 V weniger reduzierend als solv. Elektron in fl. NH₃!

Au-197 Mössbauer Spektroskopie

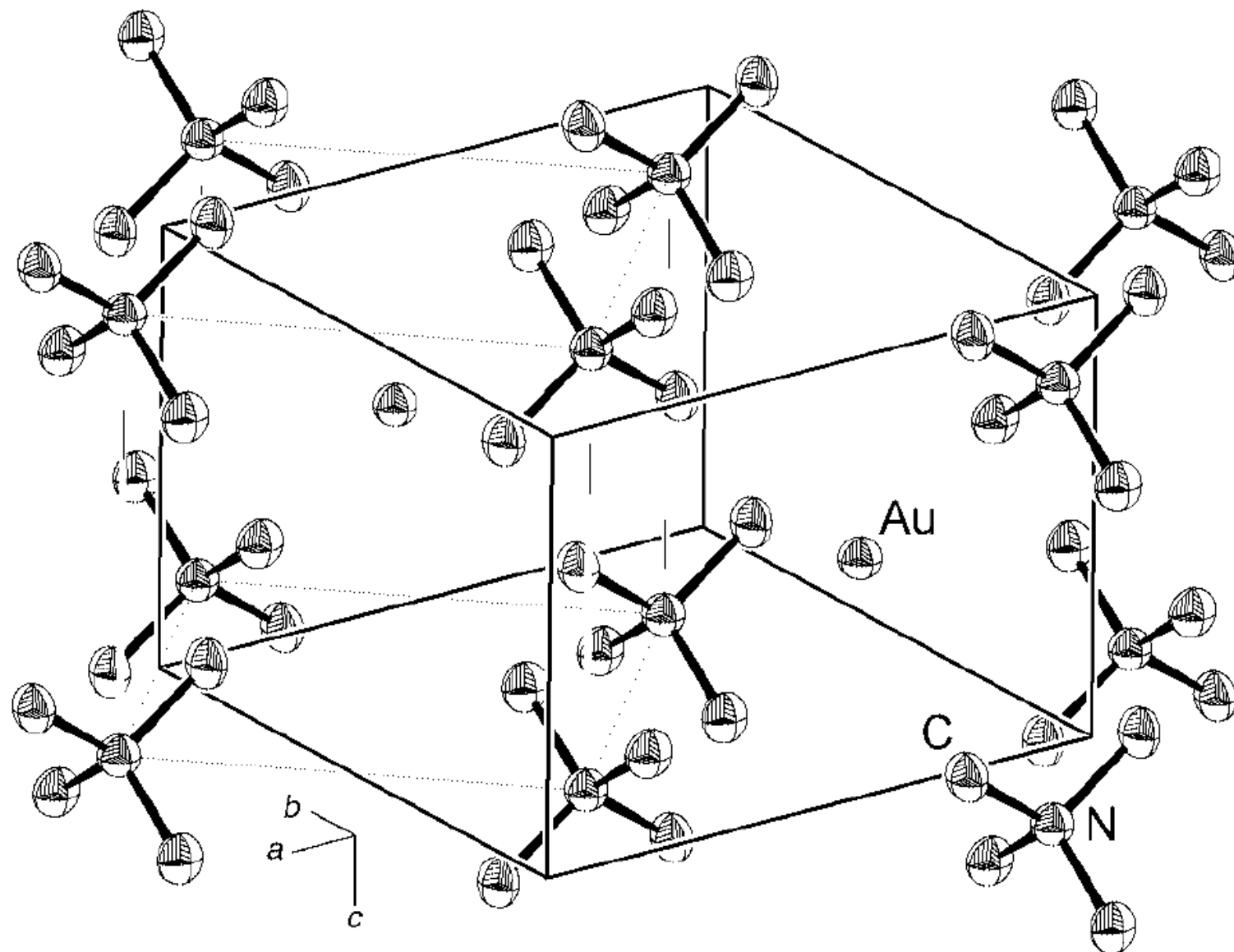
XPS, ESCA



R.J. Batchelor, T. Birchall, R.C. Burns, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2009

J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 905

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des ersten monoatomaren Metallanions mit einem nichtmetallischen Kation: $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{Au}]^-$



P.D.C. Dietzel, M. Jansen, *Chem. Comm.*, **2001**, 2208

Erstes monoatomares Metallanion:

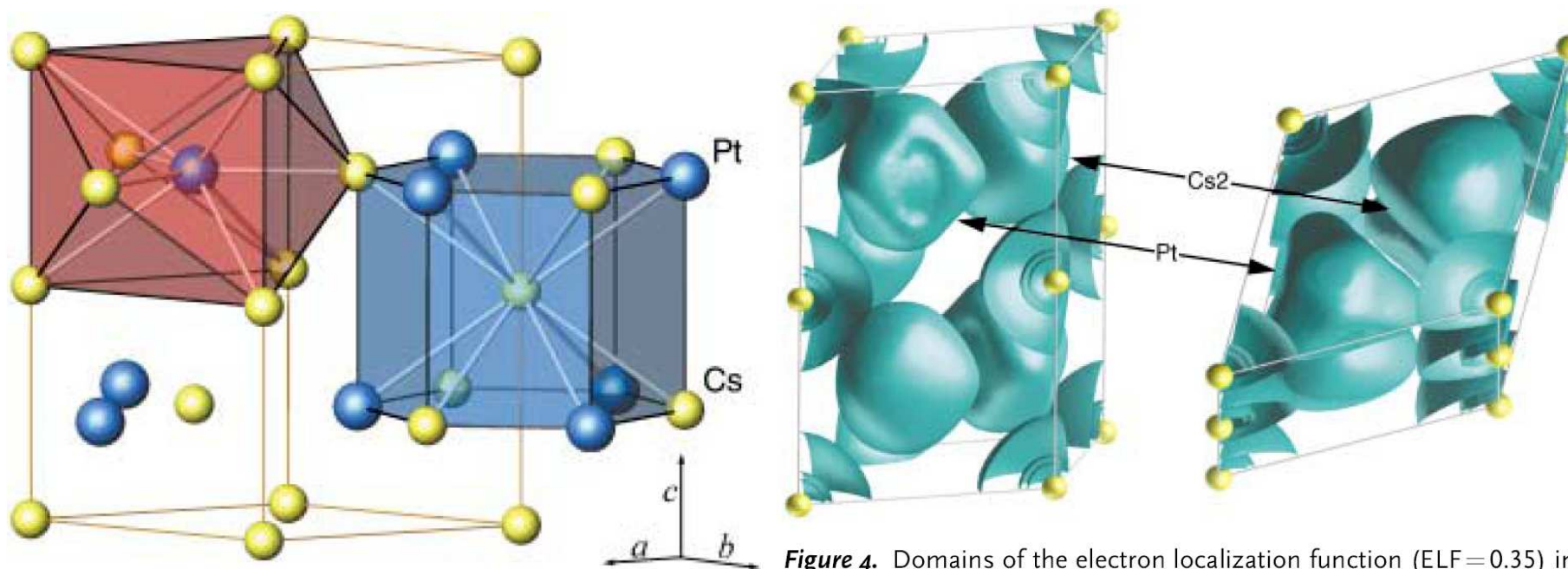
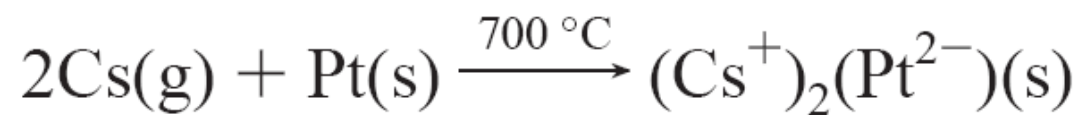
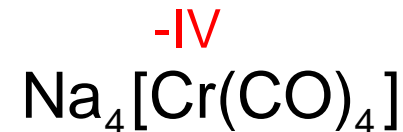
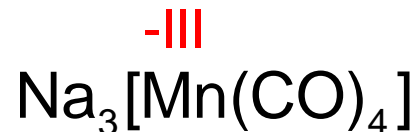


Figure 4. Domains of the electron localization function (ELF=0.35) in Cs₂Pt.

A. Karbov, J. Nuss, U. Weding, M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4818

Hochreduzierte Carbonylmetallate

Niedrigste mögliche Oxidationszustände von Metallen durch starken Akzeptor-Charakter des CO-Liganden erreichbar:

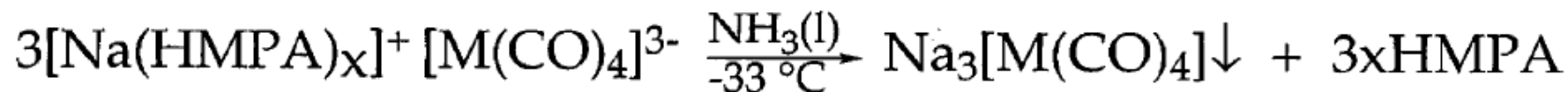
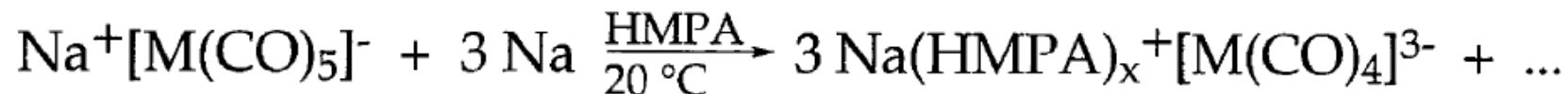
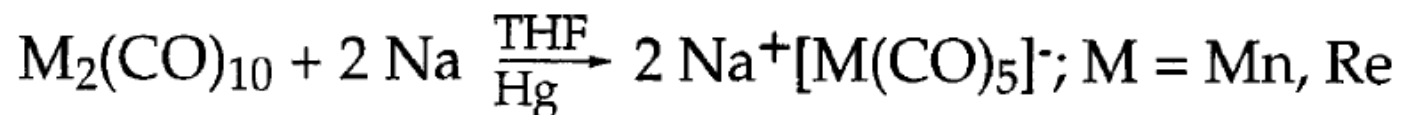


Mögliche Verfahren zur Synthese:

Na in fl. NH_3 (+ Kronenether, Cryptand)

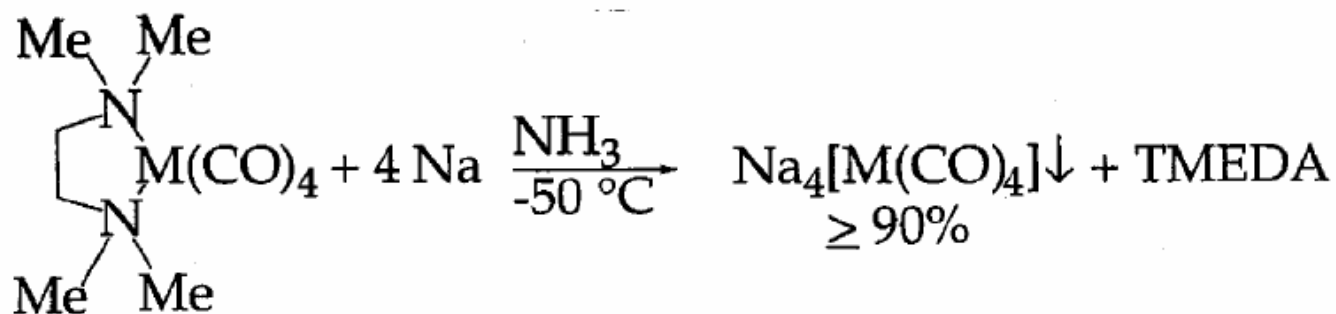
Na/Hg Amalgam

Na in HMPA (Hexamethylphosphoramid)



HMPA = hexamethylphosphoramide = $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$

$\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CO})_4]$, dec. $\sim 320^\circ\text{C}$, beige solid



- yellow (Cr) to orange (W) pure pyrophoric powders
- react explosively with water, perfluorinated alkanes

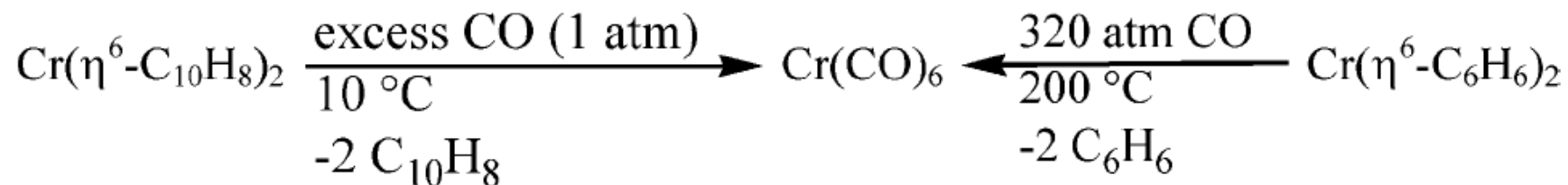
G.W. Warnock, L.C. Moodie, J.E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc* **1989**, 111, 2131

J.E. Ellis, C.P. Parnell, C.P. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3605

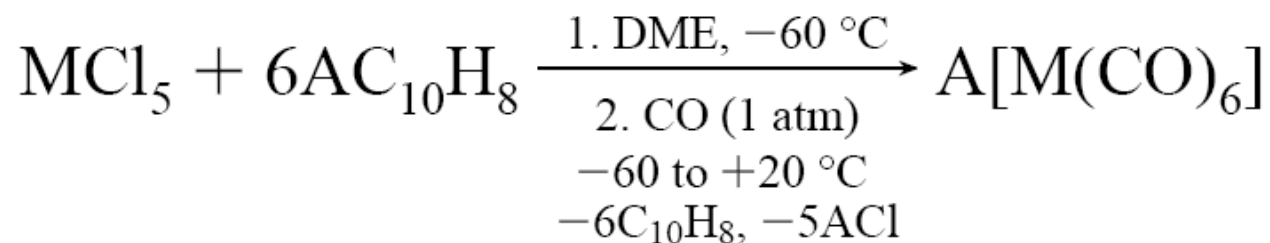
Homoleptische Polyarenmetallate

„Milde“ Synthesen zu frühen ÜM-Carbonylen, denn Synthese von $[\text{Nb}(\text{CO})_6]^-$ und $[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$ nur unter >200 atm CO!

Carbonylierung von Bis(naphthalin)-chrom(0):



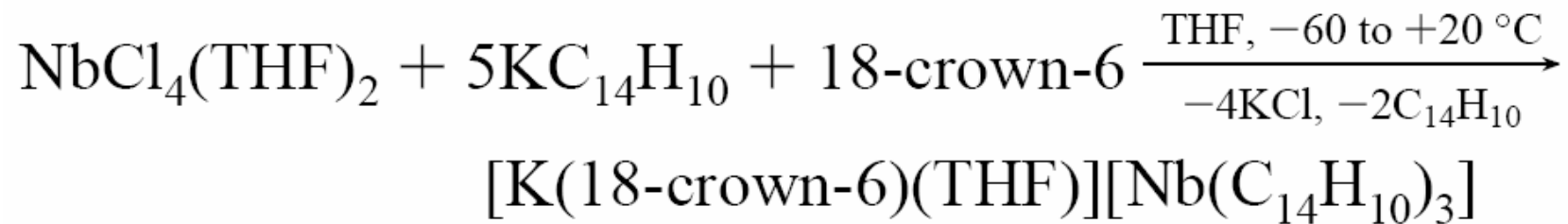
Alkalimetall-Naphthalin vermittelte Carbonylierung von MCl_5 :
 $\text{M} = \text{Nb, Ta}; \text{A} = \text{Li, Na}$



C.G. Dewey, J.E. Ellis, K.L. Fjare, K.M. Pfahl, G.F. Warnock, *Organometallics* **1983**, 2, 388

Erster Reaktionsschritt stellt neue Synthesemöglichkeit für Polyaren-Komplexe dar.

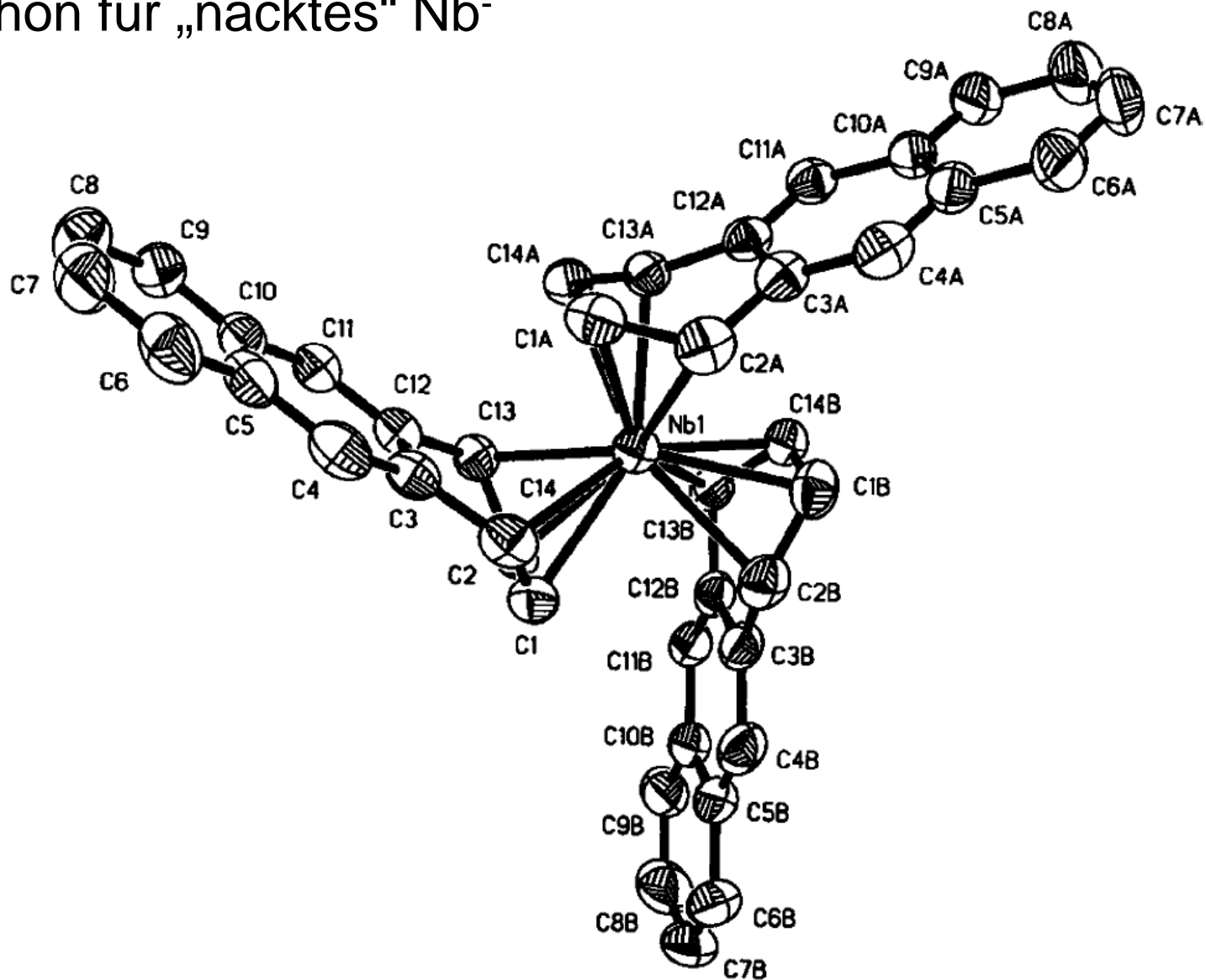
Bisher nur Fischer-Hafner (nicht für frühe ÜM!) oder Co-Kondensation möglich!



Alle Aren-Liganden können leicht durch CO, PF₃, COT, etc. ersetzt werden!

W.W. Brennessel, J.E. Ellis, S.N. Roush, B.N. Strandberg, O.E. Woisetschläger, V.G. Young Jr., *Chem. Comm.* **2002**, 2356

Synthon für „nacktes“ Nb⁻



Tris(1-4- η^4 -anthracen)niobat(-I)