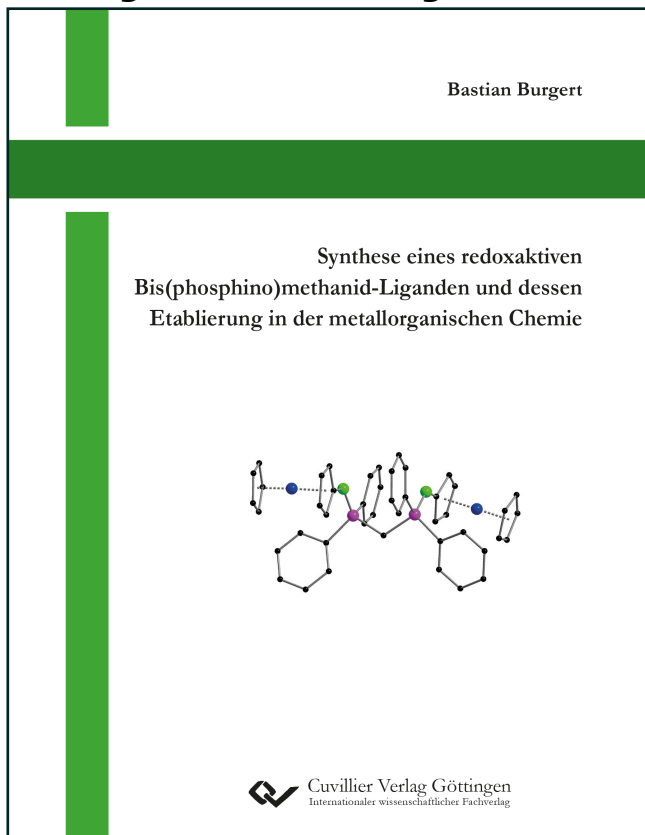




Bastian Burgert (Autor)  
**Synthese eines redoxaktiven  
Bis(phosphino)methanid-Liganden und dessen  
Etablierung in der metallorganischen Chemie**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/9054>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung und theoretische Grundlagen

## 1.1 Metallorganische Chemie

Das Periodensystem der Elemente lässt sich in drei Bereiche einteilen: Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle.<sup>1</sup> Während die organische Chemie sich hauptsächlich mit den nichtmetallischen Elementen beschäftigt, stehen im Fachgebiet der anorganischen Chemie die Metalle im Fokus der Forschung. Ein interdisziplinäres, sich beiden Bereichen widmendes Gebiet, ist die metallorganische Chemie. Nach der ursprünglichen Definition wird von diesem Fachgebiet gesprochen, wenn mindestens eine Metall-Kohlenstoff-Bindung innerhalb eines Moleküls vorliegt. Die Art der Bindung, ob ionisch oder kovalent, ist dabei nicht relevant, da diese von den Bindungspartnern respektive dem Metall abhängt. Während die Lanthanoide und die Alkalimetalle ab Natrium vorwiegend ionische Bindungen mit Kohlenstoff eingehen, bilden die übrigen Metalle der Hauptgruppen und des p-Blocks meist kovalente Bindungen.<sup>2</sup>

Bei der ersten berichteten metallorganischen Verbindung handelt es sich um das Kakodyl, welches erstmals 1760 auftrat und von Louis Cadet durch Destillation der arsenigen Säure mit Kaliumacetat hergestellt wurde.<sup>3</sup> Es handelt sich hierbei um eine Arsenverbindung der Form  $[\text{As}_2(\text{CH}_3)_4]$ , welche leicht entzündlich ist und einen unangenehmen Geruch aufweist.<sup>3</sup> Weitere metallorganische Verbindungen wie z.B. das Zeise Salz, eine Platinverbindung der Form  $[\text{K}\{\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  im Jahr 1827, das Diethylzink von Frankland 1848 oder das Nickelcarbonyl von Mond 1890 folgten.<sup>4-6</sup> In den folgenden Jahren nahm die Zahl der metallorganischen Verbindungen und deren Relevanz zu, was 1912 zur Verleihung des ersten Nobelpreises an Grignard und Sabatier auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie, für die Entdeckung des Grignard-Reagenzes, führte.<sup>7</sup> Zu einem regelrechten Boom in der metallorganischen Chemie kam es durch eine Veröffentlichung von Kealy und Pauson, welche erstmals das Ferrocen beschrieben.<sup>8</sup> Die Sandwich-Struktur des Ferrocens wurde in der Folge von Fischer und Wilkinson aufgeklärt, wofür sie 1973 den Nobelpreis für Chemie erhielten.<sup>9</sup> Durch die Berichte über das Ferrocen fiel der Startschuss zu einer Art Renaissance der anorganischen Chemie, da in der Folge zahlreiche neue Verbindungen dargestellt wurden und die Metalle des d-Blocks in den Fokus der Forschung rückten.<sup>10,11</sup> Die Schwedische Akademie der Wissenschaften würdigte im Verlauf der Jahre die Fortschritte und Resultate auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie mit weiteren Nobelpreisen, wodurch die Relevanz dieser Forschung noch einmal hervorgehoben wird.<sup>12-14</sup>

Zur Darstellung metallorganischer Verbindungen wurden im Laufe der Zeit diverse Methoden entwickelt. Ein Beispiel hierfür ist die Direktsynthese, bei der ein Metall direkt mit einer Halogenverbindung umgesetzt wird und sich aufgrund der hohen Bindungsenthalpie des Salzes das entsprechende Metallhalogenid bildet.<sup>2</sup> Weitere Methoden zur Darstellung metallorganischer Verbindungen sind die Transmetallierung, der Metall-Metall-Austausch oder der Metall-Halogen-Austausch (vgl. Schema 1.1-1).<sup>2</sup>



**Schema 1.1-1:** Auswahl an Darstellungsmethoden für metallorganische Verbindungen.

Neben den bereits beschriebenen Methoden gibt es noch die Metathese, bei der das elektropositivere Metall (M) vom elektronegativeren Metall (M') aus seiner Verbindung gedrängt wird und als Metallhalogenid (MX) ausfällt. Das Ausfallen des Metallhalogenids begünstigt hierbei, nach dem Prinzip von Le Chatelier, die Bildung des Produkts.<sup>15</sup>

Für C-H azide Verbindungen besteht die Option der Metallierung, welche auch als Protolyse bezeichnet wird, da die Reaktion durch Übertragung eines Protons erfolgt. Diese Art der Reaktion ist als Säure/Base-Gleichgewicht zu betrachten, welches durch zunehmende Azidität von R'H auf die Seite der Produkte verschoben wird (vgl. Schema 1.1-1).

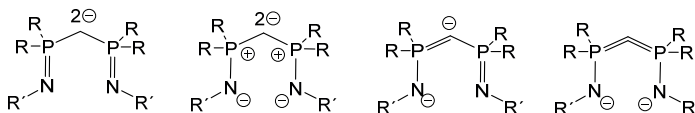
Durch das Fehlen einer formalen IUPAC-Definition wird der Begriff der metallorganischen Chemie aktuell in der Literatur zur Beschreibung jeglicher Koordinationsverbindungen verwendet, welche einen organischen Liganden aufweisen und ein Metall koordinieren.<sup>16</sup> Durch diese Auflockerung im Vergleich zur ursprünglichen Definition, welche eine Metall-Kohlenstoffbindung verlangte, hat sich der Bereich der metallorganischen Chemie im Verlauf der letzten Jahrzehnte deutlich vergrößert und eine Vielzahl an neuen Verbindungen wurde dargestellt. In diesen Verbindungen werden die Metallzentren meist durch Stickstoff-

oder Sauerstoffatome koordiniert, welche in einen organischen Liganden eingebettet sind und die Koordination eines Metalls vereinfachen.<sup>17-21</sup>

## 1.2 Bis(diphenylphosphino)methan basierte Liganden

Die Metalle der Gruppen eins bis fünf sowie die f-Elemente zeichnen sich durch ihre stark polarisierenden Eigenschaften aus, wodurch ihre Verbindungen dominant ionischen Charakter aufweisen.<sup>2</sup> Daraus folgt, dass Metall-Ligand-Bindungen dieser Metalle häufig labil sind. Ein klassischer Weg diese Bindungen zu stärken, ist die Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls durch multidentate oder sterisch anspruchsvolle Liganden, welche freie Koordinationsstellen abschirmen.<sup>22,23</sup>

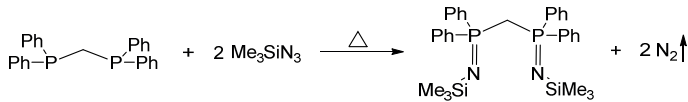
Im Fokus der Forschung stehen hierbei N-Donor-Liganden wie Bis(diphenylphosphino)methan-basierte Systeme, welche über ihre Stickstoffeinheiten chelatisierende Bindungen mit Metallatomen eingehen können.<sup>24-27</sup> Die negative Ladung des Liganden ist dabei über die NPCPN-Einheit delokalisiert, wodurch das System zusätzlich stabilisiert wird.<sup>23,28</sup> Im Vergleich zu anderen N-Donor-Liganden zeichnen sich Bis(diphenylphosphino)methan-basierte Liganden durch die Phosphoratome im Liganden aus, welche die negative Ladung im System zusätzlich stabilisieren können.<sup>23,29-32</sup> Des Weiteren beeinflussen die beiden Phosphor(+V)-Zentren in  $\alpha$ -Position zur Methylgruppe den aziden Charakter der Methylprotonen im Rückgrat, wodurch die einfache Deprotonierung bereits durch den Einsatz milder Basen erfolgen kann. Die Abstraktion des zweiten Methylenprotons kann dann durch eine starke Base, wie zum Beispiel eine Organolithiumverbindung erfolgen, wodurch geminale dianionische Methandiide erhalten werden.<sup>23</sup> Für diese dianionischen Verbindungen lassen sich mehrere mesomere Grenzstrukturen formulieren, welche die Delokalisierung der Ladung entlang des  $\pi$ -Systems illustrieren (siehe Schema 1.2-1).



**Schema 1.2-1:** Mesomere Grenzstrukturen der Bis(iminophosphorano)methandiide.

Bereits 1919 legte Staudinger mit seiner Arbeit über neue organische Phosphor(III)-Verbindungen den Grundstein für die Synthese von Iminophosphoranen.<sup>33</sup> Es dauerte jedoch 55 Jahre, bis Appel und Ruppert 1974 diesen Grundbaustein aufnahmen und

die Synthese des Bis(iminophosphorano)methanids  $[\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]$  berichteten.<sup>34</sup> (vgl. Schema 1.2-2)



**Schema 1.2-2:** Staudingerreaktion zur Synthese von  $[\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]$ .<sup>34</sup>

Weitere 25 Jahre später gelang es Müller *et al.* die Struktur von  $\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$  im Festkörper zu bestimmen, wodurch die Verbindung in den Blickpunkt der damals aktuellen Forschung, zur Ergänzung der Cyclopentadienyl-Liganden (Cp), gelang.<sup>35</sup> Hierbei waren zunächst Reaktionen zur Deprotonierung von großem Interesse, da das Ligandensystem hierdurch für Salzeliminierungsreaktionen zugänglich wird. So berichteten Cavell *et al.* von der Deprotonierung von  $\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$  mit zwei Äquivalenten Phenyl- bzw. Methylolithium, wodurch das Methandiid  $[\text{Li}_2\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2\}]$  entstand.<sup>36</sup> Die Reaktion mit einem Äquivalent  $[\text{Li}(\text{SiMe}_3)_2]$  bzw.  $[\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]$ , resultierte in den Verbindungen  $[\text{Li}\{\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2\}]_2$  und  $[\text{Na}\{\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2\}]_2$ , wobei der Ligand einfach deprotoniert wurde.<sup>26</sup> Die Abstraktion des zweiten Protons war mit  $[\text{Li}(\text{SiMe}_3)_2]$  beziehungsweise  $[\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]$  im Vergleich zu Phenyl- und Methylolithium nicht möglich, da die Basizität der Bis(trimethylsilyl)amid-Verbindungen deutlich geringer ausfällt als bei den Organolithiumverbindungen. Kurze Zeit später vervollständigten Roesky *et al.* die Reihe der dimeren Alkaliverbindungen mit der Kaliumverbindung  $[\text{K}\{\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2\}]_2$ , welche durch Deprotonierung mit Kaliumhydrid dargestellt werden konnte.<sup>37</sup>

Roesky *et al.* nutzten  $[\text{K}\{\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2\}]_2$  als Edukt für Salzeliminierungsreaktionen mit den entsprechenden Diiodiden der Erdalkalimetalle.<sup>38</sup> Für Calcium ergab sich hierbei die monomere Struktur  $[\{\{\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ca}(\text{THF})_2]$ , wohingegen die Reaktion mit Strontium und Barium zu Iod-verbrückten Dimeren der Form  $[\{\{\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\}_2\text{CH}\}\text{MI}(\text{THF})_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) führte. Für alle drei Verbindungen ist dabei eine Wechselwirkung zwischen dem Methanid-Kohlenstoff und dem Zentralatom beschrieben. Harder *et al.* nutzten zur Synthese von Erdalkaliverbindungen einen alternativen Reaktionsweg, in dem sie das protonierte  $\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$ -System in Protolyse-Reaktionen mit  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) umsetzten.<sup>39,40</sup> Das Resultat waren drei analoge Verbindungen der Form  $[\text{M}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}]_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), wobei jedes Zentralatom von zwei monodeprotonierten Liganden koordiniert wird und ebenfalls eine Interaktion der Metalle mit

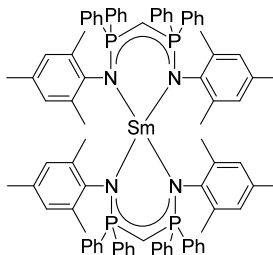
den Methanid-Kohlenstoffen beschrieben wird. Das verwendete Ligandensystem eignete sich hierbei nicht für die Synthese entsprechender Methandiide, weshalb Harder *et al.* die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen des Liganden durch sterisch anspruchsvollere Diisopropylphenyl (Dipp) Gruppen ersetzen und somit die doppelt deprotonierten Verbindungen [M{C(PPh<sub>2</sub>Dipp)}<sub>2</sub>] (M = Ca, Ba) darstellen konnte.<sup>40</sup>

Den synthetischen Zugang zu Verbindungen der Seltenen Erden mit Bis(iminophosphorano)methaniden eröffneten wiederum Roesky *et al.* mit der Untersuchung des Reaktionsverhaltens dreiwertiger Lanthanoidchloride gegenüber [K{CH(Ph<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>].<sup>25</sup> Das entsprechende Lanthanoid wurde hierbei von je einem Liganden koordiniert, wobei die Verbindungen im Festkörper als chlorverbrückte Dimere der Form [{CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}LnCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Ln = Y, Sm, Er, Dy, Yb, Lu) vorliegen.<sup>25</sup> Innerhalb kürzester Zeit folgte eine Vielzahl an neuen Verbindungen mit den Seltenen Erden.<sup>41-50</sup> So konnte zum Beispiel durch Austausch der Chlorsubstituenten mit N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> monomere Komplexe [{CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Ln{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (Ln = Y, Sm) erhalten werden, welche sich für die Katalyse von Hydroaminierungsreaktionen eigneten.<sup>45</sup> Cavell *et al.* öffneten mit ihrer Samarium-Verbindung [Sm{C(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(NCy<sub>2</sub>)(THF)] das Feld für Methandiid-Verbindungen der Lanthanoide, was wiederum zu einer Fülle an neuen Verbindungen führte.<sup>51-57</sup>

Hill *et al.* berichteten mit der Verbindung [Sm{CH(Ph<sub>2</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] erstmals von der Synthese eines zweiwertigen, homoleptischen Lanthanoidkomplexes, wobei das Samarium im Festkörper von beiden Rückgrat-Methaniden koordiniert wird.<sup>58</sup> Auch für die zweiwertigen Verbindungen wurden weitere Verbindungen von verschiedenen Arbeitsgruppen dargestellt.<sup>38,59,60</sup> Für die hierbei synthetisierten Komplexe des Samariums und Europiums konnte ein zu den Strontiumverbindungen ähnliches Reaktionsverhalten festgestellt werden, wohingegen Ytterbium-basierte Komplexe ein zu den Calciumverbindungen ähnliches Reaktionsverhalten aufwiesen.

Neben den bereits beschriebenen Metallklassen sind auch Bis(iminophosphorano)methanid- und -methandiid-Verbindungen mit Metallen des d-Blocks<sup>61-66</sup> und des p-Blocks<sup>67-74</sup> bekannt. Während bei den literaturbekanntesten Verbindungen bereits eine große Metallvielfalt berichtet wurde, ist im Vergleich hierzu die Variation an Substituenten am Bis(iminophosphorano)methan-System sehr gering. Nahezu

alle zuvor beschriebenen Verbindungen basieren auf dem  $\text{CH}_2(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$ -Liganden, was auf dessen einfache Synthese ausgehend von leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien und seine sehr guten Löslichkeitseigenschaften in polaren und unpolaren Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz sind auch Beispiele mit alternativen Substituenten bekannt. Wie zuvor bereits beschrieben, wird der erste berichtete zweiwertige Samarium-Komplex von Hill und Hitchcock durch ein  $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PNC}_6\text{H}_4\text{-2,4,6Me}_3)_2$ -System stabilisiert (vgl. Schema 1.2-3).<sup>58</sup> Dies war durch die Vorarbeit von Bochmann *et al.* möglich, welche die Synthese des Liganden bereits zuvor beschrieben.<sup>75</sup> Bochmann *et al.* berichteten hierbei auch über die Synthese von Phenyl- und Diisopropylphenyl-substituierten Liganden.<sup>75</sup> Das Spektrum der Substituenten wurde durch Le Floch *et al.* zusätzlich erweitert.<sup>76</sup> Zur Synthese der entsprechenden Liganden, setzten Le Floch *et al.* Bis(diphenylphosphino)methan in Reaktionen nach der Kirsanov-Methode mit den primären Aminen Isopropylamin, (S)-2-Methyl-butylamine und Anilin um.



**Schema 1.2-3:** Erste divalente Lanthanoidverbindung mit einem Bis(diphenylphosphino)methan-basierten Liganden.

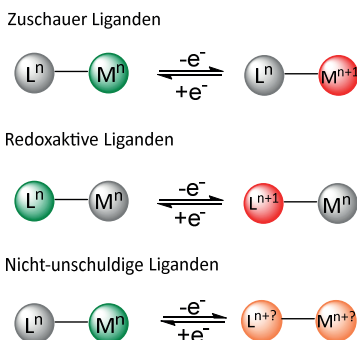
Auch wenn die Anzahl der bereits literaturbekannten Substituenten nicht gering ist, so ist es jedoch die Anzahl beschriebener Komplexe, die diese Vielfalt nutzen.<sup>49,77,78</sup> Noch geringer ist jedoch die Zahl der Verbindungen, welche neben der Koordination des zentralen Metallatoms eine Funktionalisierung des Rückgrats durch ein weiteres Metallatom aufweisen. Es sind lediglich drei heterobimetallische Verbindungen bekannt, welche über das Kohlenstoff im Rückgrat ein weiteres Metall koordinieren.<sup>61,70,79</sup>

Wie in diesem Kapitel dargestellt, sind die koordinativen Eigenschaften von Bis(diphenylphosphino)methan-basierten Liganden bezüglich den verschiedenen Metallklassen weitreichend bekannt. Ein großes Potential zur weiteren Entwicklung und Forschung steckt jedoch noch im Ligandensystem selbst, dessen Eigenschaften über

verschiedene funktionelle Gruppen beeinflusst werden kann. Des Weiteren bietet die bisher nahezu ungenutzte Koordinationsstelle am Rückgrat des Liganden noch Möglichkeiten, multimetallische Verbindungen darzustellen und deren Reaktionsverhalten zu studieren.

### 1.3 Redoxaktive Liganden

In einer Komplexverbindung werden Metallatome, welche als Zentralatome fungieren, durch einen oder mehrere Liganden koordiniert. Diese Liganden können dabei verschiedene Rollen einnehmen und somit das Reaktionsverhalten der Verbindungen beeinflussen. Hierbei wird zwischen Zuschauer-, redoxaktiven und nicht unschuldigen Liganden unterschieden.<sup>80,81</sup>



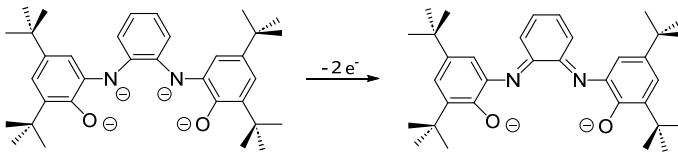
**Schema 1.3-1:** Darstellung der Liganden-Kategorien und deren Reaktionsverhalten bei Elektronentransfer. L = Ligand, M = Metall, n = Oxidationszahl.

Das Reaktionsverhalten der verschiedenen Liganden bei Oxidations- beziehungsweise Reduktionsvorgängen ist in Schema 1.3-1 dargestellt.<sup>81</sup> Es zeigt sich hierbei, dass zuschauende Liganden von dem Elektronentransfer nicht beeinflusst werden, sondern dieser ausschließlich am Zentralatom über eine Variation der Oxidationsstufe abläuft. Im Gegensatz hierzu stammt das transferierte Elektron bei redoxaktiven Liganden direkt aus dem Ligandensystem. Die redoxaktiven Liganden besitzen hierbei meist gefüllte, bindende  $\pi$ -Orbitale mit hoher Energie oder leere, antibindende  $\pi$ -Orbitale mit geringer Energie und haben somit Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale die nahe über, bzw. unter denen des koordinierten Zentralmetalls liegen.<sup>81</sup> Durch eine Redoxstimulation wird somit der Redoxprozess am Liganden begünstigt, wodurch die Oxidationsstufe des Zentralatoms unverändert bleibt. Während bei diesen beiden Prozessen die Herkunft des Elektrons deutlich zuzuordnen ist, ist der Fall bei nicht unschuldigen Liganden weniger eindeutig. Durch das Zusammenspiel des Liganden und des



Zentralatoms lässt sich nicht genau definieren welchem Teil des Komplexes das Elektron bei der Oxidation entstammt.

Das Interesse an redoxaktiven Liganden ist durch ihren aktiven Einfluss auf das koordinierte Metallzentrum und ihre Fähigkeit zur Stabilisierung von Multielektronenreaktionen deutlich gestiegen.<sup>82,83</sup> Um diese redoxaktiven Eigenschaften zu erhalten, existieren verschiedene Möglichkeiten des Liganden-Designs. Eines der gängigsten Struktur motive sind hierbei ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme, welche durch Delokalisierung der Elektronen eine Abgabe, bzw. Aufnahme von Elektronen ausgleichen können.<sup>84-90</sup> Ein Beispiel für ein solches System stellt der von Wieghardt *et al.* vorgestellte  $N,N'$ -Bis(3,5-di(tert-butyl)-2-hydroxyphenyl)-1,2-phenyldiamin-Ligand dar, welcher in deprotonierter Form in Schema 1.3-2 dargestellt ist.<sup>84,91</sup> Hierbei ist zu erkennen, dass der Ligand zweifach oxidiert werden kann, ohne dabei seine Grundstruktur zu verlieren. Dies ist durch eine Anpassung des  $\pi$ -Elektronensystems bzw. der Ausbildung von Doppelbindungen zu den Stickstoffatomen möglich, da diese so nach der Oxidation stabilisiert werden können.

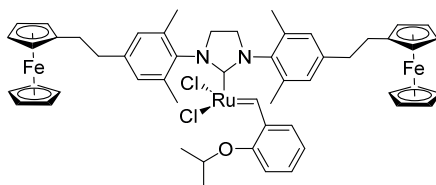


**Schema 1.3-2:** Oxidation des  $N,N'$ -Bis(3,5-di(tert-butyl)-2-hydroxyphenyl)-1,2-phenyldiamin-Liganden.<sup>84</sup>

Wieghardt *et al.* synthetisierten die entsprechenden divalenten Kupfer und Zink Verbindungen mit diesem redoxaktiven Liganden und nutzten die Redox-Eigenschaften dieser Verbindungen zur Oxidation primärer Amine.<sup>91</sup>

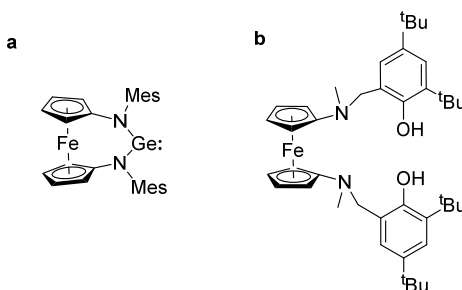
Neben den ausgedehnten  $\pi$ -Systemen ist ein weiteres Strukturmotiv für seine Eigenschaften in redoxaktiven Verbindungen bekannt, nämlich das Ferrocen. Das zentrale Eisenatom wird hierbei von zwei Cyclopentadienyl-Einheiten jeweils  $\eta^5$ -koordiniert.<sup>92,93</sup> Die redoxaktiven Eigenschaften ergeben sich durch das Eisen, welches im Grundzustand des Ferrocens in der Oxidationsstufe +II vorliegt und durch geringen Energieaufwand ( $E_{1/2} = 0.31$  V vs. Kalomelektrode) in die Oxidationsstufe +III überführt werden kann.<sup>93-96</sup> Dieser Prozess ist reversibel und reproduzierbar, wodurch sich das Ferrocen für den Einsatz in redoxaktiven Komplexen eignet.<sup>93</sup>

Von besonderem Interesse ist Ferrocen in sogenannten Redoxschaltern, welche die Eigenschaften einer Verbindung durch Oxidation bzw. Reduktion beeinflussen können.<sup>97-101</sup> So ergänzten zum Beispiel Süßner und Plenio den literaturbekannten Grubbs-Hoveyda II-Katalysator um zwei Ferrocenyl-Gruppen, um dessen Löslichkeitsverhalten zu beeinflussen (vgl. Schema 1.3-3).<sup>99,102</sup> Durch die mit der Oxidation einhergehende Polaritätsänderung ist es nun möglich, den Katalysator aus dem Reaktionsgemisch auszufällen und abzutrennen. Eine anschließende Reduktion des ausgefallenen Katalysators regeneriert dessen Löslichkeit und ermöglicht somit den Einsatz in weiteren Katalyse-Zyklen.



**Schema 1.3-3:** Ferrocen modifizierter Grubbs-Hoveyda II Katalysator.<sup>99</sup>

Aufgrund der einfachen Funktionalisierbarkeit des Ferrocens, kann es nicht nur als Substituent, sondern auch als redoxaktives Rückgrat eines Liganden eingesetzt werden.<sup>97,98,103,104</sup> Als Beispiel hierfür sind in Schema 1.3-4 zwei Verbindungen von Breher *et al.* und Diaconescu *et al.* dargestellt.<sup>100,103</sup>



**Schema 1.3-4:** a)  $[\text{Fc}(\text{NMes})_2\text{Ge}]$  Komplex von Breher *et al.* b) Ferrocen basierter Ligand von Diaconescu *et al.*<sup>100,103</sup>

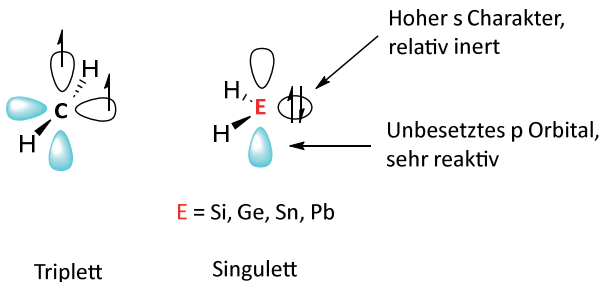
Die Verkippung der Cyclopentadienyl-Ringe in der Verbindung  $[\text{Fc}(\text{NMes})_2\text{Ge}]$  illustriert hierbei, die konformationelle Variabilität des Ferrocenrückgrats. Die Metall-Verbindungen des in Schema 1.3-4 b dargestellten Liganden können durch ihre Redox Eigenschaften den Reaktionsverlauf von katalytischen Polymerisationen beeinflussen, indem die Polymerisation

durch Oxidation des Komplexes unterbrochen und durch Reduktion wieder fortgesetzt werden kann.<sup>103</sup>

## 1.4 Tetrylene

Die Gruppe 14 des Periodensystems bilden die Elemente Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn und Blei. Vor der Umbenennung durch die IUPAC entsprach diese Gruppe der vierten Hauptgruppe, weshalb die Elemente dieser Gruppe auch heute noch als Tetrele bezeichnet werden. Durch ihre Valenzelektronenkonfiguration von  $s^2p^2$  ergeben sich für die Elemente theoretisch zwei plausible Oxidationsstufen. Die Oxidationsstufe +IV ist dabei naheliegend, da sie durch Abgabe aller Valenzelektronen erreicht wird, wodurch das Element die Edelgaskonfiguration der vorherigen Periode einnimmt. Die zweite Oxidationsstufe ist +II, welche durch Abgabe der p-Elektronen erreicht und durch das vollbesetzte s-Orbital begünstigt wird.<sup>15</sup>

Bei den Grundzuständen der Wasserstoffverbindungen für die Elemente der Gruppe 14 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{GeH}_2$ ,  $\text{SnH}_2$ ,  $\text{PbH}_2$ ) treten signifikante Unterschiede auf, welche das Reaktions- wie auch das Bindungsverhalten beeinflussen. Während sich die Elektronen bei  $\text{CH}_2$ , welche nicht an Bindungen zu den H-Atomen beteiligt sind, auf zwei unterschiedliche Orbitale aufteilen und sich somit ein Triplett-Zustand ( $^3B_1$ ) ergibt, befinden sich die Elektronen bei den schwereren Homologen in einem Orbital, wodurch ein Singulett ( $^1A_1$ ) entsteht (vgl. Schema 1.4-1).<sup>105,106</sup>



**Schema 1.4-1:** Vereinfachte Darstellung der Grundzustände von  $\text{CH}_2$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{GeH}_2$ ,  $\text{SnH}_2$  und  $\text{PbH}_2$ .

Der Grund für die Bevorzugung des Singulett-Zustands bei den schweren Homologen ist der energetische Abstand der Grenzorbitale, welcher im Gegensatz zu  $\text{CH}_2$  größer ist als die Spinpaarungsenergie. Im Singulett-Zustand ist eines der p-Orbitale unbesetzt, wodurch die entsprechenden Verbindungen eine hohe Reaktivität aufweisen.