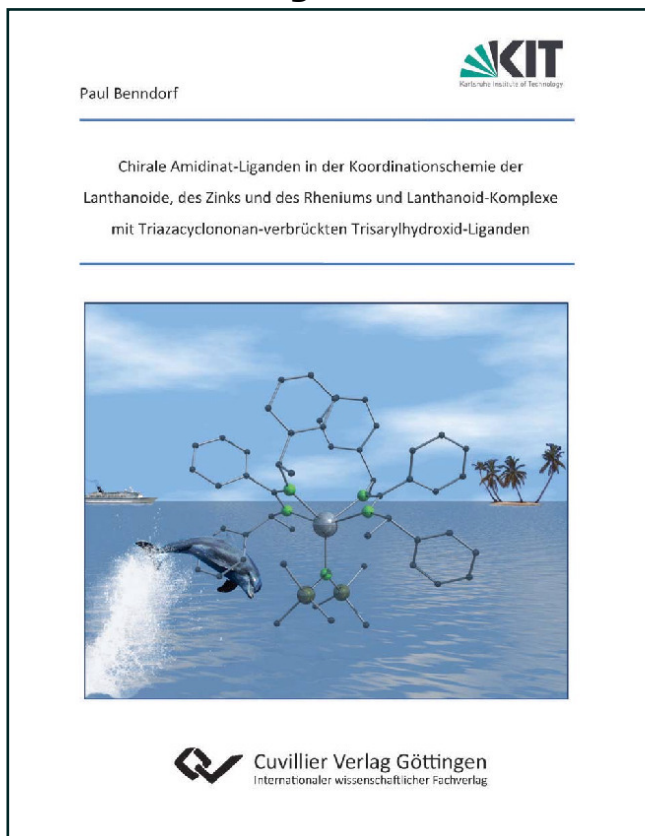




Paul Benndorf (Autor)

Chirale Amidinat-Liganden in der Koordinationschemie der Lanthanoide, des Zinks und des Rheniums und Lanthanoid-Komplexe mit Triazacyclononan-verbrückten Trisarylhydroxid-Liganden



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/642>

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

1. EINLEITUNG

1.1 Lanthanoide

1.1.1 Einführung

Als Lanthanoide (Ln) werden die Metalle Lanthan und die darauf folgenden 14 Elemente bis zum Lutetium bezeichnet. Im üblichen Periodensystem werden diese zusammen mit den Actinoiden getrennt in einer Extragruppe aufgeführt. Dadurch und durch die Vernachlässigung dieser Elemente in der chemischen Lehre entsteht bei den meisten Chemikern der Eindruck, dass diese relativ selten und die Chemie uninteressant wäre.^[1] Verstärkt wird dieser Eindruck durch den historisch bedingten Gebrauch des Begriffes Seltenerdmetalle für Scandium, Yttrium und die Lanthanoide. Dieser Begriff ist etwas irreführend, da die Seltenerdmetalle keineswegs selten vorkommen. So ist Cer weit häufiger in der Erdkruste anzutreffen als z.B. Blei oder Arsen und selbst das seltenste stabile Lanthanoid Europium ist immer noch häufiger als z.B. Iod.^[2]

Von den chemischen Eigenschaften her sind sich die Lanthanoide sehr ähnlich. So dachte J. Gadolin als er 1794 die „Yttererden“ isolierte, dass es sich um das Oxid eines einzigen Elementes handeln würde.^[3] Die ähnlichen chemischen Eigenschaften lassen sich vor allem auf den Atomaufbau zurückführen. So erfolgt bei den Lanthanoiden der Ausbau der drittäußersten Elektronenschale (4f-Orbitale). Da die 4f-Orbitale energetisch tiefer liegen als die 5d- und die 6s-Orbitale und deren radiale Ausdehnung kleiner ist, hat die Anzahl der 4f-Elektronen auf die Chemie der Lanthanoide kaum Auswirkungen.^[4] Die 4f-Elektronen sind sozusagen keine Valenzelektronen und somit ist die mit Abstand stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoide +III, was auch die große Ähnlichkeit mit den Gruppe-3-Elementen erklärt. Die Oxidationsstufen +II und +IV sind nur für Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} und Ce^{4+} relativ einfach erreichbar. Für die anderen Lanthanoide existieren sie entweder gar nicht oder es sind nur wenige Molekülverbindungen bekannt.^[5]

Durch die steigende Kernladung mit höherer Ordnungszahl sinken sukzessive die Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide, die sogenannte Lanthanoiden-Kontraktion. Dadurch liegt eine Reihe von 15 Elementen (17 Elemente mit Sc und Y) vor, die sich chemisch ähneln und bei denen der Ionenradius bei konstanter Ladung graduell abnimmt. Dadurch

eröffnen sich gegenüber der Nebengruppenmetallchemie ganz neue Möglichkeiten Einfluss auf Reaktivität und Struktur von Komplexen zu nehmen.^[6]

Aufgrund der inerten 4f-Elektronen und der relativ großen Ionenradien unterscheidet sich die Koordinationschemie der Lanthanoide relativ stark von der der Nebengruppenmetalle. Lanthanoid-Ionen besitzen eine relativ hohe Lewis-Acidität und neigen zu hohen Koordinationszahlen. Bevorzugt reagieren sie mit starken Lewis-Basen, wie z.B. Wasser, weshalb vor allem in der Organometallchemie der Lanthanoide nur unter rigidem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet werden kann.

Durch die geringe radiale Ausdehnung der 4f-Orbitale stehen sie nicht für Wechselwirkungen mit Ligandenorbitalen zur Verfügung. So sind, ähnlich wie bei den Alkali- und Erdalkalimetallen, vor allem elektrostatische Wechselwirkungen für die Bindung von entscheidender Bedeutung. Dies hat zur Folge, dass klassische Liganden der Nebengruppenmetalle in der Chemie der Lanthanoide so gut wie keine Rolle spielen. So sind z.B. Carbonyl-Komplexe bisher nur in einer Argonmatrix bei 4 K isoliert worden, da keine Elektronen für die stabilisierende π -Rückbindung zu Verfügung stehen.^[4] Vorteilhafter sind anionische Liganden die sterisch anspruchsvoll genug sind um das große Lanthanoid-Kation gut abzuschirmen. Diese Anforderungen erfüllen der Cyclopentadienyl-Ligand (Cp) und seine Derivate in optimaler Weise. Deswegen war die Organometallchemie der Lanthanoide lange Zeit vom Cyclopentadienyl-Liganden geprägt. Dabei dient er vor allem als sogenannter Zuschauerligand, welcher Komplexe vor Zersetzung schützt, Reaktionszentren formt und selten an chemischen Reaktionen teilnimmt. In neuerer Zeit ist man dazu übergegangen den Cyclopentadienyl-Liganden durch andere Ligandensysteme zu ersetzen. Man erhofft sich dadurch die elektronischen und sterischen Eigenschaften noch einfacher modifizieren zu können.

1.1.2 Lanthanoide in der Katalyse

Ein großer Teil der Forschung an Organolanthanoid-Verbindungen hat das Ziel Katalysatoren für organische Reaktionen zu entwickeln. Es ist gelungen eine Vielzahl von unterschiedlichen organischen Transformationen zu katalysieren. Vor allem bei Olefintransformationen, wie z.B. Hydroaminierung^[7], Hydrosilylierung^[8] und Polymerisation^[9] zeigten die verwendeten Katalysatorsysteme zumeist hohe Aktivitäten.

Damit ein Metallkomplex überhaupt katalytisch aktiv sein kann, muss er über eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum verfügen. Diese ist entweder schon vorhanden oder wird erst im Laufe des katalytischen Prozesses durch Abspalten eines Liganden, der sogenannten Abgangsgruppe, geschaffen. Der ideale Aufbau eines Lanthanoid-Katalysators besteht deswegen aus Zuschauerliganden, die das Reaktionszentrum formen und einer Abgangsgruppe, die die freie Koordinationsstelle schafft (Abbildung 1).

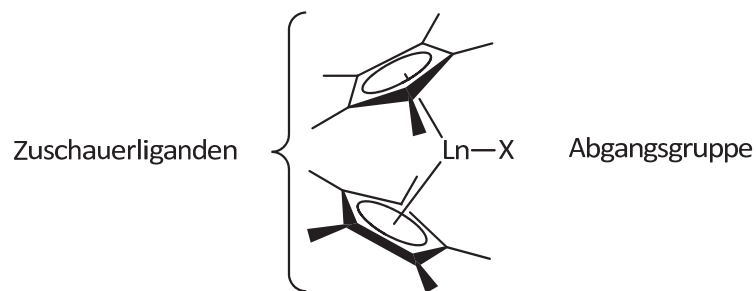


Abbildung 1: Schema eines Lanthanoid-Katalysators.

Als Zuschauerliganden dienen neben dem allgegenwärtigen Cyclopentadienyl-Liganden vor allem monoanionische Liganden, wie z.B. Amidinate,^[10] β -Diketimate,^[11] Bisoxazolate,^[12] Aminotroponimate^[13] und Bis(phosphinimino)methanide^[8b, 14] und dianionische Liganden, wie z.B. Diamide,^[15] Biphenolate^[16] und Binaphtolate.^[17] Gute Abgangsgruppen sind vor allem Alkyle wie das Trimethylsilylmethanid (TMS) und Amide wie z.B. Bistrimethylsilylamid (BTSA).

Unsere Arbeitsgruppe interessiert sich vor allem für die Katalyse der Hydroaminierung.^[13b, 18] Als Hydroaminierung bezeichnet man die formale Addition eines Amins an eine C-C-Mehrfachbindung. Der große Vorteil der katalytischen Hydroaminierung gegenüber anderen Synthesemethoden zur Darstellung von Aminen, wie z.B. der Gabriel-Synthese oder der Staudinger-Reaktion, ist die hohe Atomeffizienz. Es entstehen folglich kaum Abfall- und Nebenprodukte, was ökologisch und ökonomisch sinnvoll ist.

Eine Vielzahl von unterschiedlichen Katalysatorsystemen wurde für diese Reaktion entwickelt. Dabei zeigte sich, dass auf Lanthanoiden basierende Katalysatoren vor allem bei der intramolekularen Hydroaminierung sehr hohe Aktivitäten aufweisen.^[7a, 7b] Die Details des Katalysezyklus wurden von der Arbeitsgruppe um T. J. Marks aufgeklärt (Abbildung 2).^[19]

Im Initiierungsschritt **(A)** wird durch Protonolyse des Präkatalysators durch ein Aminoalken ein Amido-Komplex gebildet. Über einen viergliedrigen Übergangszustand **(B)** folgt dann die intramolekulare Insertion des Alkens in die Ln-N-Bindung **(C)**. Die anschließende Aminolyse der Ln-C-Bindung durch ein weiteres Aminoalken setzt das heterozyklische Produkt frei **(D)** und der Zyklus beginnt erneut.

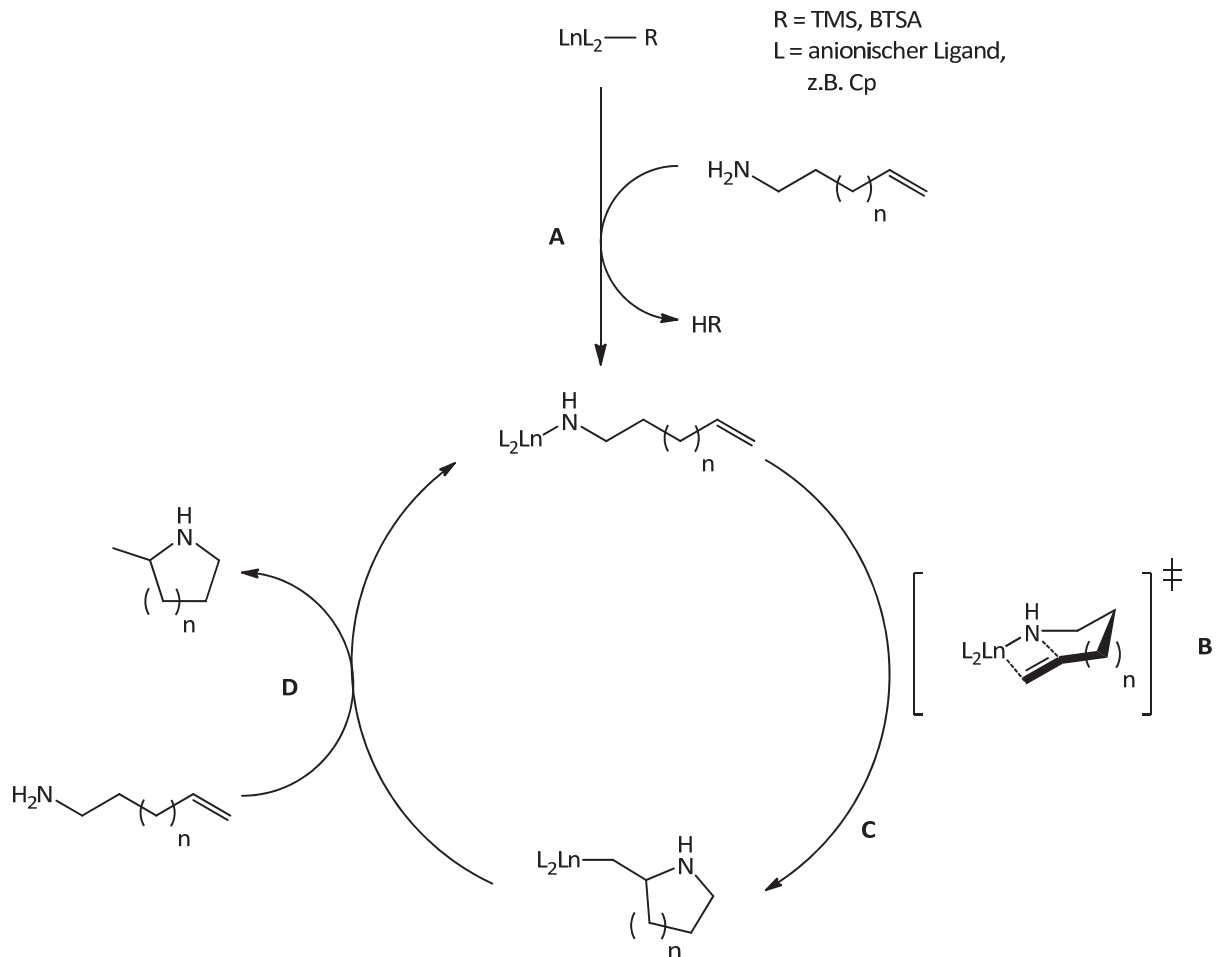


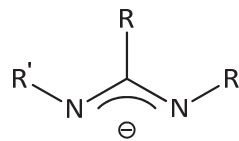
Abbildung 2: Katalysezyklus der Lanthanoid-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung.

Durch Verwendung von chiralen Katalysatoren ist eine asymmetrische Prozessführung möglich.^[7c] Dies ist insbesondere für die pharmazeutische Industrie von Interesse, da chirale Amine und deren Derivate teilweise physiologisch wichtige Bedeutung haben. Da zumeist nur ein Enantiomer pharmakologische Wirkung zeigt, wäre es wünschenswert solche Verbindungen enantiomerenrein zu synthetisieren, da Enantiomerentrennungen normalerweise sehr aufwendig sind.^[20] Es wurden zwar schon eine Reihe von chiralen Ligandensystemen für die Organolanthanoid-Katalyse entwickelt, trotzdem steht dieses

Forschungsfeld erst am Anfang.^[21] So sind z.B. Amidinate, die sich seit den 1990er als vielseitiges Ligandensystem in der Lanthanoid-Chemie etabliert haben, in ihrer chiralen Form kaum untersucht worden.^[22]

1.2 Amidinate

Amidinate sind die Stickstoffanaloge der Carboxylate (Abbildung 3). Sie finden vielfache Anwendung als Liganden in der Haupt- und Nebengruppenchemie und natürlich auch in der Chemie der Lanthanoide.^[10, 22]



R= H, Alkyl, Aryl

R'= H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Trimethylsilyl

Abbildung 3: Schematischer Aufbau von Amidinaten.

Beliebt sind sie vor allem, weil sie sich sehr gut modifizieren lassen. So können sterische und elektronische Eigenschaften des Liganden gezielt durch Veränderung der drei Substituenten an der NCN-Einheit gesteuert werden. Damit ist die Optimierung des Katalysatorsystems relativ einfach möglich. Außerdem können Amidinate in einer Vielzahl von verschiedenen Bindungsmodi an das Metallatom koordinieren. Die wichtigsten drei sind in Abbildung 4 dargestellt. Am häufigsten chelatisiert der Amidinat-Ligand das Metallatom (I). Wenn sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten vorhanden sind, können Amidinate auch als einzähnige Liganden fungieren (II). Es ist aber auch möglich, dass sie zwei Metallatome miteinander verbrücken (III), ein Strukturmotiv welches oft bei den Nebengruppenmetallen auftritt.^[22]

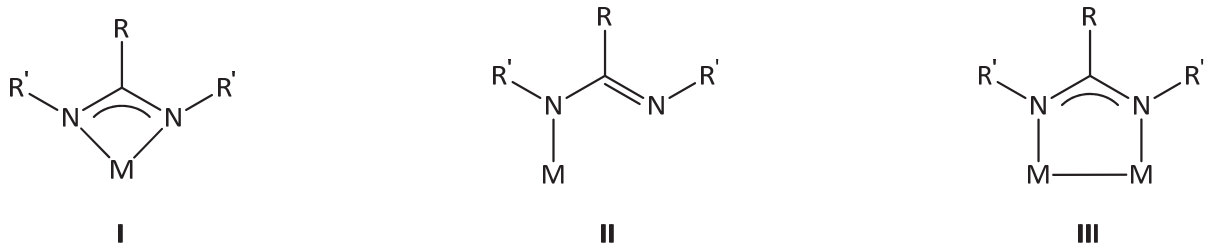


Abbildung 4: Bindungsmodi des Amidinat-Ligandens.

Die Vielseitigkeit des Liganden zeigt sich auch in der Koordinationschemie der Lanthanoide. So können die am besten untersuchten Amidinat-Liganden, die *N,N'*-Bis-(trimethylsilyl)benzamidinate, Lanthanoid-Komplexe in allen drei Oxidationsstufen (+II, +III, +IV) stabilisieren.^[10] Außerdem kann der Ligand sowohl Mono-, Bis- und Trisamidinat-Lanthanoid-Komplexe ausbilden. Nur wenige Ligandensysteme zeigen solch eine Vielseitigkeit. Hessen *et al.* konnten mit einem sterisch sehr anspruchsvollen 2,6-Di-(*iso*-propyl)phenyl substituierten Benzamidinat-Liganden, kationische Monoamidinat-Lanthanoid-Alkyl-Komplexe synthetisieren.^[23] Es konnte dabei sowohl für die großen (La, Nd), mittleren (Gd, Y) als auch für die kleinen (Lu, Sc) Seltenerdmetallen stabile Komplexe erhalten werden.

Trotz dieser überragenden Eigenschaften des Liganden, sind kaum Verbindungen mit chiralen Amidinaten bekannt. So sind bisher nur einige Komplexe mit Gruppe-4-Metallen,^[24] Molybdän,^[25] Nickel^[25-26] und Rhodium^[27] mit chiralen Amidinat-Liganden synthetisiert worden. Dazu wurden zumeist die in Abbildung 5 dargestellten Amidine verwendet.

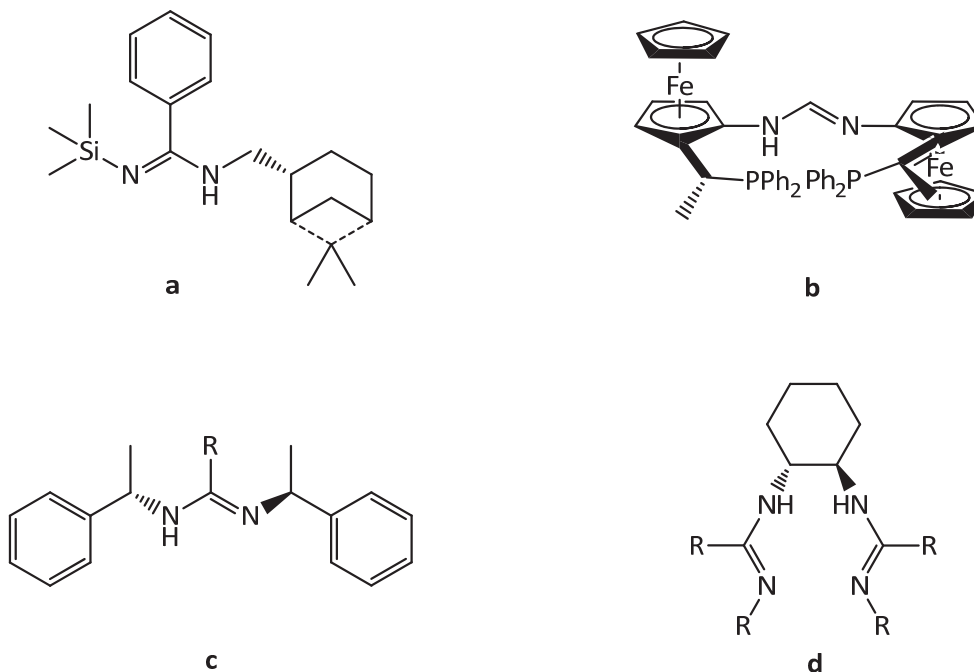


Abbildung 5: Literaturbekannte chirale Amidine.

Chirale Amidinat-Seltenerdmetall-Komplexe sind dagegen noch nicht publiziert worden. Hill *et al.* versuchten zwar mit dem Bisamidin-Liganden **d** Yttrium-Komplexe zu synthetisieren, blieben jedoch ohne Erfolg.^[28]

1.3 Zink

Während Organolanthanoid-Katalysatoren meist hohe Aktivitäten aufweisen, sind sie zumeist nicht sehr tolerant gegenüber funktionellen Gruppen des Substrates. Zink-Katalysatoren dagegen sind in der Regel nicht so aktiv, aber erlauben zumeist eine Vielzahl unterschiedlicher funktionaler Gruppen. Dies ist auf die Eigenschaften des Zinks zurückzuführen.

Zink bildet zusammen mit Cadmium und Quecksilber die zwölfte Gruppe des Periodensystems. Da die 3d-Orbitale vollbesetzt sind, treten in Komplexverbindungen des Zinks keine Ligandenfeldstabilisierungseffekte auf. Seine Koordinationschemie wird hauptsächlich durch Ionengröße und kovalente Bindungskräfte bestimmt. Deshalb weist es eine große Flexibilität in Bezug auf Koordinationszahlen und -muster auf. Allgemein ist das chemische Verhalten von Organozink-Verbindungen mit denen des Magnesiums vergleichbar. Sie zeigen aber zumeist eine geringere Reaktivität, welches auf den hohen Kovalenzgrad der Zn-Ligand-Bindung und auf die geringe Lewis-Acidität des Zink-Zentrums zurückzuführen ist.^[6]

Großes Interesse an Zink-Komplexen besteht vor allem dadurch, dass es in der Natur Bestandteil von über 300 Enzymen ist.^[29] Deswegen wurden eine Vielzahl von Koordinationsverbindungen des Zinks synthetisiert und ihre katalytischen Eigenschaften getestet.^[30] Komplexe mit Amidinat-Liganden sind dagegen relativ wenig untersucht worden.^[22] Diese zeigen eine relativ große Strukturvielfalt. So können mit zumeist sterisch anspruchsvollen Amidinat-Liganden, mononukleare homo- bzw. heteroleptische Amidinat-Zink-Komplexe erhalten werden.^[31] Die Synthese von heteroleptischen Zink-Komplexen erweist sich dabei als problembehaftet. Andere Amidinat-Liganden können dagegen solche Komplexe nicht stabilisieren, was dann zur Ausbildung von Amidinat-Zink-Clustern führt.^[32] Chirale Amidinat-Zink-Komplexe sind bislang nicht bekannt.

1.4 Organorhenium(VII)oxid

Neben der katalytischen Anwendung von metallorganischen Zink-Komplexen eignen sie sich auch hervorragend als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Organorhenium(VII)oxiden. Diese zeigen interessante katalytische Eigenschaften und sind deshalb Gegenstand intensiver Forschungsarbeit.^[33] Klassische Synthesemethoden, wie z.B.

die Salzmetathese mit Lithium-, Magnesium- oder Aluminiumalkylen führen aufgrund der hohen Oxidationsstufe des Rheniums in den meisten Fällen zur Reduktion des Metallzentrums und sind deswegen ungeeignet. Daher ist die Synthese meistens nur unter milden Bedingungen mit nicht reduktiven Reagenzien möglich. Die Anwendung von Zinn- oder Zinkorganyle hat sich dabei bewährt.^[34] Mit diesen Alkylierungsmitteln kann Re_2O_7 zu den entsprechenden Alkyltrioxorhenium-Verbindungen umgesetzt werden ohne nennenswert reduziert zu werden (Abbildung 6).

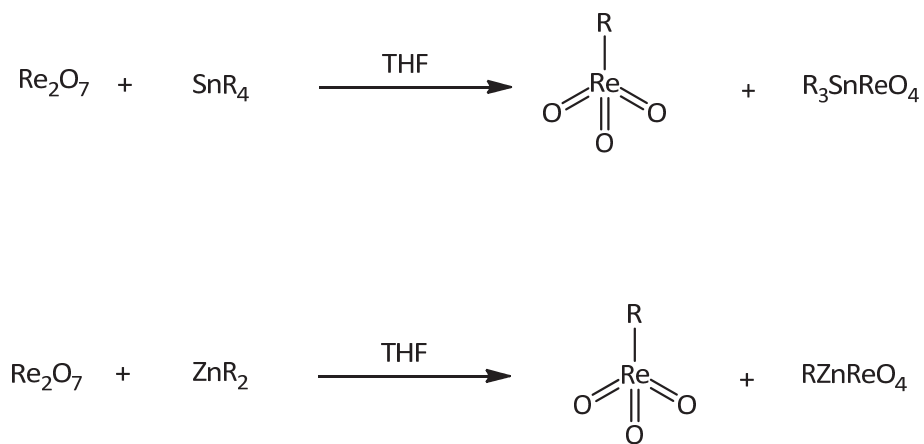


Abbildung 6: Synthese von Alkyltrioxorheniumverbindungen.

Das wohl wichtigste Organorhenium(VII)oxid, das Methyltrioxorhenium (MTO), kann durch Umsetzung mit Tetramethylzinn synthetisiert werden.^[33b] MTO hat sich als vielseitig einsetzbarer Katalysator erwiesen. Es ist ein hervorragender Oxidations-Katalysator der im System mit Wasserstoffperoxid z.B. die Epoxidierung von Olefinen,^[33c, 35] die Oxidation von Dimethylhydrazonen^[36] und die Baeyer-Villiger-Oxidation^[37] katalysiert. Die Derivatisierung des Katalysators gestaltet sich schwierig, da viele Organorhenium(VII)oxide, im Gegensatz zu MTO, kinetisch labil sind und sich zumeist schon bei Raumtemperatur zersetzen. Deswegen ist es noch nicht gelungen chirale MTO-Derivate zu synthetisieren, welche nicht auf Säure-Base-Addukte basieren.^[38]

Amidinat-Komplexe sind so gut wie unbekannt. Einzig Walther *et al.* gelang es durch Umsetzung von Di-(bis-trimethylsilyl)benzamidinato-Zink mit Re_2O_7 einen entsprechenden Amidinat-Trioxorhenium-Komplex darzustellen.^[39]

1.5 Triazacyclononan-verbrückte Trisarylhydroxid-Liganden ((^RArOH)₃tacn)

Wie eingangs schon erwähnt wurde, sind Koordinationsverbindungen der Lanthanoide mit klassischen Liganden der Nebengruppen, wie Kohlenstoffmonoxid, selten oder nicht existent. Um solche Komplexe stabilisieren zu können, muss das Zentralatom sterisch sehr stark abgeschirmt werden um die schwache Ligand-Metall-Wechselwirkung zu schützen. Dafür eignen sich hervorragend die makrozyklischen, hexadentalen, Triazacyclononan-verbrückten Trisarylhydroxid-Liganden ((^RArOH)₃tacn) (Abbildung 7).^[40] Durch die drei Sauerstoffdonoren wird eine starke Bindung zum Metallzentrum gewährleistet. Der Triazacyclononanring stabilisiert durch seine drei Stickstoffdonoren den Komplex zusätzlich und schützt ihn aufgrund seines sterischen Ausmaßes. Dadurch wird am Metall eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie erhalten und dieses käfigartig umschlossen. Es verbleibt eine kleine Koordinationsstelle an der Unterseite, deren Größe mit dem Substituenten R₁ beeinflusst werden kann. Mit dem Rest R₂ kann die Löslichkeit des Komplexes gesteuert werden.^[41]

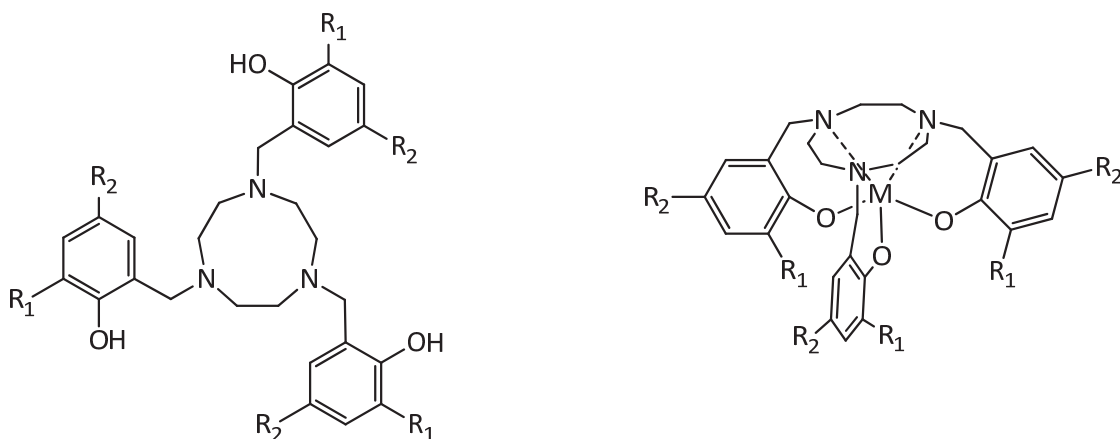


Abbildung 7: links: Schematischer Aufbau von (^RArOH)₃tacn; rechts: Schematischer Aufbau eines (^RArO)₃tacn-Komplexes mit dreiwertigem Metallzentrum.

Meyer *et al.* konnten mit Uran(III) als Metallzentrum eindrucksvoll zeigen, dass die freie Koordinationsstelle durch kleine Moleküle wie Acetonitril oder Azid besetzt werden kann.^[42] Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit von Uran(III) war es sogar möglich CO₂ und CO zu aktivieren.^[41]