



Magdalena Kuzdrowska (Autor)

# Iminophosphoranyl-thiophosphoranyl-methan als Ligand in der Koordinationschemie der Lanthanoide und des Zinks und Polymerisationsstudien mit Erdalkalimetallborhydridkomplexen

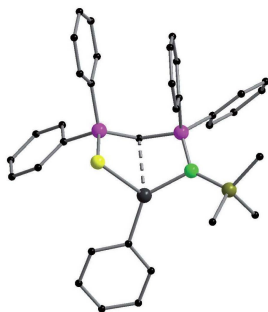
Magdalena Kuzdrowska



---

Iminophosphoranyl-thiophosphoranyl-methan als Ligand  
in der Koordinationschemie der Lanthanoide und des Zinks  
und  
Polymerisationsstudien mit Erdalkalimetall-  
borhydridkomplexen

---



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6446>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-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

## 1.1 Lanthanoide

Zur Gruppe der Lanthanoide gehören die Metalle Lanthan und die 14 darauffolgenden Elemente von Cer bis zum Lutetium. Sie werden zusammen mit Scandium und Yttrium als Seltenerdmetalle bezeichnet und gehören dem 4f-Block des Periodensystems an. Die Bezeichnung der Seltenerdmetalle stammt noch aus der Zeit ihrer Entdeckung und kommt daher, dass diese Elemente zuerst in seltenen Mineralien aufgefunden und aus diesen in Form von Oxiden isoliert wurden. Nach heutigem Wissensstand sind die Seltenerdmetalle entgegen ihrem Namen gar nicht so selten.<sup>[1]</sup> Selbst Europium, das seltenste stabile Lanthanoid tritt fast so häufig wie Silber und sogar häufiger als Gold oder Platin auf. Lanthanoide weisen des Weiteren ein großes Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten auf und sind im alltäglichen Leben ständig anzutreffen,<sup>[2]</sup> unter anderem werden Lanthanoide zur Herstellung von Leuchtfarbstoffen für Mobiltelefone und TFT-Bildschirme verwendet. So fungieren Europium- und Terbiumverbindungen als Aktivator der roten bzw. der grünen Leuchtstoffe. Ferner ist Neodym in Permanentmagneten oder im Handel befindlichem Neophan-Glas, das seine Anwendung in Sonnenbrillen als Blendschutzglas findet, vorhanden. Ein weiteres Hauptanwendungsbeispiel ist die Herstellung niedriglegierter Stähle zur Blech- und Rohrverarbeitung. Bereits bei einem geringen Zusatz von Ln/La wird die Festigkeit des Stahls enorm erhöht.<sup>[2a]</sup>

Die Lanthanoide sind sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. Diese Ähnlichkeit ist auf die Elektronenkonfiguration der jeweiligen Elemente zurückzuführen. Alle Lanthanoide besitzen zwei s-Elektronen in der äußersten 6. Schale, während die zweitäußerste 5. Schale zwei s-, sechs p- und keine d-Elektronen aufweist. Cer, Gadolinium und Lutetium bilden in dieser Hinsicht die Ausnahme. Da die 6s-, 5d- und 4f-Orbitale über sehr ähnliche Energien verfügen, verläuft ihre Auffüllung unregelmäßig.<sup>[3]</sup> Die halbgefüllten ( $4f^7$ ) und die vollkommen besetzten ( $4f^{14}$ ) Orbitale sind begünstigt. Die Elektronenkonfiguration der Lanthanoide und der dreiwertigen Kationen sind in Tabelle 1 dargestellt.

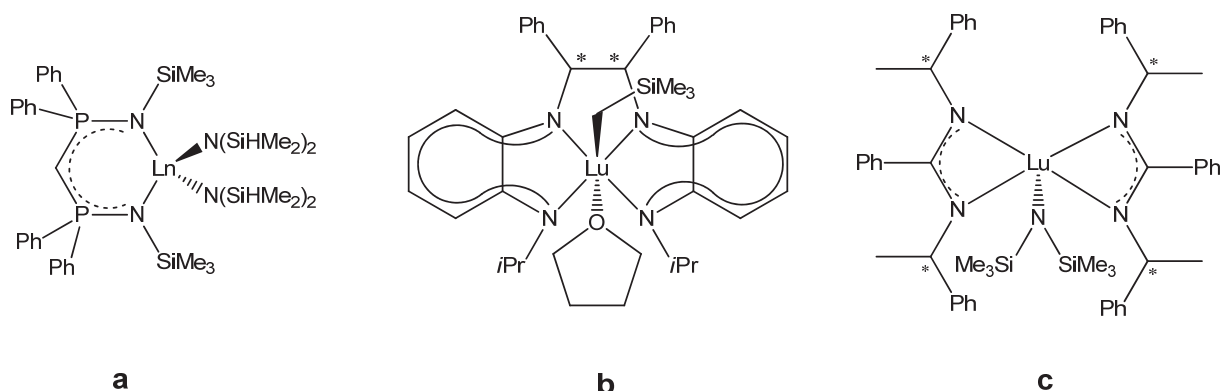
**Tabelle 1: Elektronenkonfiguration der Lanthanoide.**

Z	Elementname	Elementsymbol	Elektronenkonfiguration	
			Ln	Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthan	La	[Xe]4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]f <sup>0</sup>
58	Cer	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Praseodym	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Neodym	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Promethium	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samarium	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Europium	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Terbium	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Holmium	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Erbium	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Thulium	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutetium	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

Lanthanoide treten bevorzugt dreiwertig auf, was die Zusammengehörigkeit mit den Elementen der III. Nebengruppe unterstreicht. Die dreiwertigen Lanthanoidkationen weisen die Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>n</sup> auf (Tabelle 1). Die mit steigender Ordnungszahl neu hinzukommenden Elektronen werden in der drittäußersten 4. Schale aufgefüllt. Dabei werden die 4f-Orbitale wegen ihrer geringen radialen Ausdehnung im Inneren der Ionen durch 5s- und 5p-Orbitale gegen äußere Einflüsse abgeschirmt und beeinflussen somit kaum die chemischen Eigenschaften.<sup>[1],[4]</sup> Die von Lanthan bis Lutetium steigende Kernladungszahl wird durch die 4f-Elektronen nur unzureichend abgeschirmt. Auf diese Weise werden die außen liegenden 5s<sup>2</sup>- und 5p<sup>6</sup>-Elektronen besonders stark vom Kern angezogen, sodass der Ionenradius bei steigender Kernladung mit höherer Ordnungszahl abnimmt. Dieses Phänomen wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet.<sup>[5]</sup> Andere Oxidationsstufen sind nur für Eu, Sm und Yb (+2) sowie für Ce (+4) relativ einfach erreichbar. Darüber hinaus sind äußerst wenige weitere zwei- und vierwertige Lanthanoidverbindungen publiziert.<sup>[6]</sup>

1954 wurden die ersten Organolanthanoid-Verbindungen ( $\text{LnCp}_3$  mit  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ;  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) von Wilkinson *et al.* erfolgreich synthetisiert.<sup>[7]</sup> Trotzdem wird erst seit ungefähr 30 Jahren intensiv auf dem Gebiet der metallorganischen Verbindungen der 4f-Elemente geforscht. Die Bindungen zwischen den 4f-Elementen und dem Kohlenstoffatom sind im Sinne der Formulierung  $\text{Ln}^{\delta+}\text{C}^{\delta-}$  überwiegend ionisch.<sup>[1]</sup> Die organischen Lanthanoid-Verbindungen sind extrem wasser- und luftempfindlich und neigen wegen ihrer hohen Lewis-Acidität zur Adduktbildung. Aus diesem Grund erfolgt das Arbeiten und die Handhabung unter strengem Feuchtigkeits- und Luftausschluss. Organolanthanoid-Verbindungen können erfolgreich in zahlreichen organischen Synthesen als Katalysatoren eingesetzt werden. So können organische Transformationen wie z.B. Polymerisationen<sup>[8]</sup>, Hydroaminierung<sup>[9]</sup>, Hydroborierung<sup>[10]</sup> und Hydrosilylierung<sup>[11]</sup> mittels Lanthanoidorganylanen katalysiert werden.

Während diese Systeme zunächst auf Metallocenen- bzw. ansa-Metallocenen basierten, bestand in den letzten 20 Jahren das Bestreben sogenannte Postmetallocen-Verbindungen zu entwickeln. In diesen Systemen werden überwiegend Liganden mit Amido- oder Alkoxy-Funktionen zur Stabilisierung der Metallkomplexe eingesetzt. Diese bieten gegenüber den Cp-Liganden den Vorteil, dass sie bezüglich ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften vielfältiger modifiziert werden können. In unserer Arbeitsgruppe konnten bereits verschiedene Postmetallocen-Verbindungen der Lanthanoide synthetisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden (Schema 1).



**Schema 1:** Beispiele von Katalysatoren der Postmetallocenen der Lanthanoide (**a**, **b** und **c**).

## Einleitung

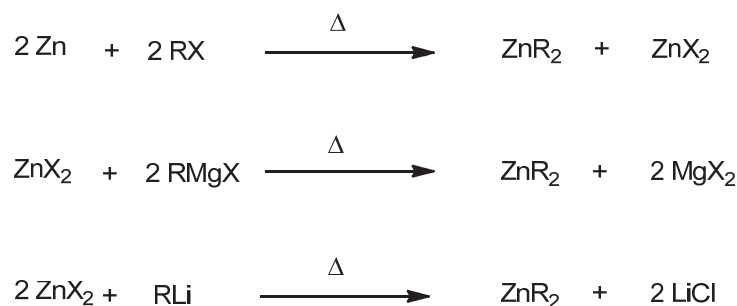
Es handelt sich bei Verbindung **a** um  $[\{(Me_3SiNPPH_2)_2CH\}La\{(N(SiHMe_2)_2)_2\}]$ , welche als Katalysator in der sequentiellen Hydroaminierung/Hydrosilylierung erfolgreich eingesetzt werden konnte.<sup>[11a]</sup> Verbindung **b** stellt einen chiralen Bisaminotroponiminat-Komplex dar, der sich in der Hydroaminierung als aktiv erwies, jedoch nur geringe Enantiomerenüberschüsse lieferte.<sup>[12]</sup> Die chirale Bisamidinat-Verbindung **c**  $[\{(S)\text{-PEBA}\}_2Lu\{N[SiMe_3)_2\}]$  (PEBA = N,N'-Bis(1-phenylethyl)benzamidinat) wiederum erwies sich als aktiver Katalysator für die asymmetrische Hydroaminierung.<sup>[9a]</sup>

## 1.2 Zink

Zink bildet zusammen mit Cadmium und Quecksilber die II. Nebengruppe und weist auf Grund seiner Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$  große Ähnlichkeiten mit den Erdalkalimetallen auf.<sup>[3]</sup> Es ist in der Natur nur gebunden vorzufinden und liegt ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vor. Die häufigsten natürlichen Vorkommen des Zinks sind die Zinkblende (ZnS), der Zinkspat ( $\text{ZnCO}_3$ ) und das Kieselzinkerz  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Zwar konnte bereits im 13. Jahrhundert elementares Zink durch Reduktion von ZnO mit Holzkohle gewonnen werden und auch im Altertum erfolgte schon die Herstellung von Messing aus Cu/Zn-Erzmischungen, doch als Element wurde Zink erst 1746 erkannt.<sup>[1]</sup> Wegen der vollbesetzten 3d-Orbitale treten in Komplexverbindungen des Zinks keine Ligandenfeldstabilisierungseffekte auf. Die Koordinationschemie des Zinks wird insbesondere durch kovalente Bindungskräfte bestimmt. Zusätzlich ist das Koordinationsverhalten von elektrostatischen Wechselwirkungen geprägt, weshalb es eine große Flexibilität bezüglich Koordinationszahlen und -mustern aufweist.<sup>[13]</sup> Im Allgemeinen ist das chemische Verhalten der Zinkkomplexe mit dem des Magnesiums vergleichbar.  $\text{Zn}^{2+}$  ist als Lewis-Säure jedoch wesentlich weicher als  $\text{Mg}^{2+}$  und bildet sowohl mit harten als auch mit weichen Basen stabile Komplexe.<sup>[14]</sup>

Außerdem ist Zink besonders für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen essentiell. Ein Mangel an Zink kann unter anderem zu Wachstumsstörungen, zu Veränderungen an Haut und Knochenbau und zu unterschiedlichen Störungen des Immunsystems führen.<sup>[15]</sup> Es ist ein bedeutungsvoller Bestandteil von über 200 Enzymen des menschlichen Körpers und beispielsweise in Transferasen, Hydrolasen und Ligasen zu finden.<sup>[16]</sup> Zinkkomplexe weisen eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten auf und sind daher von großem Interesse. Es wurden zahlreiche Koordinationsverbindungen des Zinks synthetisiert und auf ihre katalytischen Fähigkeiten hin untersucht.<sup>[17]</sup> Diethylzink, das erste Zinkorganyl, wurde 1849 von Frankland mittels einer Direktsynthese erfolgreich dargestellt und war damit die erste metallorganische Verbindung überhaupt.<sup>[17c]</sup> Bis dato werden Zinkorganyle durch die Direktsynthese aus organischen Halogenverbindungen und elementarem Zink synthetisiert. Des Weiteren sind Zinkorganyle über Salzmetathesen ausgehend von Zinkhalogeniden und Grignard-Reagenzien zugänglich (Schema 2).<sup>[18]</sup>

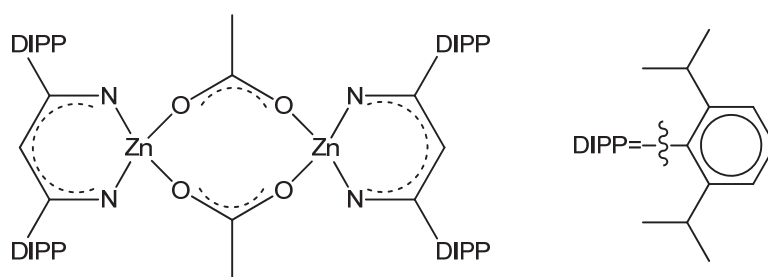
## Einleitung



**Schema 2:** Synthesemöglichkeiten von Zinkorganyle (X = Cl, Br, I; R = Me, Et, Ph).

Zinkorganyle stellen farblose, in organischen Medien gut lösliche, unpolare Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Feststoffe dar. Sie gelten als thermostabil und lichtbeständig, entzünden sich zum Teil von selbst an Luft und reagieren explosiv mit Wasser. So muss beim Umgang mit ihnen, das Arbeiten und die Handhabung unter inerten Bedingungen durchgeführt werden.

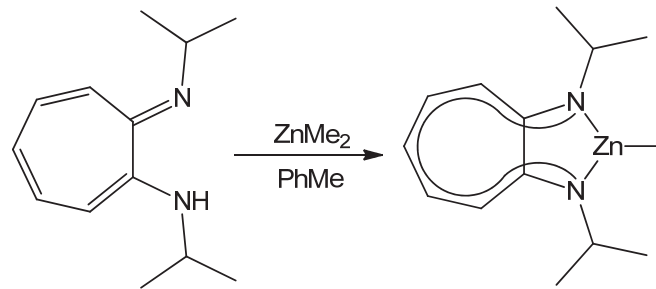
Durch das breite Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten von Zinkorganyle besteht ein großes Interesse, Zinkkomplexe darzustellen. Sie können erfolgreich in vielen organischen Synthesen als Katalysatoren eingesetzt werden. Bisher konnte z.B. eine Vielzahl an Katalysatoren auf Zinkbasis für Copolymerisationsreaktionen synthetisiert werden.<sup>[19]</sup> Bereits 1998 wurde durch Coates *et al.* über einen  $\beta$ -Diketiminat-Komplex berichtet, der  $\text{CO}_2$  und Epoxide zu Polycarbonaten polymerisiert (Schema 3).<sup>[20]</sup>



**Schema 3:** Struktur des  $\beta$ -Diketiminat-Komplexes.

Des Weiteren weisen Zinkorganyl-Verbindungen eine hohe Aktivität in der homogen katalysierten Hydroaminierung auf.<sup>[21]</sup> In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Blechert an der

Technischen Universität Berlin konnten in unserer Arbeitsgruppe Aminotroponiminat-Zink-Komplexe dargestellt und auf ihre katalytischen Eigenschaften in der Hydroaminierung untersucht werden (Schema 4).<sup>[22]</sup>



**Schema 4:** Synthese des Aminotroponiminat-Zink-Komplexes.

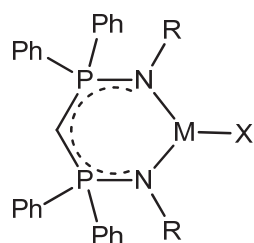
Zudem ist es in unserer Arbeitsgruppe vor kurzem gelungen, auch die subvalente Zinkspezies Decamethyldizinkocen ( $\text{Cp}^*\text{Zn-ZnCp}^*$ ) als Katalysator erfolgreich in der Hydroaminierung einzusetzen.<sup>[23]</sup>



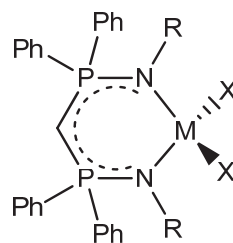
### 1.3 Iminophosphoranyl-thiophosphoranyl-methan als Ligand

Seit einigen Jahrzehnten beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen intensiv mit monoanionischen Diphosphor P-N-Verbindungen. Sie gelten wie z.B. das Bis(iminophosphoranyl)methan  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  als potentielle Vorstufen zu stabilen Metallkomplexen.<sup>[24]</sup>

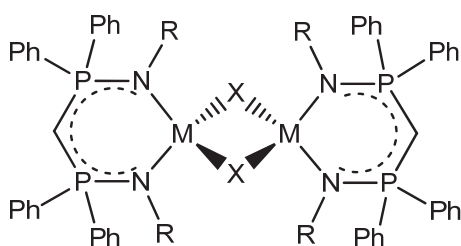
Die Methylenwasserstoffatome von  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  weisen einen aziden Charakter auf, sodass mittels Deprotonierung des Neutralliganden die monoanionischen Verbindungen erhalten werden können. Beide Liganden fanden bereits in der Haupt- und Nebengruppenchemie Anwendung (Schema 5).<sup>[24g, 25]</sup>



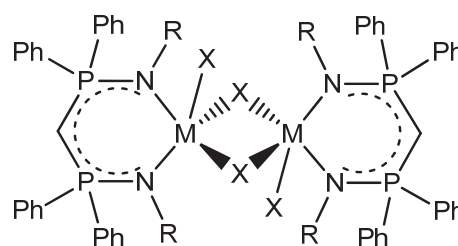
R =  $\text{SiMe}_3$ , Mes, Ph  
M = Mg, Ca,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  
 $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$   
X = Cl, I,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{Cp}^*$ ,  $\text{PPh}_3$



R =  $\text{SiMe}_3$ , Mes, Ph  
M =  $\text{V}^{\text{III}}$ , Al, Ga, In  
X = Cl, Br, I, Me



R =  $\text{SiMe}_3$ , Mes, Ph  
M = Mg, Sr, Ba,  $\text{Ln}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{II}}$   
X = Cl, I, H

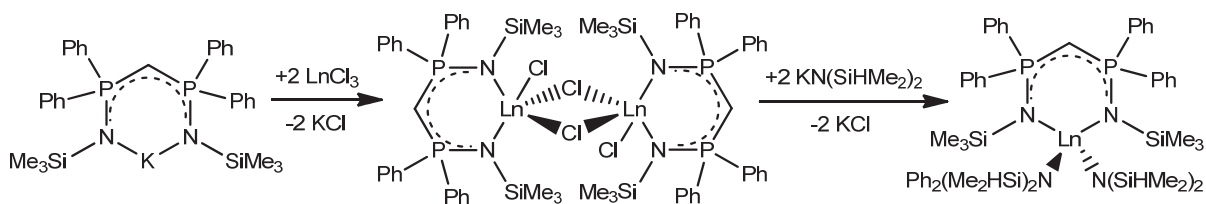


R =  $\text{SiMe}_3$   
M =  $\text{Ln}^{\text{III}}$   
X = Cl

**Schema 5:** Auswahl an monoanionischen P-N-Verbindungen des

Bis(iminophosphoranyl)methans ohne Berücksichtigung zusätzlicher Lösungsmitteldonoren.

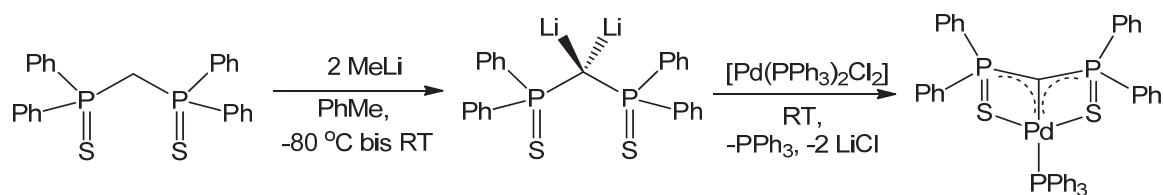
In den vergangenen 15 Jahren wurde das Bis(iminophosphoranyl)methan außerdem intensiv in der Seltenerdmetallchemie bezüglich des Koordinationsverhaltens und der Reaktivität des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden untersucht.<sup>[11a, 24g, 26]</sup> So konnte nach intensiver Forschung eine Vielzahl an Lanthanoid-Komplexen des monoanionischen Bis(iminophosphoranyl)methanid-Liganden erhalten werden. Diese erwiesen sich als katalytisch aktiv und sind daher von großem Interesse. Solche katalytisch aktiven Spezies werden meist über eine Salzmetathesereaktion mit dem korrespondierenden Kaliumsalz  $[\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}]$  dargestellt. Das Kaliumsalz wird wiederum über eine Metallierung durch Deprotonierung des Neutralliganden mit Kaliumhydrid synthetisiert.<sup>[27]</sup> Die anschließende Umsetzung des Kaliumsalzes mit wasserfreien Lanthanoidtrichloriden führt zu den entsprechenden  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Komplexen. Die nachfolgenden Syntheseschritte und Derivate sollten je nach Bedarf eines Katalysatorsystems orientiert sein. Als Beispiel ist im folgenden die Synthese von  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$  dargestellt (Schema 6).<sup>[11a]</sup>



**Schema 6:** Synthese von Lanthanoid-Komplexen ausgehend vom Kaliumsalz des Bis(phosphinimino)methan-Liganden.

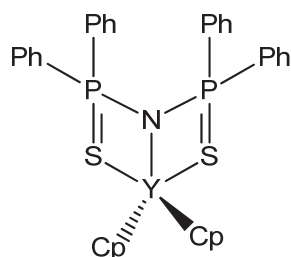
Das Bis(diphenylthiophosphoranyl)methan  $(\text{SPPH}_2)_2\text{CH}_2$  weist im Gegensatz zum Bis(iminophosphoranyl)methan-Liganden anstelle des harten Stickstoffatoms der  $\text{NSiMe}_3$ -Gruppen weichen Schwefelatom auf und fungiert ebenfalls nach Metallierung als Transferreagenz. So wurde nach Umsetzung des lithiierten Bis(diphenylthiophosphoranyl)methandiids mit  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mittels Salzmetathese  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}=\text{C}(\text{PPh}_2=\text{S})_2]$  dargestellt (Schema 7).<sup>[28]</sup>

## Einleitung



**Schema 7:** Synthese von  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}=\text{C}(\text{PPh}_2=\text{S})_2]$ .

Zwar sind in der Lanthanoidchemie keine Komplexe mit Bis(diphenylthiophosphoranyl)-methan bekannt, jedoch wurden von Ibers *et al.* ähnliche Verbindungen mit Bis(diphenylthiophosphoranyl)amin-Liganden  $(\text{SPPH}_2)_2\text{NH}$  beschrieben.<sup>[29]</sup> Der Unterschied zwischen den Liganden besteht darin, dass das Ligandenrückgrat anstelle einer Methylen- ein- eine Aminfunktion aufweist (Schema 8).



**Schema 8:** Struktur des  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}\{\text{SPPH}_2\}_2]$ .

Le Floch *et al.* beschreiben zudem die Synthese und Struktur von Phosphinphosphoranyliminen, welche sich aus mindestens zwei verschiedenen Donoratomen mit unterschiedlich ausgeprägter Lewis-Base-Stärke zusammensetzen.<sup>[30]</sup> Dadurch inspiriert und basierend auf den bisher erlangten Ergebnissen mit dem des Bis(iminophosphoranyl)-methan-Liganden ist das Interesse einer Modifikation dieses in unserem Arbeitskreis etablierten Ligandensystems geweckt worden. Die Umsetzung des Phosphinphosphoranylimins  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2(\text{PPh}_2=\text{NSiMe}_3)$  mit elementarem Schwefel führt zum Iminophosphoranylthiophosphoranyl-methan  $\text{CH}_2(\text{PPh}_2=\text{NSiMe}_3)(\text{PPh}_2=\text{S})$  (**1**) und stellt ein neues Ligandensystem mit verschiedenen Donoratomen dar, die über zwei ungleich ausgeprägte Lewis-Basiszitäten verfügen (Schema 9).<sup>[31]</sup>



**Schema 9:** Synthese des Iminophosphoranyl-thiophosphoranyl-methan-Liganden.

Da das Forschungsfeld des Iminophosphoranyl-thiophosphoranyl-methan-Liganden erst am Anfang steht, konnten bisher nur wenige Folgeverbindungen erhalten werden.<sup>[32]</sup> Inwiefern die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Donoratome in der Koordinationschemie der Lanthanoide und des Zinks im Vergleich zu dem in unserem Arbeitskreis etablierten und vorgestellten Bis(iminophosphoranyl)methanid-Liganden eine Rolle spielen, sind von großem Interesse und eröffnen einen neuen Forschungsbereich.