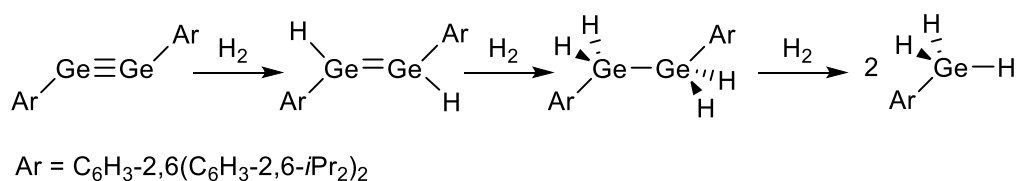


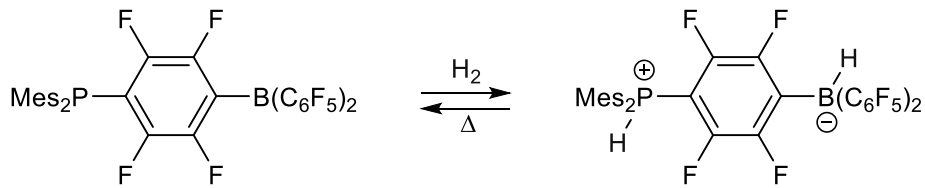
# I Einleitung

Viele der chemischen Prozesse, die maßgeblich zu unserem heutigen Lebensstandard beitragen, basieren auf der Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen. Diese sind häufig aber nur begrenzt verfügbar und teuer, sind oft toxisch und haben bei Freisetzung in die Umwelt oft weitreichende Folgen. In vielen Prozessen spielt deshalb die Abtrennung und Rückgewinnung des Übergangsmetall-Katalysators eine zentrale Rolle und ist meist ein erheblicher Kostenfaktor für den jeweiligen Prozess.<sup>[1]</sup> Daher wäre es wünschenswert, einen Großteil der typischerweise mit Übergangsmetall-Komplexen verbundenen Reaktivität mit relativ häufig in der Erdkruste vorkommenden Hauptgruppenelementen bzw. deren Verbindungen zu erreichen. Seit der Entdeckung der Aktivierung von Diwasserstoff durch eine auf Hauptgruppenelementen basierende Verbindung, nämlich das von *Power et al.* vorgestellte Digermin  $\text{ArGeGeAr}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr})_2$ ) im Jahr 2005,<sup>[2]</sup> entwickelte sich die – im besten Falle reversible – Aktivierung von kleinen, reaktionsträgen Molekülen zu einem stark untersuchten Forschungsgebiet.<sup>[3]</sup>



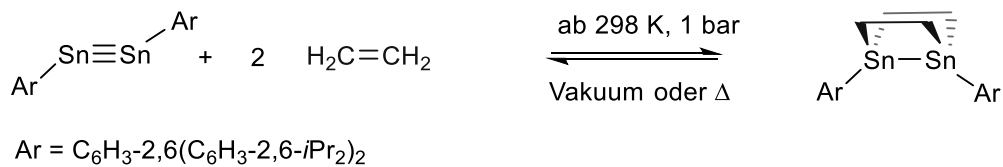
*Schema 1: Erste Aktivierung von Diwasserstoff durch eine auf Hauptgruppenelementen basierende Verbindung, dem 2005 von Power et al. vorgestellten Digermin.*

Die erste reversible Aktivierung von Diwasserstoff an Hauptgruppenelementen gelang der Arbeitsgruppe um *Stephan* im Jahre 2006.<sup>[4]</sup> Diese reversible, heterolytische Bindungsspaltung wurde mit Hilfe eines Lewis-Paares erreicht, welches aufgrund sterischer Hinderung nicht miteinander in einer typischen Lewis-Säure-Base-Reaktion abreagieren kann. *Stephan* wählte hierfür den Begriff eines „Frustrierten Lewis-Paares“ (FLP).<sup>[5]</sup> Außerdem ist die für die Aktivierung des  $\text{H}_2$  nötige hohe Lewis-Acidität mit Hilfe des Einsatzes elektronenziehender Reste erreicht.



Schema 2: Erste reversible Aktivierung von Diwasserstoff durch eine auf Hauptgruppenelementen basierende Verbindung, einem FLP.

Bis zu diesem Zeitpunkt war es nur möglich mit Übergangsmetallkomplexen die sehr unpolare und starke ( $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[6]</sup> Bindung des  $\text{H}_2$  reversibel zu spalten. 2009 stellten *Power et al.* ein zu dem oben behandelten Digermine analoges „Distannin“\*  $\text{ArSnSnAr}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)$ ) vor, das reversibel Ethen addiert.<sup>[7]</sup>



Schema 3: Reversible Addition von Ethen an ein sogenanntes „Distannin“.

Eine Reihe von weiteren interessanten Beispielen folgten, wie zum Beispiel die Addition von  $\text{H}_2$  oder  $\text{NH}_3$  an cyclische und acyclische Alkyl(amino)carbene und Silene,<sup>[8]</sup> die reversible Addition von  $\text{CO}$  und  $\text{NH}_3$  an  $\text{N,N}'$ -Diamidocarbene,<sup>[9]</sup> oder die reversible oxidative Addition von  $\text{P-H}$ ,  $\text{N-H}$  oder  $\text{B-C}$ -Einheiten an Carbene.<sup>[10]</sup>

Am Beispiel der Diwasserstoff-Aktivierung sind in Abbildung 1 die grundsätzlichen Wechselwirkungen zwischen der Hauptgruppenelementverbindung und  $\text{H}_2$  skizziert, die eine Spaltung der  $\text{H-H}$ -Bindung ermöglichen.<sup>[3i, 11]</sup>

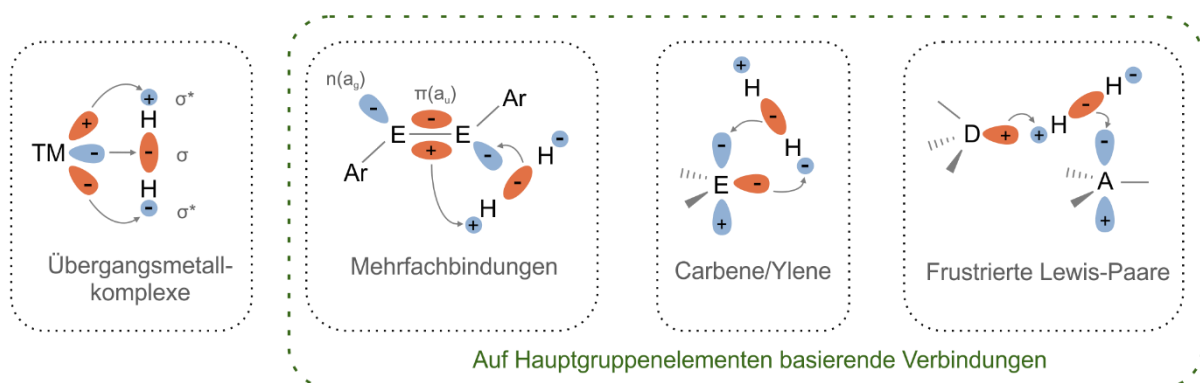


Abbildung 1: Aktivierung von  $\text{H}_2$  durch Hauptgruppenelementverbindungen. Orange zeigt besetzte Orbitale, blau unbesetzte.

\* Diese Bezeichnung möchte keineswegs eine Dreifachbindung andeuten.

## II Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu überprüfen, ob mit Hilfe einer sehr polaren  $\pi$ -Bindung, die durch eine Konkurrenzsituation um das Elektronenpaar eines Donorzentrums mit benachbarten Akzeptorzentren geschaffen wird, eine zu frustrierten Lewis-Paaren analoge Reaktivität erreicht werden kann. Als Verbindungsklasse, die diese Bindungssituation aufweisen sollten, wurden  $\alpha$ -C-substituierte Phosphorylide gewählt. Die starke Lewis-Basizität des ylidischen Kohlenstoffatoms sowie der Elektronenzug des  $\text{PR}_3$ -Substituenten durch die positive Ladung am Phosphoratom sowie eine mögliche Hyperkonjugation in die  $\text{P}-\text{C}_{\text{Substituent}}-\sigma^*$ -Bindung bilden ein interessantes Grundgerüst. Durch die Einführung eines Lewis-aciden Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Ylids sollte dann exakt die für eine *elektronische Frustration* geeignete Bindungssituation realisiert werden. Da wie in der Einleitung erläutert schon erste Beispiele für die  $\alpha$ -C-borylstituierten Phosphorylide ( $\alpha$ -BCPs) bekannt sind, war das erste Ziel die Synthese und strukturelle Charakterisierung von geeigneten  $\alpha$ -BCPs. Neben der Synthese dieser Verbindungen war es Ziel die Bindungssituation mit Hilfe von quantenchemischen Methoden aufzuklären und zu überprüfen, ob *elektronische Frustration* tatsächlich vorliegt. Die Wechselwirkung des besetzten,  $p_z$ -artigen Orbitals des ylidischen Kohlenstoffatoms mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des Boratoms (vgl. Abbildung 3) sollte im Vergleich zu normalen Borataalkenen<sup>[32]</sup> deutlich abgeschwächt sein. Gleichzeitig würde wahrscheinlich auch eine Abschwächung der  $\text{R}_3\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Bindung detektierbar sein. Des Weiteren bestand die Absicht den Einfluss der Substituenten am  $\alpha$ -BCP mit experimentellen und quantenchemischen Methoden systematisch zu evaluieren (Abbildung 3).

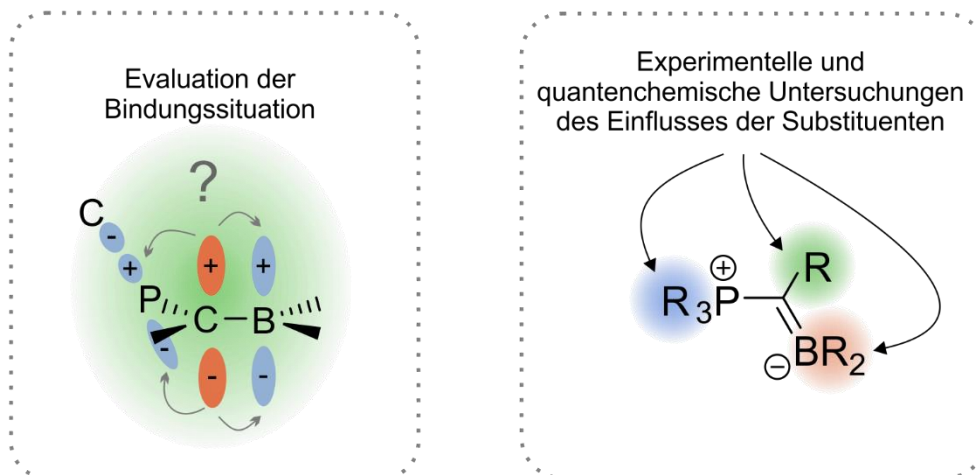


Abbildung 3: Geplante Untersuchungen zur Natur der  $\alpha$ -BCPs. Orange eingefärbte Orbitale sind besetzt, blau eingefärbte Orbitale sind unbesetzt.

Diese *elektronische Frustration* sollte dann anhand der Reaktivität nachgewiesen werden (Abbildung 4). Als Substrate für diese Reaktivitätsuntersuchungen kommen wenig polare, kleine Moleküle wie H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Heterokumulene wie CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, PhNCO, PhNCS, einfache Lewis-basische Moleküle wie CO oder Ringsysteme wie P<sub>4</sub> in Frage. Dabei könnten Reaktionen wie Adduktbildung, Addition, Insertion und anschließende Umlagerungen stattfinden (Abbildung 4).

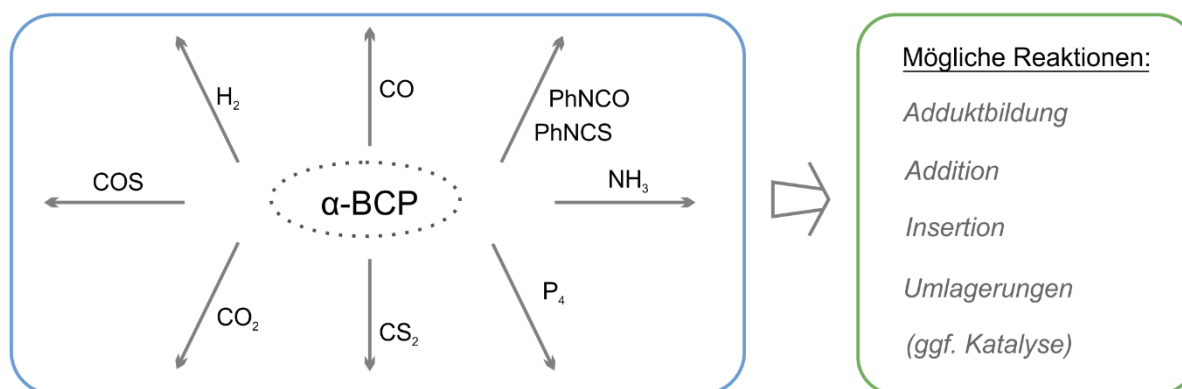


Abbildung 4: Geplante Umsetzungen mit kleinen Molekülen und mögliche Reaktionen.

Des Weiteren war das Verhalten von  $\alpha$ -BCPs in der Koordinationschemie von Interesse. Hier stellte sich die Frage, ob  $\alpha$ -BCPs wie klassische Olefine oder eher wie ambiphile Liganden<sup>[33]</sup> reagieren (Abbildung 5).