

Liganden-Design für die Aktivierung von molekularem Stickstoff

Dr. Christian Hering-Junghans – Leibniz Institut für Katalyse e.v. (LIKAT), Rostock

In diesem Projekt befassten wir uns mit der Synthese von Ligandensystemen zur Stabilisierung von Übergangsmetallkomplexen in niedrigen Oxidationsstufen. Mit Hilfe solcher elektronenreicher Komplexe sollen in Zukunft katalytische N-C-Knüpfungsreaktionen ausgehend von atmosphärischem Stickstoff realisiert werden. Die für dieses Projekt relevanten Ligandensysteme stellen dabei eine Verknüpfung der häufig verwendeten Klasse der Pyridindiphosphine (PDP's),^[1] sogenannte PNP-Liganden, und den Pyridindiiminen (PDI's),^[2] welche als NNN-Liganden klassifiziert sind, dar. Im Gegensatz zu diesen intensiv untersuchten Ligandenklassen, sind Pyridindiphosphaalkene (PDPa's) bisher wenig untersucht und koordinieren in einem PNP-Modus.^[3] Im Gegensatz zu Iminen und Phosphinen sind Phosphaalkene (Verbindungen mit einer P=C-Doppelbindung) stärkere Lewis-Säuren und durch energetisch tiefliegende, unbesetzte Molekülorbitale in der Lage mit Metallen eine starke Rückbindung einzugehen.^[4] Diese Eigenschaft ist von Bedeutung um niedervalente (elektronenreiche) Metallkomplexe zu synthetisieren. Zunächst sollte eine verlässliche Syntheseroute zu neuartigen Varianten der PDPa's herausgearbeitet werden.

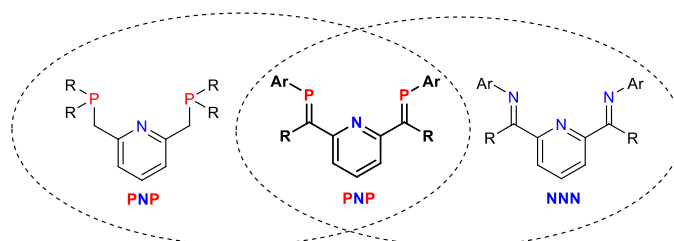
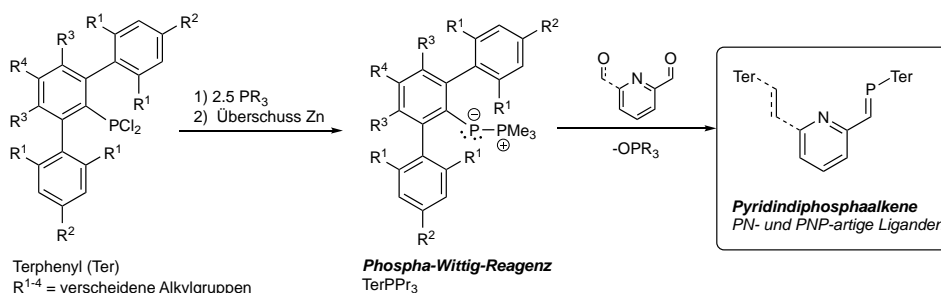


Abbildung 1. Verknüpfung von Pyridindiphosphinen (PDP's, links) mit Pyridindiiminen (PDI's, rechts) zu Pyridindiphosphaalkenen (PDPa's, Mitte), mit Lewis-sauren Phosphaalken-Einheiten.

In der Literatur sind verschiedene Varianten für die Knüpfung von P=C-Doppelbindungen beschrieben worden. Wir entschieden uns für die sogenannte Phospha-Wittig-Reaktion, mit deren Hilfe wir zunächst Terphenyl-substituierte Phosphaalkene synthetisierten. In der Phospha-Wittig-Reaktion werden Phospha-Wittig-Reagenzien gebildet, welche als Phosphin-Addukte von Phosphinidenen aufgefasst werden können (Schema 1, Mitte). Alternativ können diese Systeme als Phosphanylidendiphosphorane beschrieben werden und reagieren dann im Hauptschritt der Reaktion mit Aldehyden unter der Ausbildung eines Phosphinoxides und des gewünschten Phosphaalkens.^[5] Als Substituent am Phosphoratom wurde die Terphenyl-Gruppe gewählt,^[6] da sich diese effizient modifizieren lässt und im großen Maßstab dargestellt werden kann. Außerdem weist diese einen großen sterischen Anspruch auf und kann die reaktiven Phospha-Wittig-Reagenzien effizient stabilisieren.



Schema 1. Modifizierbare Terphenyldichlorphosphane (links) und deren Konvertierung zu Pyridin(di)phosphaalkenen in einer Phospha-Wittig-Reaktion.

Wir konnten nun zeigen, dass es für die Ligandensynthese von Vorteil ist, wenn isoliertes TerPPMe_3 eingesetzt wird und dass so der Übertrag der TerP-Einheit ohne die Bildung von störenden Nebenprodukten erfolgt. Dieses Verhalten ist im Gegensatz zu Literaturbekannten Vorschriften, in welchen die Synthese des Phospha-Wittig-Reagenzes *in situ* erfolgt.^[7] Neben dem bekannten TerPPMe_3 und $\text{Mes}^*\text{PPMe}_3$ konnten wir die neuartigen Phospha-Wittig-Reagenzien TerPPEt_3 und $\text{Dipp}^{\text{Ter}}\text{PPMe}_3$ synthetisieren, was den Zugang zu einer Vielzahl von PDPa-Liganden erlaubte. Neben zweizähligen Pyridinphosphaalken-Liganden (Abbildung 2, PN-Liganden), konnte das gewünschte PDPa-System in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen hat ergeben, dass es möglich ist Phospha-Wittig-Reagenzien sequentiell zuzugeben und so unsymmetrisch substituierte Systeme zu erhalten (Abbildung 2, PNP-Liganden).

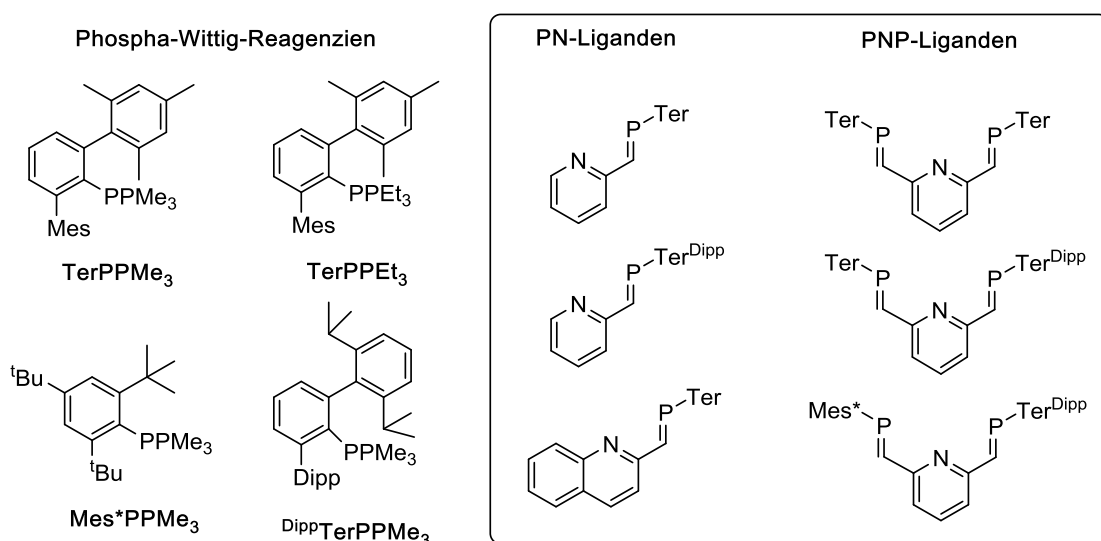
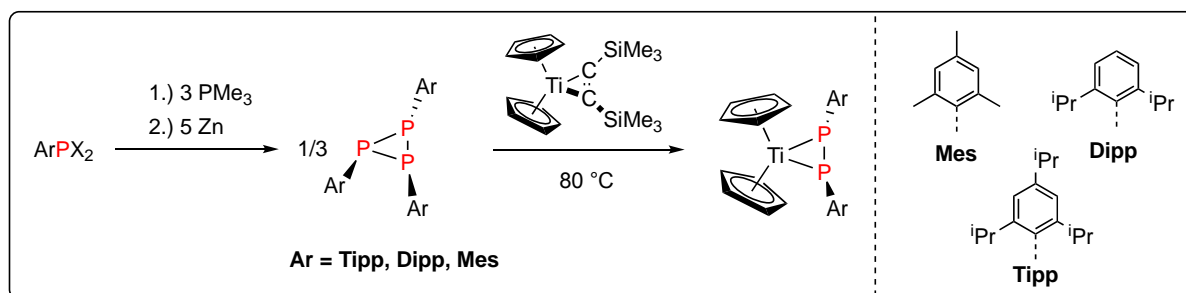


Abbildung 2. Übersicht über die PN- und PNP-artigen Pyridinphosphaalken-Liganden die in diesem Projekt synthetisiert wurden.

Aufbauend auf diesen Resultaten sollte in einer zweiten Phase des Projektes versucht werden die Anwendbarkeit der Phospha-Wittig-Reaktion auf Gruppen mit kleinerem sterischen Anspruch auszuweiten. Im Gegensatz zu Terphenyl-Einheiten sind Mesityl- (Mes), 2,6-Diisopropylphenyl (Dipp) und 2,4,6-Triisopropylphenylgruppen (Tipp) und deren Phosphorderivate leicht von kommerziell erhältlichen Vorstufen zugänglich, so dass MesPCl_2 , DippPCl_2 und TippPCl_2 in der Phospha-Wittig-Reaktion eingesetzt wurden. Dabei zeigte sich jedoch, dass die entsprechenden Phospha-Wittig-Reagenzien auch bei tiefen Temperaturen nicht stabil sind und Phosphinidene freigesetzt werden, welche dann selektiv zu sogenannten Triphosphiranen oligomerisieren.^[8] Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen haben wir auf diesem Wege eine selektive Route für die Synthese von Aryl-substituierten zyklischen Triphosphinen ausgehend von Aryldihalogenophosphanen und PMe_3 als aktives Reduktionsmittel gefunden (Schema 2). Mechanistische Studien und DFT-Rechnungen zeigten, dass PMe_3 im Laufe der Reaktion zu Cl_2PMe_3 und $[\text{Me}_3\text{PPMe}_3]\text{Cl}_2$ oxidiert wird. Interessanterweise werden diese beiden unlöslichen Oxidationsprodukte in der Gegenwart von Zink wieder reduktiv in PMe_3 umgewandelt. Auf Basis dieser Ergebnisse erarbeiten wir im Moment eine katalytische Variante der Synthese von Aryl-substituierten Triphosphiranen in der PMe_3 der Katalysator ist und Zink als Opferreduktionsmittel eingesetzt wird.



Schema 2. Selektive Syntheseroute zu Aryl-substituierten Triphosphiranen und deren Titanocen-induzierte Spaltung zu Titanocen-Diphosphenkomplexen.

Ausgehend von den erhaltenen Triphosphiranen sollte nun versucht werden Titanocen-Phosphinidenkomplexe zu synthetisieren. Aufgrund der sehr starken Ti-O-Bindung wird erwartet, dass solche Systeme sehr gut mit Aldehyden oder Ketonen reagieren, umso die entsprechenden Phosphaalkene zu erhalten. Frühere Arbeiten von Stephan und Mitarbeitern an verwandten Zirkoniumkomplexen legen nahe, dass diese Transformation realisierbar ist.^[9] Zu unserer Überraschung konnten wir feststellen, dass bei Reaktion des Titanocen-Vorstufenkomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ ($\text{btmsa} = \text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2$) mit Triphosphiranen (im molaren Verhältnis 3:2, Schema 2) Titanocen-Diphosphenkomplexe gebildet werden. Solch eine selektive Fragmentierung von Triphosphiranen wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben und stellt eine Möglichkeit dar die schwer zugänglichen Titanocen- P_2Ar_2 -Systeme zu erhalten. Mit Hilfe von EPR-Messungen, DFT-Rechnungen und umfangreichen experimentellen Studien konnte gezeigt werden, dass dieser Reaktionsmodus für Aryl-substituierte Triphosphirane reserviert ist. Im Gegensatz dazu konnten wir zeigen, dass die Alkyl-substituierten Triphosphirane mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ in einer Ringerweiterung reagieren um Triphosphinatokomplexe zu erhalten, die erstmals strukturell charakterisiert wurden.^[8]

Im Rahmen dieses Projektes haben wir die Grundlagen für die Synthese von Metallkomplexen von PDPa-Liganden mit sterisch anspruchsvollen Terphenylgruppen geschaffen. Es ist gelungen eine Bibliothek neuartiger Ligandensysteme aufzubauen, welche in zukünftigen Studien mit geeigneten Übergangsmetall-Spezies umgesetzt werden sollen, umso Komplexe für die anspruchsvolle Aufgabe der katalytischen N-C-Bindungsknüpfung ausgehend von N_2 zu erhalten. Eine Erweiterung der Ligandensynthese auf Gruppen mit einem geringeren sterischen Anspruch am Phosphor resultierte in einer selektiven Syntheseroute zu Triphosphiranen und deren Reaktivität wurde im Detail untersucht wurde.

Literatur

- [1] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588.
- [2] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15.
- [3] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627.
- [4] M. Doux, A. Moores, M. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. LeFloch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2407.
- [5] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Chem. Commun.* **1998**, 1585.
- [6] C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162.
- [7] Y. Nakajima, Y. Nakao, S. Sakaki, Y. Tamada, T. Ono, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9934
- [8] A. Schumann, F. Reiß, H. Jiao, J. Rabeah, H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Hering-Junghans, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6859.
- [9] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914; b) D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 314.