

1 Einleitung

„Amphiphil (Nomen: Amphiphilie) (von altgriechisch *ἀμφί* *amphí* „auf beiden Seiten“ sowie *φίλος* *phílos* „liebend“),^[1] ambiphil (Nomen: Ambiphilie; Mischwort aus *ambi* Latein und *phil* Altgriechisch mit wörtlicher Bedeutung „beides liebend“), bezeichnet in der Chemie traditionell die Eigenschaft von Molekülen sowohl lipophil, als auch hydrophil zu sein. Das heißt, gegensätzliche Reaktivitäten in einem Molekül zu vereinen. Dieses Konzept ist allerdings nicht auf die Eigenschaften der Löslichkeit begrenzt. Verbindungen, die zum Beispiel sowohl als Elektronen-Donor wie auch als Elektronen-Akzeptor reagieren, werden in der Literatur ebenso als ambiphile Moleküle bezeichnet.

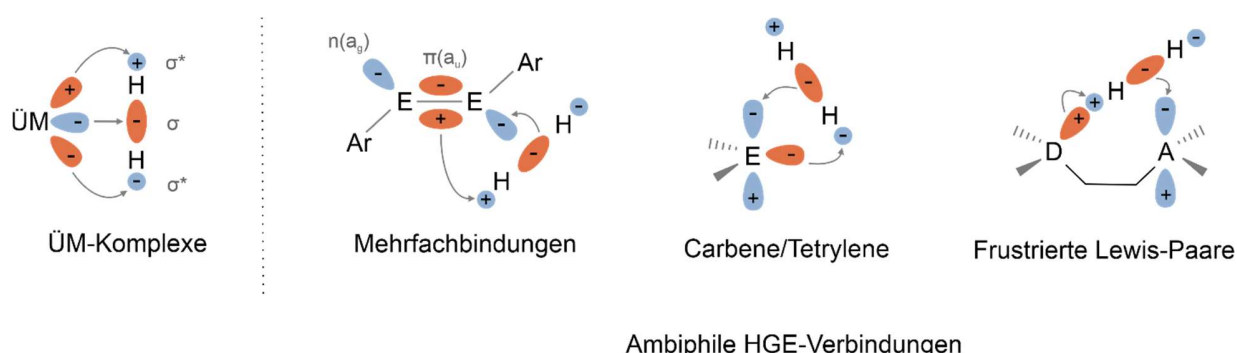
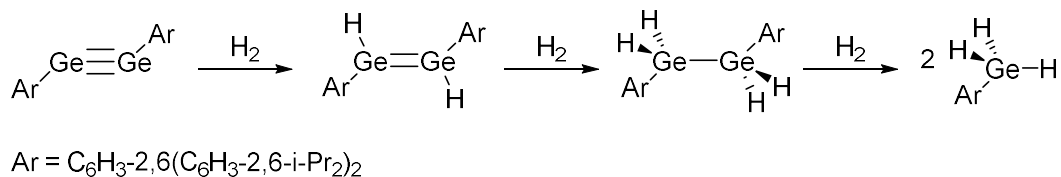


Abbildung 1. Ambiphile Reaktivität von ÜM- und HGE-Verbindungen am Beispiel der Aktivierung von Diwasserstoff. Orange zeigt besetzte Orbitale (Donor-Orbitale) und blau zeigt unbesetzte Orbitale (Akzeptor-Orbitale).

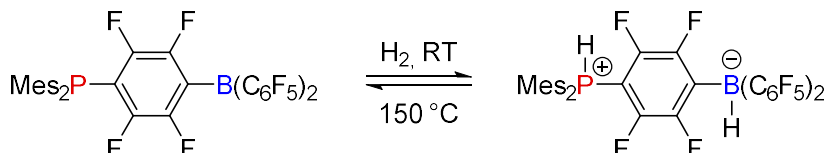
Das ambiphile Verhalten von Übergangsmetall (ÜM)-Komplexen, die sowohl über besetzte d-Orbitale (Donor-Orbitale) als auch unbesetzte d-Orbitale (Akzeptor-Orbitale) verfügen, macht diese zu vielseitig einsetzbaren Verbindungen. Diese Art der ambiphilen Reaktivität ist nicht den ÜM-Komplexen vorbehalten. HGE-HGE-Mehrfachbindungen, Carbene, Tetrylene und Frustrierte Lewis-Säure-Basen-Paare (FLPs) vereinen gleichwohl Donor- und Akzeptor-Eigenschaften innerhalb eines Moleküls (Abbildung 1).

Meilensteine in der Chemie der Hauptgruppenelement-Verbindungen sind die 2005 von *Power et al.* gezeigte Spaltung von Diwasserstoff durch das Digermin $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)_2$) und die ein Jahr später von *Stephan et al.* publizierte reversible Spaltung von Diwasserstoff an dem frustrierten Lewis-Paar (FLP) $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (Schema 1).^[2] Diese Reaktivität gegenüber H_2 und anderen kleinen Molekülen wie CO , CO_2 , C_2H_4 , NH_3 etc. war bis *dato* Komplexen der Übergangsmetalle vorbehalten. Wie durch diese beiden Beispiele eindeutig gezeigt ist eine strikte Trennung der Reaktivitäten von ÜM-Komplexen und HGE-Verbindungen nicht mehr zeitgemäß.^[3]

Power 2005



Stephan 2006

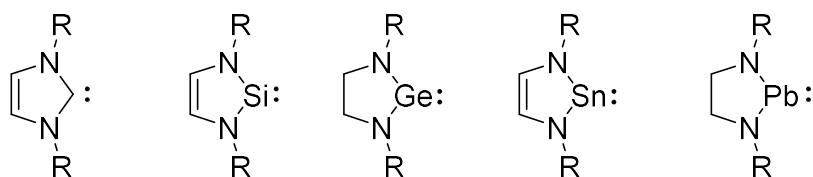


Schema 1. Die ersten Beispiele zur Aktivierung von Diwasserstoff an HGE-Verbindungen.

Das ist von großem Interesse, denn Übergangsmetall-basierte Verbindungen finden breite Anwendung als Katalysatoren in essentiellen großtechnischen chemischen Prozessen. Insbesondere im Hinblick auf die begrenzte Verfügbarkeit, die hohen Kosten und die Toxizität der Übergangsmetalle ist eine Rückgewinnung von großer Wichtigkeit. Diese ist jedoch meist aufwendig und daher mit hohen Kosten verbunden.^[4] Hauptgruppenelemente wie zum Beispiel Aluminium und Silizium sind nach Sauerstoff (45,5 %) mit 8,3 % und 27,2 % die am häufigsten vorkommenden Elemente in der Erdkruste.^[5] Aluminium- und siliziumhaltige Verbindungen sind zumeist leicht zugänglich und wenig toxisch. Daher ist es von großem Interesse, ÜM-Verbindungen in großtechnischen Prozessen durch Aluminium- und Siliziumverbindungen zu substituieren.

Verbindungen, die über ein zweiwertiges Gruppe 14-Element verfügen, können als ambiphile reagieren. Wie in Abbildung 1 gezeigt, verfügen diese Atome im elektronischen Grundzustand über ein Donororbital (freies Elektronenpaar) und ein leeres p-Orbital, das als Akzeptorbital fungieren kann. Die leichtesten Vertreter sind die Carbene. Die Reaktivität von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) und ihrer Übergangsmetallkomplexe wurde in den letzten 30 Jahren intensiv untersucht. Sie finden Anwendung in der Katalyse sowie in medizinischen, lumineszierenden und funktionellen Materialien.^[6] Es wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, um die elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHCs durch Variation der Ringgröße, des Substituenten-Musters oder der Zusammensetzung des Rückgrats zu modifizieren.^[7]

Die schwereren Analoga der NHCs, die N-heterocyclischen Tetrylene (NHTs), enthalten ein zweiwertiges Silizium-, Germanium-, Zinn- oder Bleiatom (Schema 2). Aufgrund ihres großen Potenzials in vielen Bereichen der metallorganischen Chemie und der Koordinationschemie wurden viele Übersichtsartikel über NHTs verfasst.^[8]



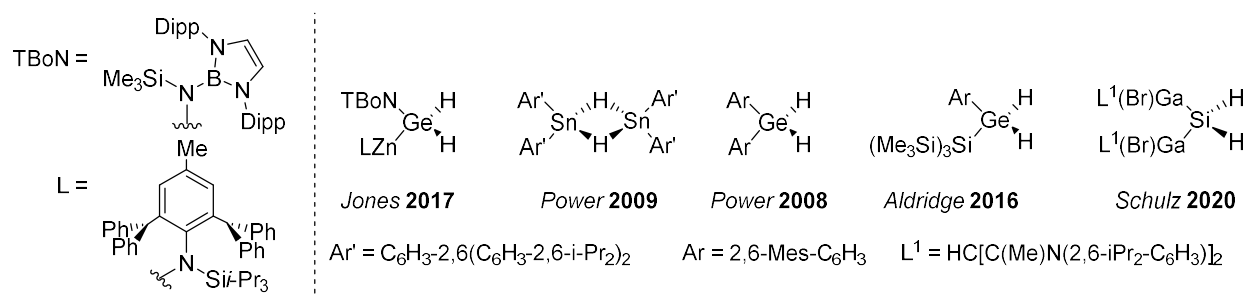
Arduengo 1991 *Denk 1994* *Meller 1985* *Gudat 2002* *Hahn 2008*
 R = Adamantyl R = *t*Bu R = Me, Ph R = *t*Bu, Mes R = Dipp, Mes

Schema 2. Das erste isolierte NHC und die jeweils ersten isolierten schweren Homologen.^[8a, 8c, 8d, 9]

Ein Schlüsselmerkmal dieser Liganden ist, wie bei den NHCs, ihr Lewis-amphoterer Charakter.^[8b, 10] Ein Unterschied zu NHCs besteht darin, dass NHTs schwächere σ -Donoren aber stärkere π -Akzeptoren sind.^[11] Ihre Elektronendonorkapazität nimmt mit steigender Ordnungszahl ab.^[12] Die Koordinationschemie von N-heterocyclischen Tetrylenen hat sich seit ihrer ersten Veröffentlichung bemerkenswert entwickelt.^[13]

Übergangsmetallkomplexe mit NHSi und NHGe als Liganden wurden von der Gruppe von *Driess* in der Katalyse eingesetzt.^[13i, 14] Theoretische Studien der Gruppe von *Szilvási* zeigten, dass mehrere N-heterocyclische Silylene und Germylene „klassische“ Liganden wie z. B. Carbene und Phosphane in relevanten Eigenschaften wie σ -Donor- und π -Akzeptorstärke, Ligand-Metall-Charge-Transfer und sterischen Eigenschaften übertreffen.^[15] *Khan*, *Pati* und *Jones* zeigten, dass N-heterocyclische Germylene und Stannylene sogar selbst Cyanosilylierungen und Hydroborierungen von Aldehyden katalysieren.^[16] Ein seltenes Beispiel für die Anwendung eines N-heterocyclischen Plumbylens in der Katalyse wurde von *Chiu* und Mitarbeitern vorgestellt.^[17]

Neben der Anwendung als Liganden zeigen acyclische, cyclische und N-heterocyclische Tetrylene auch Reaktivität gegenüber Element-Halogen-, Element-Wasserstoff- und Element-Element-Bindungen sowie den kleinen Molekülen CO, CO₂ und NH₃.^[8g, 8i, 18] Aufgrund des allgemein eher großen HOMO-LUMO-Abstands in Tetrylenen sind jedoch nur wenige mit H₂ bekannt (Schema 3).

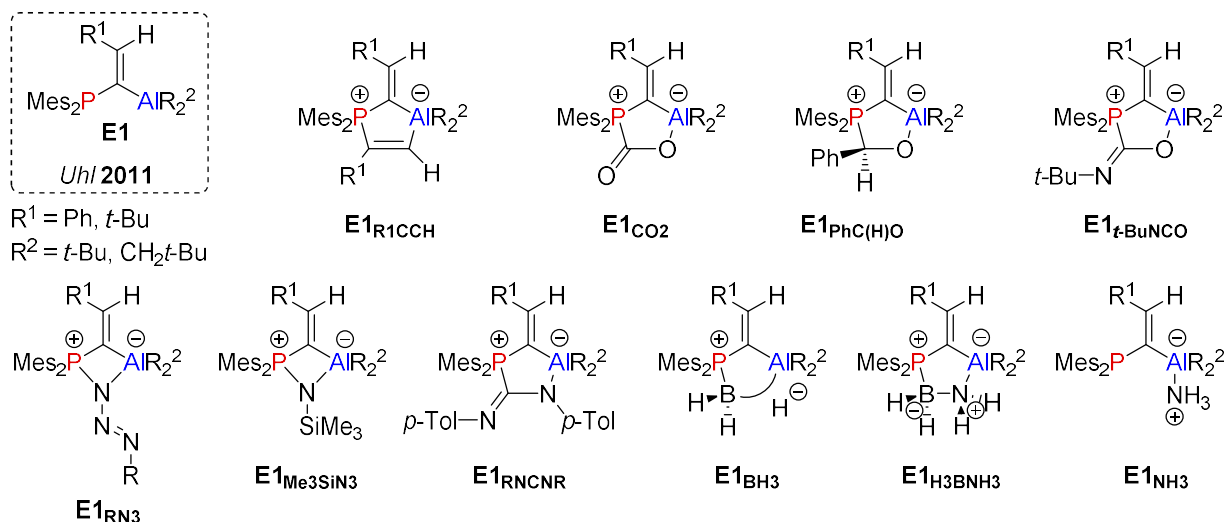


Schema 3. Ausgewählte Additionsprodukte von Tetrylenen mit Diwasserstoff.

Jones et al. zeigten 2017 das erste stabile Zinkagermylen, das für Germylene ungewöhnlich hohe Reaktivität gegenüber molekularem Wasserstoff aufweist (vollständige Reaktion mit H_2 in D_8 -Toluol bei -10°C innerhalb von 20 min).^[19] *Power et al.* zeigten, dass die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Reste und somit die Vergrößerung des Winkels am Tetrylen zu einer Erhöhung der Energie des freien Elektronenpaares (HOMO) führt. Zusätzlich wird der p-Charakter reduziert mit der Folge einer Reaktivitätssteigerung gegenüber H_2 . Das sterisch sehr anspruchsvolle Germyle $\text{Ge}(\text{Ar})_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Mes-C}_6\text{H}_3$) und Stannylen $\text{Sn}(\text{Ar}')_2$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)_2$) aktivieren Wasserstoff bei 65°C .^[18a, 20] Reaktivitätssteigerung kann auch durch die Veränderung der elektronischen Eigenschaften erzielt werden, z. B. durch ein elektropositives Element, das die Elektronendichte am Tetrylen und so die HOMO-Energie erhöht. Die von *Aldridge et al.* vorgestellten Silyl- und Boryl-substituierten Germylene addieren Wasserstoff bei Raumtemperatur innerhalb von 3 h oxidativ.^[21]

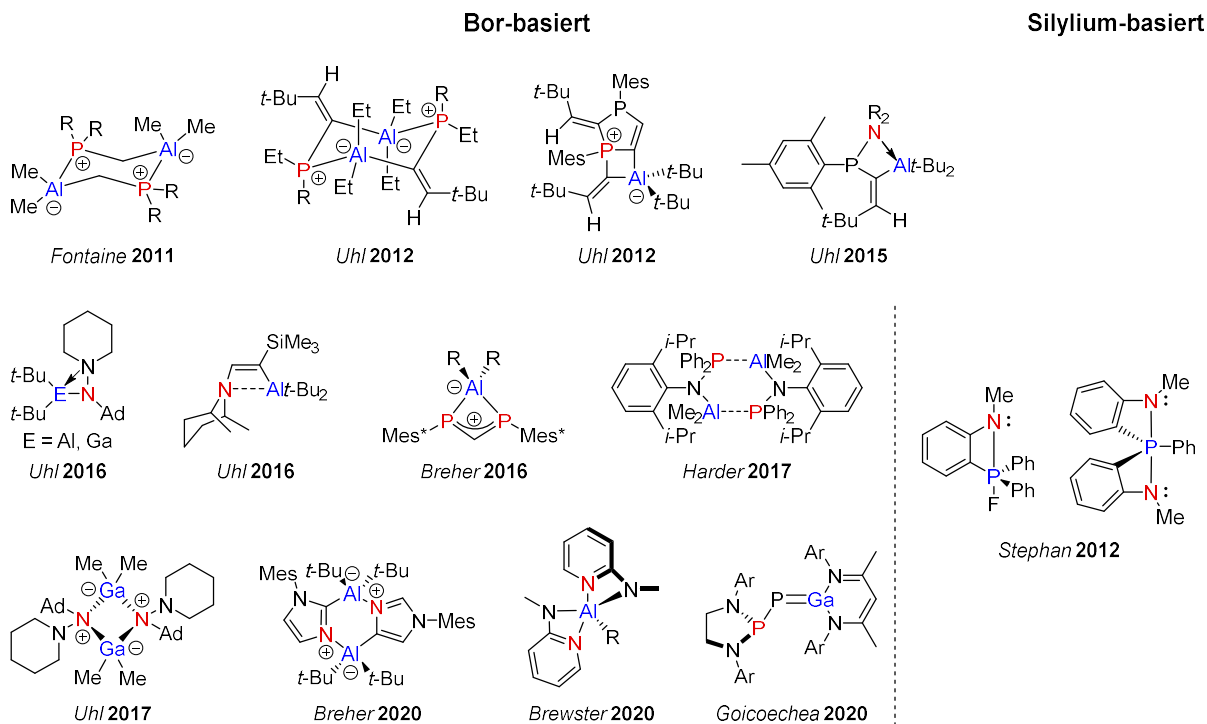
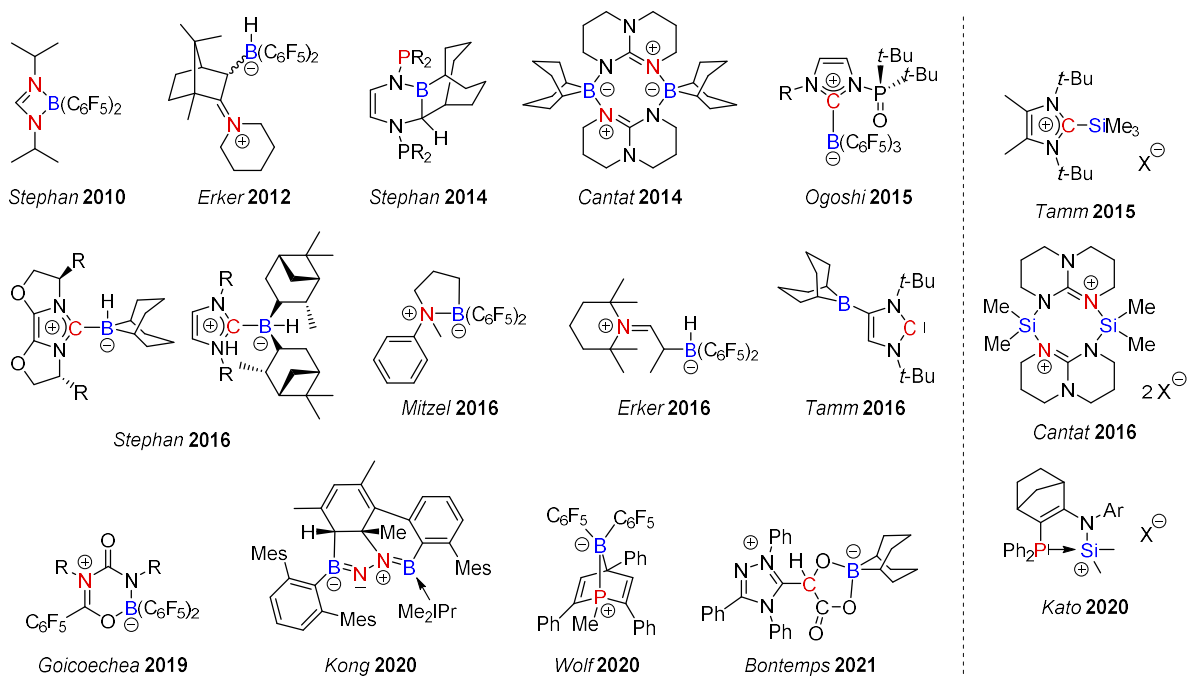
Moleküle, die über räumlich (durch hohen sterischen Anspruch) oder durch verbrückende Substituenten getrennte Donor- und Akzeptor-Zentren verfügen (Abbildung 1, rechts) werden als Frustrierte Lewis-Paare (FLPs) bezeichnet und wurden in den letzten Jahren eingehend untersucht.^[2b, 22] Am häufigsten wird eine Kombination aus sterisch gehinderten Lewis-Säuren und Lewis-Basen verwendet. Dies führt zu „Frustration“, indem die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts verhindert wird. Solche FLPs werden als intermolekulare FLPs bezeichnet. Als intramolekulare FLPs werden solche bezeichnet, in denen die Adduktbildung durch einen verbrückenden Substituenten verhindert wird. Viele FLP-Systeme bestehen aus borhaltigen Lewis-Säuren mit elektronenziehenden Substituenten, wie in dem wegweisenden Beispiel der Gruppe von *Stephan* (Schema 1).^[2] Darüber hinaus wurden FLPs mit den azideren Al-^[23] und Si-haltigen Verbindungen^[24] sowie Phosphonium-Kationen als Lewis-saure Komponente realisiert.^[25] In literaturbekannten Systemen ist die Variation der Lewis-basischen Komponente ebenso vielfältig. Als Lewis-Basen wurden Phosphane,^[26] Amine,^[27] Carbene^[28] und Ylide^[29] eingesetzt. Hierzu sei auf die ausführlichen Arbeiten von *Erker et al.*^[30] und *Tamm et al.*^[31] verwiesen. Abgesehen von der ausgeprägten Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen konnten FLPs, wie *Paradies et al.* zeigen, sogar in der katalytischen Hydrierung von Olefinen und Iminen eingesetzt werden.^[32]

Wegweisende Arbeiten zu Aluminium- und Gallium-basierten FLPs wurden von *Uhl et al.* vorgestellt.^[23a-e, 33] Sie konnten zeigen, dass das 2011 vorgestellte geminale Al/P-FLP **E1** bereitwillig mit einer Vielzahl an Substraten reagiert (Schema 4).



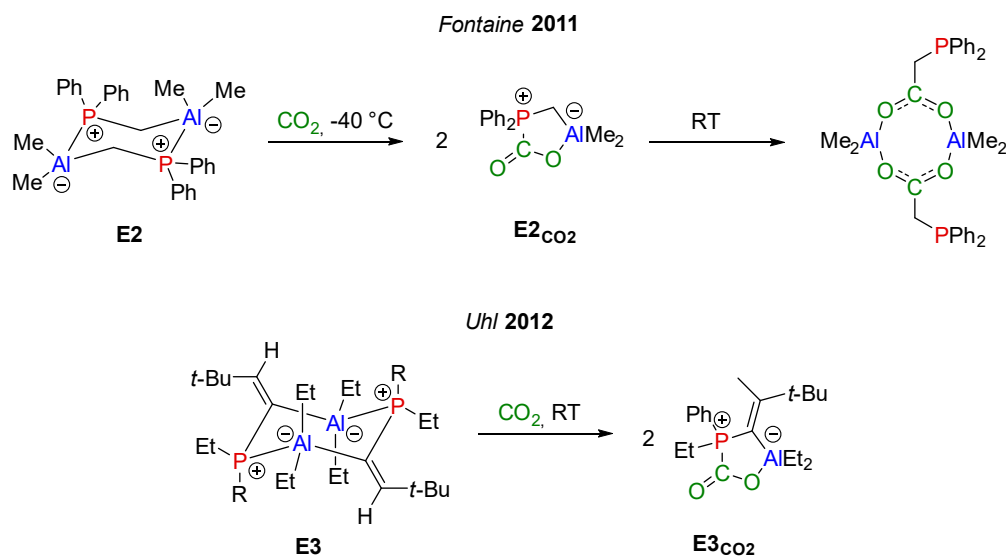
Schema 4. Reaktionsprodukte des geminalen Al/P-FLPs **E1** von Uhl mit einer Reihe von Substraten.

Darüber hinaus wurden in der Literatur sogenannte *hidden* oder *masked*, also „versteckte“ bzw. „maskierte“, FLPs beschrieben, die auf den ersten Blick nicht frustriert erscheinen, da eine Bindung zwischen Lewis-saurem und basischem Zentrum besteht. Ringspannung oder sterischer Druck können jedoch zu einer Dissoziation des sauren und basischen Zentrums führen und die Reaktion mit kleinen Molekülen wie H₂, CO, CO₂, NO, R-NCO, etc. ermöglichen. Beispiele für solche, in der Literatur als versteckte oder maskierte bezeichnete, FLPs mit B-^[34], Al/Ga-^[35], P-^[36] und Silylium-basierten Lewis-Säuren^[37] sind im Schema 5 dargestellt.



Schema 5. Übersicht über die literaturbekannten versteckten bzw. maskierten FLPs mit B-, Al/Ga-, P- und Silylium-basierten Lewis-Säuren. Die Lewis-saure Komponente in Blau und die Lewis-basische Komponente in Rot.

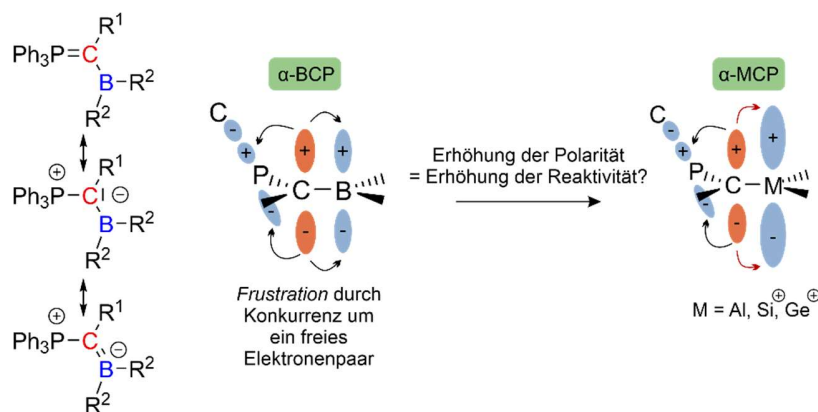
Exemplarisch für die Reaktivität von versteckten Aluminium-basierten FLPs ist in Schema 6 die Reaktivität der Al/P-Sechsringe von *Fontaine* und *Uhl* gegenüber CO₂ dargestellt.^[35a, 35b]



Schema 6. Reaktivität der versteckten Al/P-FLPs von Fontaine **E2** und Uhl **E3** gegenüber CO₂.

Fontaine et al. berichteten, dass das dimere versteckte FLP [Ph₂PCH₂AlMe₂]₂ (**E2**) bei -40 °C mit CO₂ zum Addukt des Monomers (**E2**CO₂) reagiert. Bei Raumtemperatur lagert sich das Produkt unter erneuter Dimerisierung um. *Uhl et al.* zeigten vergleichbare Reaktivität des Dimers [EtPhP–C[=C(H)–*t*-Bu]–AlEt₂]₂ (**E3**). Das CO₂-Addukt des Monomers (**E3**CO₂) ist in diesem Fall stabil bei Raumtemperatur und im Hochvakuum.

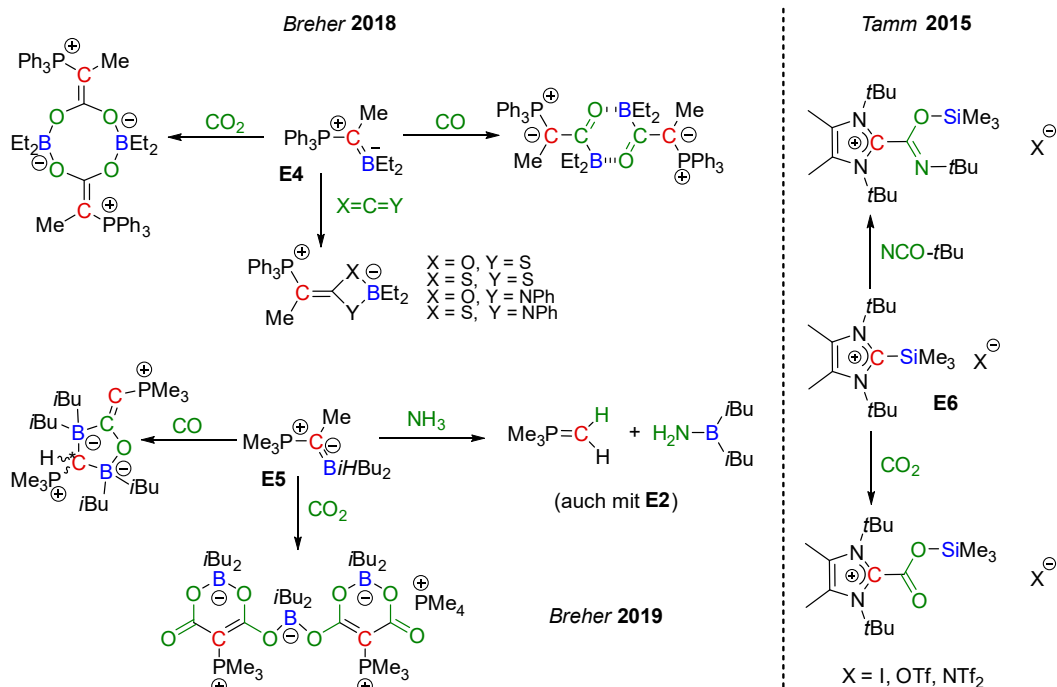
Geht man einen Schritt weiter und verbindet die Lewis-Base direkt mit einem Lewis-sauren Fragment, so erhält man ein besetztes und ein unbesetztes Orbital in direkter Nachbarschaft. Durch die Konkurrenz um das freie Elektronen-Paar wird so eine stark polarisierte Bindung zwischen den gegensätzlichen Fragmenten erzeugt. Unsere Gruppe berichtete 2018 und 2019 über elektronische Frustration in α -borylierten Phosphoryliden (α -BCPs), die eine stark polarisierte Borataalken-Einheit aufweisen (Abbildung 2, links).



Breher 2018/19

Abbildung 2. Elektronische Frustration in α -metallierten Phosphoryliden. Orange zeigt besetzte Orbitale (Donor-Orbitale) und blau zeigt unbesetzte Orbitale (Akzeptor-Orbitale).

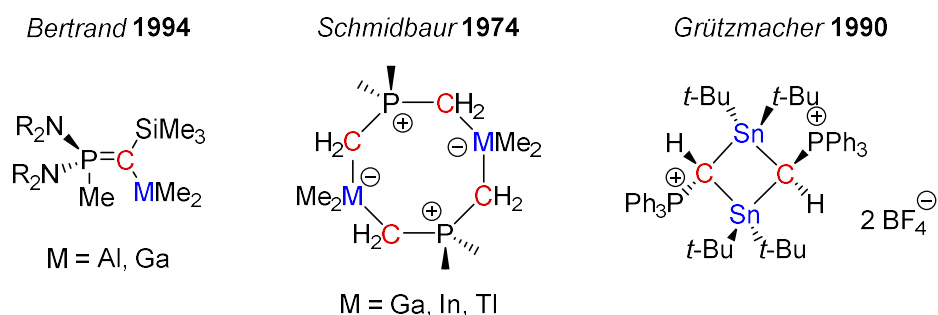
Diese α -BCPs reagieren leicht mit NH_3 , CO , CO_2 und anderen Heteroallen (E4/E5 Schema 7, links).^[38] Daher ist es in der Tat möglich, durch Konkurrenz um das Elektronenpaar am Lewis-basischen Kohlenstoffatom, elektronische Frustration oder zumindest eine sehr reaktive, stark polarisierte C–B- π -Bindung zu erzeugen.^[39] Die Reaktivität der α -BCPs ist der des kationischen Carben-Addukts $[\text{It-Bu-SiMe}_3]\text{X}$ (E6, X = I, OTf, NTf₂; It-Bu = $(\text{MeCN}^{[40]})_2\text{C}:$), das eine FLP-artige Reaktivität gegenüber NCOt-Bu und CO_2 zeigt, sehr ähnlich (Schema 7, rechts).^[37a]



Schema 7. Reaktivität der α -BCPs E2 und E3 (links) und des kationischen Carben-Addukts E4 (rechts) gegenüber kleinen Molekülen.

Dies wirft die Frage auf, ob durch die Steigerung der Lewis-Azidität des Substituenten in der α -Position eine noch polarere und somit noch reaktivere Bindung erzeugt werden kann (Abbildung 2, rechts). Als stärker elektronenziehende Substituenten kommen hierbei die schweren Homologen des Bors, Aluminium und Gallium, sowie die isoelektronischen kationischen Gruppe 14 Analoga in Frage.

Bisher konnte kein α -aluminylsubstituiertes Phosphorylid (α -AlCP) mit unstabilisierten Yliden isoliert werden. *Bertrand et al.* postulierten das Entstehen eines α -AlCPs aus einem Phoshanylcarben mit AlMe_3 anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen, im Vergleich zum strukturell charakterisierten α -gallylsubstituierten Ylid (α -GaCP) (Schema 8).^[41] *Schmidtbauer et al.* konnten bei Versuchen α -MCP ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) mit kleinen Substituenten wie Methylgruppen am Phosphor darzustellen, ausschließlich die dimeren Strukturen isolieren (Schema 8).^[42] Das einzige bekannte isoelektronische, kationische, α -stannylierte Phosphorylid (α - Sn^+CP) $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})\text{Sn}t\text{-Bu}_2]_2$ wurde von *Grützmacher et al.* publiziert. Es liegt dimer vor und muss eher als Diphosphonium-Dikation betrachtet werden (Schema 8).^[43] *Gessner et al.* berichteten kürzlich über ein zweikerniges kationisches Germanium-Analogon eines Vinylkations $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{TolSO}_2)\text{Ge}]_2[\text{SnCl}_3]$, das mit einem stabilisierten Ylid substituiert ist. Es kann als Gernylen-stabilisiertes $\text{Ge}(\text{II})$ -Kation beschrieben werden.^[44]



Schema 8. Übersicht über die Literaturbekannten Al-, Ga-, In-, Tl- und isoelektronischen kationischen E14-substituierten unstabilisierten Phosphorylide.

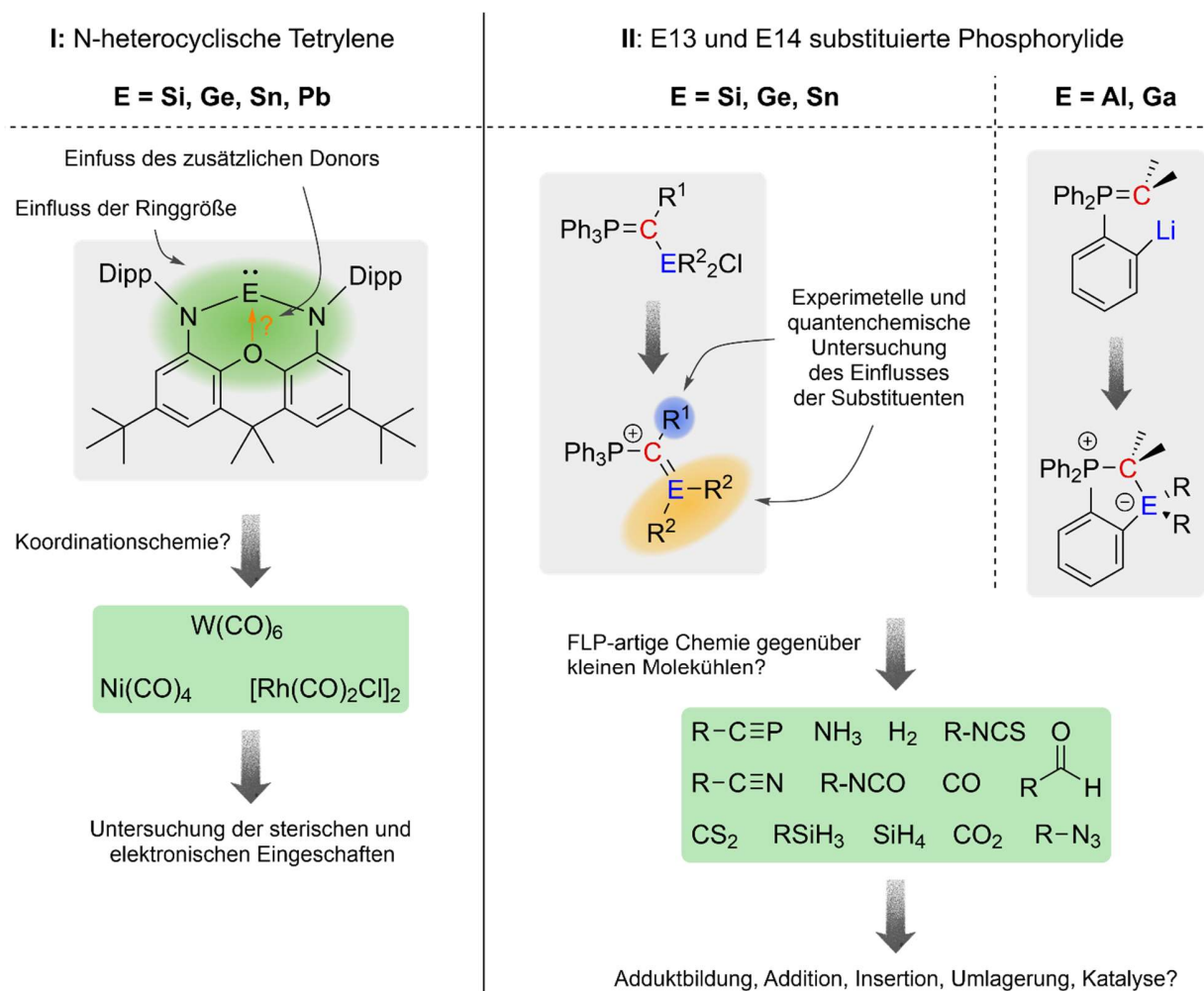
Zur Synthese von Gruppe 13 substituierten Yliden würden sich in α -Position metallierte Edukte wie $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) anbieten, um durch Salzmetathese mit R_2ECl ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) zu den entsprechenden Verbindungen zu gelangen. Bisher sind nur die Cyanido- und Sulfonyl-stabilisierten Ylide von *Bestmann* und *Gessner* bekannt.^[45] *Corey et al.* und *Shapiro et al.* berichteten zwar über die Metallierung der α -Position des nicht stabilisierten Ylids Ph_3PCH_2 durch direkte Umsetzung der Phosphoniumsalze mit Lithiumorganylen, jedoch in sehr schlechten Ausbeuten.^[46] Studien von *Schlosser et al.*

und *Sundermeyer et al.* zeigten, dass die Metallierung in *ortho*-Stellung an einem Phenylrest bevorzugt stattfindet. Sie erklärten dies mit der *ortho*-dirigierenden Wirkung des ylidischen Kohlenstoffs.^[47] Die α -Metallierung mit Lithiumorganylen scheint nur für das Ylid Ph_3PCH_2 realisierbar zu sein. Dies zeigten Studien von *Dr. Michael Radius* im Rahmen seiner Promotion in unserer Arbeitsgruppe. Es konnte gezeigt werden, dass die Ylide $\text{Ph}_3\text{PC(R)M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) weder über Deprotonierung des Ylids $\text{Ph}_3\text{PC(R)H}$, noch durch Metall-Halogen-Austausch ausgehend vom bromierten Ylid $\text{Ph}_3\text{PC(R)Br}$ zugänglich waren.^[48]

Interessant wäre, *ortho*-lithiierte Phosphorylide mit R_2ECl ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) in einer Salzmetathese umzusetzen, um ein Lewis-saures Atom in *ortho*-Position einzuführen. Dies würde wahrscheinlich zur Koordination des ylidischen Kohlenstoffs an das Lewis-saure Zentrum und zu Bildung von Fünfringen führen. Weiterführend wäre interessant, ob diese als versteckte FLPs mit kleinen Molekülen wie H_2 , CO , CO_2 oder NH_3 reagieren.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese, Charakterisierung und quantenchemische Untersuchung ambiphiler Moleküle der Gruppen 13 und 14. Hierzu wurden zwei Ansätze verfolgt (Schema 9).



Schema 9. Ambiphile Zielmoleküle und geplante experimentelle und quantenchemische Untersuchungen.

In Ansatz **I** wurde die Synthese N-heterocyclischer Tetrylene, die am E14-Atom über ein besetztes Donor-Orbital und ein unbesetztes Akzeptor-Orbital verfügen, angestrebt. Als Rückgrat wurde der NON-Donor-Ligand (NON = 4,5-Bis(2,6-diisopropylphenyl-amino)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen) verwendet. Hierbei war der Einfluss der großen Ringgröße und des zusätzlichen Sauerstoff-Donors auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften der NHTs von Interesse (Schema 9, links). Der Einfluss des Rückgrats auf die elektronische Situation am Tetrylen sollte mit quantenchemischen Methoden sowie der Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen der Zielmoleküle erfolgen.

Anschließend an die Arbeiten von *Dr. Michael Radius* bestand Ansatz **II** darin, Phosphorylid substituierte Verbindungen der Gruppen 13 und 14 zu synthetisieren. Von Interesse war hier, ob die Erhöhung der Lewis-Azidität des Substituenten in α -Position die Polarität und somit die Reaktivität der Bindung steigern kann. Dazu wurde zunächst die Synthese von α -silylierten (α -SiCPs), α -germylierten (α -GeCPs) und α -stannylierten Phosphoryliden (α -SnCPs) $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R}^1)\text{ER}^2_2\text{Cl}$ ($\text{R}^1 = \text{Me, Et, Ph}$; $\text{R}^2 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr}$; $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$), die über einen Chlorid-Substituenten verfügen, angestrebt. Daraufhin war es Ziel diese auf die Bildung kationischer $\alpha\text{-M}^+\text{CPs}$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) durch Chlorid-Abstraktion zu untersuchen (Schema 9, Mitte). Quantenchemische Rechnungen sollten bei der Auswahl geeigneter Substituenten zur Synthese von monomeren Kationen und der Aufklärung der Bindungssituation in den entsprechenden Kationen einbezogen werden.

Da α -metallierte Phosphorylide ($\alpha\text{-MCPs}$) mit $\text{M} = \text{Li, Na, K, Al}$ und Ga bisher nicht isoliert werden konnten, aber die Lithiierung eines *ortho*-ständigen Kohlenstoffatoms einer Phenylgruppe am Phosphor bekannt ist, war ein weiteres Ziel *ortho*-Aluminium und *ortho*-Gallium substituierte Phosphorylide (*o*-Al/GaCPs) zu synthetisieren und zu charakterisieren (Schema 9, rechts). Dies würde eine neue Verbindungsklasse darstellen, in der die Kombination einer Kohlenstoff-basierten Lewis-Base und einer Aluminium- bzw. Gallium-basierten Lewis-Säure als FLP-System Anwendung findet. Auch hier sollten experimentelle Befunde durch quantenchemische Rechnungen gestützt werden. Weiterführend war von großem Interesse, ob die *ortho*-metallierten Phosphorylide als versteckte FLPs Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen zeigen. Durch die angenommene gezügelte Reaktivität der *o*-MCPs, durch die intramolekulare Absättigung, stellen sie eine vielversprechende Verbindungsklasse dar, um vergleichsweise reaktive kleine Moleküle wie Ammoniak, kleine primäre Amine und entsprechende Phosphor-Verbindungen zu aktivieren und diese für weitere Umsetzungen zugänglich zu machen.