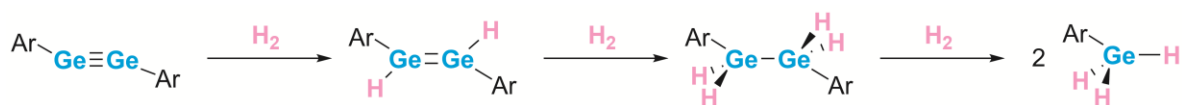


# 1 EINLEITUNG

Die moderne Chemie beruht größtenteils auf komplexen Katalysatorsystemen,<sup>[1]</sup> die Hydrierungen,<sup>[2]</sup> selektive C–C-Bindungsknüpfung beispielsweise durch Kreuzkupplungen,<sup>[3]</sup> Polymerisationen,<sup>[4]</sup> asymmetrische Synthese,<sup>[5]</sup> Olefinmetathese<sup>[6]</sup> und viele weitere Reaktionen ermöglichen. All diese Katalysatorsysteme werden durch eine Gemeinsamkeit vereint: sie verwenden Übergangsmetalle.<sup>[7]</sup>

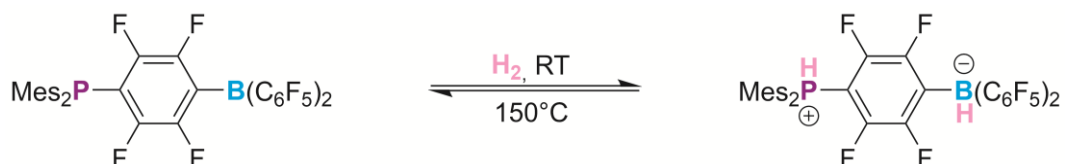
Um einiges ressourcenschonender und ebenso vielseitig ist die Chemie der Hauptgruppenelemente, insbesondere die der frühen p-Block-Elemente der Gruppen 13-15. Während Übergangsmetallverbindungen meist durch oxidative Addition und reduktive Eliminierung reagieren, so fehlte den Hauptgruppenverbindungen lang die Eigenschaft, eine freie Koordinationsstelle, sowie eine ausreichend kleine Energiedifferenz ( $\leq 4$  eV) zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) vorzuweisen.<sup>[8]</sup> Forschung an ungesättigten Hauptgruppenverbindungen machte dies erstmals möglich und erzielte so die gewünschte Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie beispielsweise Diwasserstoff. Ein frühes Beispiel dieser damals neu geschaffenen Molekülklasse ist ein von großen aromatischen Substituenten stabilisiertes Digermin von *Power et al.* (vgl. Schema 1).<sup>[9]</sup>



**Schema 1:** Erstes Beispiel der Reaktivität von Hauptgruppenelementen gegenüber kleinen Molekülen. Ar = 2,6-(2,6-Diisopropylphenyl)-phenyl.<sup>[9]</sup>

Dessen Reaktivität legte den Grundstein der Forschung an Hauptgruppenelementverbindungen als Ersatz für Übergangsmetallverbindungen. Zur Modulation der Reaktivität wurden Verbindungen benötigt, welche eine größere elektronische Flexibilität bieten, die beispielsweise durch unterschiedliche Substituenten erzeugt werden kann. Das bahnbrechende Konzept dieser Modulation und ein weitreichender Baukasten einzelner modulierbarer Elemente bieten die von *Stephan et al.* entdeckten Frustrierten Lewis-Paare (FLPs), deren

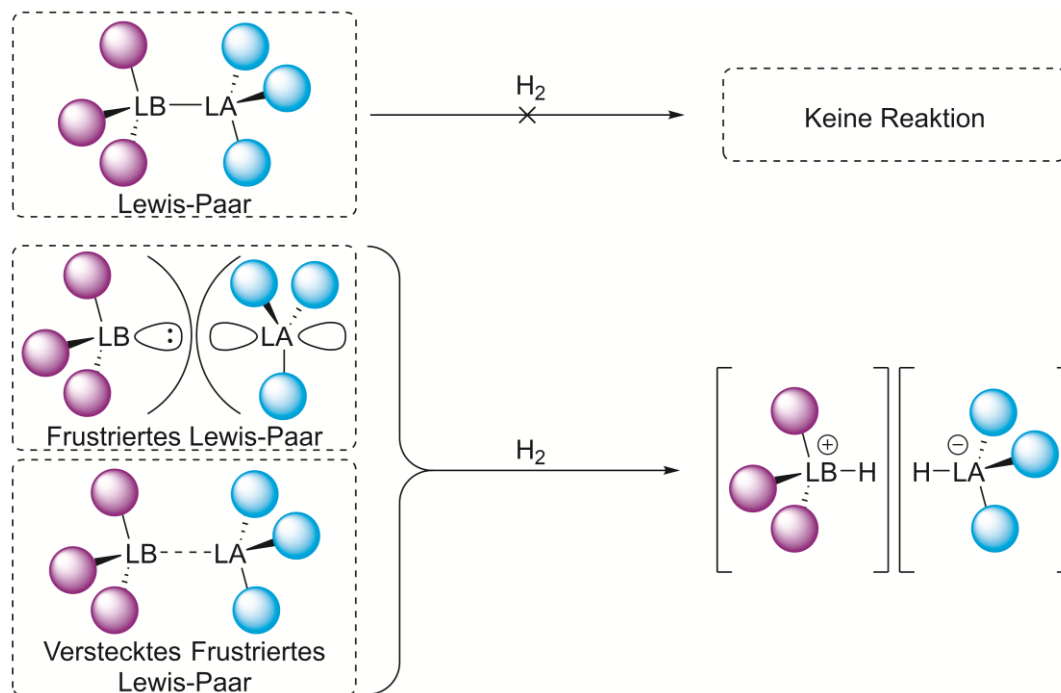
erste, 2006 publizierte Reaktion mit Diwasserstoff reversibel war (s. Schema 2).<sup>[10]</sup> Es handelt sich bei FLPs um Lewis-Säuren und -Basen, die durch ihren elektronisch komplementären Charakter wechselwirken und weiterhin Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen zeigen.



**Schema 2:** Erste reversible Aktivierung von Diwasserstoff durch ein FLP.<sup>[10]</sup>

Sie zeichnen sich beispielsweise durch ihre hohe Reaktivität gegenüber Luft-sauerstoff, Wasser, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, Alkenen, Alkinen, Aldehyden, Aziden und einigen weiteren Molekülen aus. Da in schneller zeitlicher Abfolge viele Publikationen zu diesen Reaktivitäten erschienen, seien hier einige Übersichtsartikel von *Stephan* und *Erker* zitiert, in welchen die eben aufgezählten Reaktivitäten beschrieben werden.<sup>[11–16]</sup>

Lewis-Paare, die trotz einer starken Wechselwirkung von Lewis-Säure und Lewis-Base weiterhin eine FLP-artige Reaktivität zeigen, werden als „versteckte Frustrierte Lewis-Paare“ bezeichnet. Sie zeichnen sich durch eine reversible Bindungsknüpfung zwischen Lewis-Säure und -Base aus. Dies kann durch ein verbrückendes Rückgrat oder Substituenten an Lewis-Säure und -Base mit optimaler Sterik erreicht werden.<sup>[11,17]</sup> Die Substanzklasse der FLPs beherbergt intermolekulare und intramolekulare FLPs. Auch die bereits erwähnten versteckten FLPs finden sich sowohl in intermolekularer als auch intramolekularer Form und der Übergang zu den ursprünglichen FLPs verläuft aufgrund fehlender Grenzdefinitionen fließend (s. Schema 3).



**Schema 3:** Mögliche Variationen der Interaktion von Lewis-Säure (LA) und Lewis-Base (LB) und deren Reaktivität am Beispiel von Diwasserstoff. Die Substituenten der Lewis-Base sind in pink und die Substituenten der Lewis-Säure in blau dargestellt. Grafik in Anlehnung an Stephan et al.<sup>[16]</sup>

In den vergangenen 19 Jahren seit dem ersten reversiblen H–H-Bindungsbruch durch ein FLP machte die Chemie große Fortschritte in der Aufklärung der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen und weiterer möglicher Reaktivitäten.<sup>[18–27]</sup>

Besonders hervorgehoben werden im Folgenden die Fortschritte auf dem Gebiet der intramolekularen FLPs. Intramolekulare FLPs bieten den entscheidenden Vorteil, Lewis-Säure und -Base gezielt positionieren und relativ zueinander ausrichten zu können. Hierbei sind Ausrichtungswinkel, Torsionswinkel und Atomabstand mögliche Parameter. Durch die zusätzlich variablen, elektronisch komplementären Gruppe 13- (E13) und Gruppe 15-Elemente entstehen Myriaden von Kombinationsmöglichkeiten, wie in zahlreichen Übersichtsartikeln gezeigt wurde.<sup>[11–17,28]</sup>

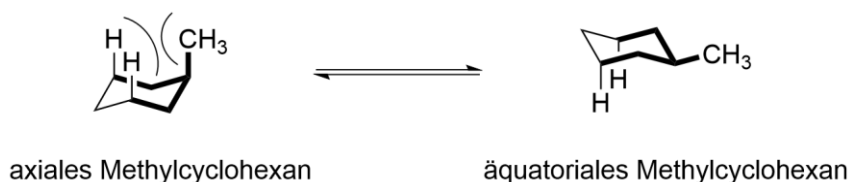
Die Untersuchung der optimalen, vorgeordneten Konformation zur Aktivierung kleiner Moleküle ergab, dass die Distanz von 3-5 Å zwischen Lewis-Säure und -Base je nach kleinem Molekül optimal ist (vgl. Schema 4: Verbindung **B** und **C** zeigen Reaktivität gegenüber Diwasserstoff,<sup>[29,30]</sup> Lachgas<sup>[29]</sup> und termi-

nalen Alkinen,<sup>[30]</sup> **A** und **D** aufgrund des zu großen (**A**) bzw. zu kleinen (**D**) Lewis-Säure-Base-Abstandes nicht).<sup>[31]</sup>

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
LA-LB-Abstand im Festkörper für <b>lila</b> = PR <sub>2</sub> und <b>blau</b> = B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5,669(2) Å (R = Mes)	4,243(3) Å (R = Mes) 4,487(3) Å (R = <sup>i</sup> Pr)	3,909 Å (R = Mes)	2,060(8) Å (R = Ph)
Abstand zwischen zwei Protonen für <b>lila</b> = <b>blau</b> = H	5,22 Å	4,55 Å	3,82 Å	2,67 Å

**Schema 4:** Darstellung verschiedener intramolekularer FLPs und deren Lewis-Säure-Base-Abstände. Grafik an *Limberg et al.* angelehnt.<sup>[29–32]</sup> LA = Lewis-Säure, LB = Lewis-Base.

Diese Atomabstände können durch mehrere verschiedene Rückgrate (s. Schema 4) oder durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Lewis-sauren und -basischen Atomen moduliert werden. Der jeweilige sterische Anspruch der Substituenten kann durch den Vergleich der freien Konformationsenergie  $\Delta G_c$  eines axial und eines äquatorial substituierten Cyclohexans eingeordnet werden (vgl. Schema 5).<sup>[33]</sup>



**Schema 5:** Darstellung der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen in Methylcyclohexan. Die schwarz markierten Bindungen heben die *gauche*- (links) bzw. *anti*-Position (rechts) der Methylgruppe zur ringständigen C2–C3-Bindung hervor. Darstellung in Anlehnung an *Carey und Sundberg*.<sup>[33]</sup>

Für sterisch anspruchsvollere Substituenten ist die freie Konformationsenergie zwischen Besetzung der axialen und Besetzung der äquatorialen Position zu meist negativ (vgl. Formel 1).<sup>[34]</sup>

**Formel 1:** Berechnung der freien Konformationsenergie der Ringinversion eines einfach-substituierten Cyclohexans.

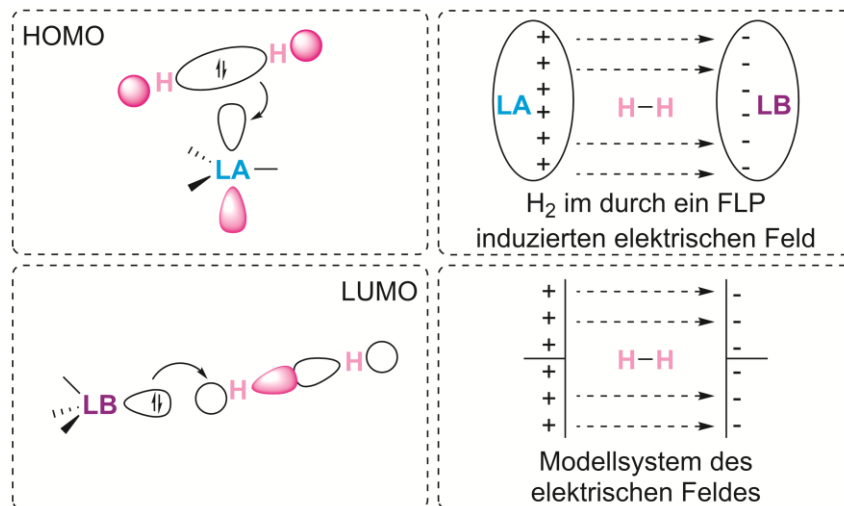
$$\Delta G_c = E_{axial} - E_{äquatorial}$$

Die in der Literatur häufig zu findenden Werte zum Vergleich des sterischen Anspruchs sind die negativen freien Konformationsenergien ( $-\Delta G_c$ ) für diese Ringinversion, welche entsprechend bei bevorzugter äquatorialer Position, vergleichbar mit größerem sterischen Raumbedarf, positiv werden. Beispielsweise besitzen *tert*-Butylgruppen einen großen  $-\Delta G_c$ -Wert von über 19,67 kJ/mol und Phenylgruppen einen eher mittleren  $-\Delta G_c$ -Wert von 12,13 kJ/mol.<sup>[33]</sup>

Neben dem sterischen Einfluss der Substituenten an Lewis-Säure und -Base nehmen auch deren elektronische Eigenschaften einen Einfluss auf die Reaktivität der FLPs. Insbesondere FLPs mit elektronenziehenden Substituenten sind für ihre hohe Reaktivität bekannt, da die elektronische Frustration zwischen Lewis-Säure und -Base durch sie verstärkt wird, was die Reaktion mit kleinen Molekülen begünstigt.<sup>[17]</sup>

## 1.1 REAKTIONSMECHANISMEN FRUSTRIERTER LEWIS-PAARE MIT KLEINEN MOLEKÜLEN

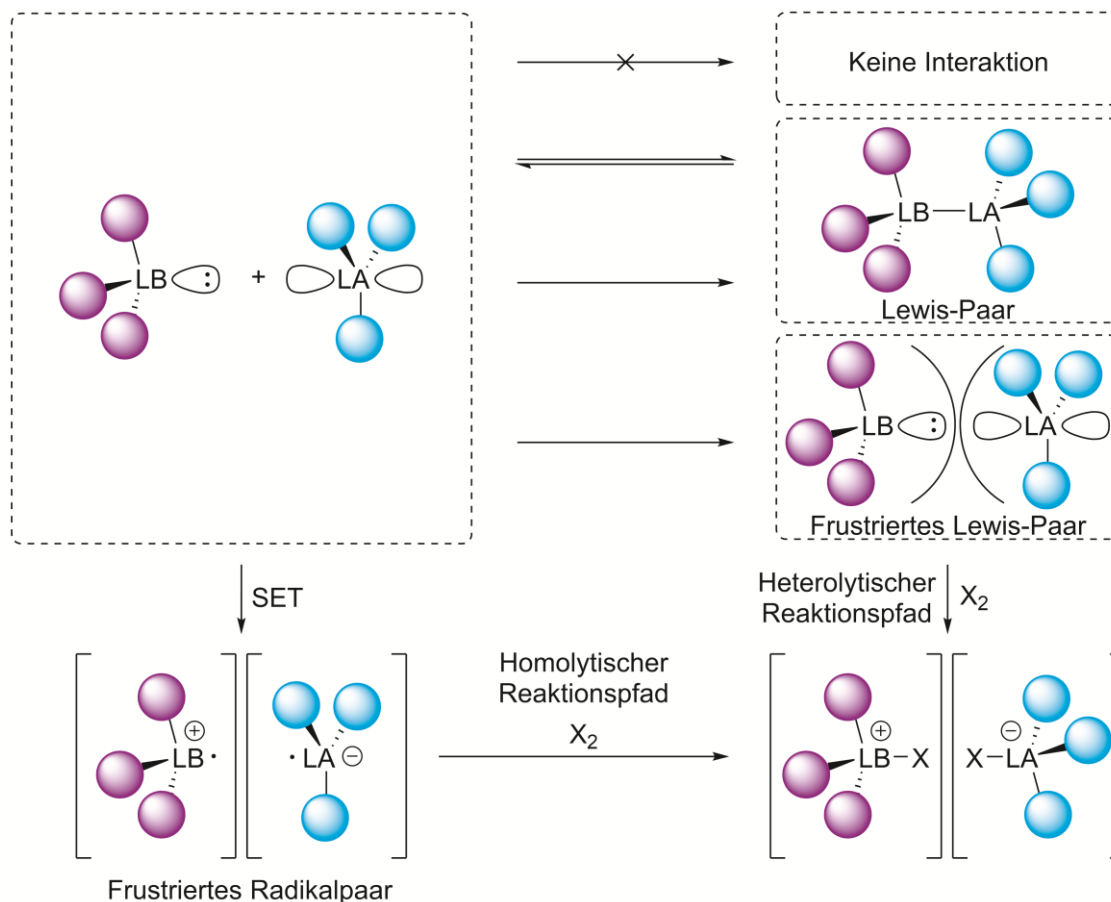
Der Reaktionsmechanismus der FLPs mit kleinen Molekülen wurde lange Zeit viel diskutiert. Es wurden Indizien für die Bildung eines Begegnungskomplexes gefunden, in welchem Lewis-Säure und -Base das zu aktivierende Substrat durch ein induziertes elektrisches Feld polarisieren, bevor in einem zweiten Schritt die Bindungsspaltung erfolgt (vgl. Schema 6). In diesem Fall geschieht die Bindungsspaltung heterolytisch und es werden Formalladungen auf den jeweils Lewis-sauren und -basischen Atomen erzeugt.<sup>[19–27]</sup>



**Schema 6:** Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen zwischen Lewis-Säure (LA), Lewis-Base (LB) und kleinem Molekül am Beispiel von Diwasserstoff, im Falle des heterolytischen Bindungsbruchs in H<sub>2</sub> über einen Begegnungskomplex. Zur Verdeutlichung sind die Orbitallappen mit unterschiedlichen Vorzeichen der Koeffizienten in verschiedenen Farben gekennzeichnet. Links dargestellt ist die Wechselwirkung der des FLPs mit dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Diwasserstoff und rechts die Wechselwirkung der des FLPs im induzierten elektrischen Feld. Grafik angelehnt an *Grimme et al.*<sup>[25]</sup>

Dieser Mechanismus beinhaltet den Übertrag von Elektronendichte des freien Elektronenpaars der Lewis-Base in ein antibindendes Orbital des kleinen Moleküls (hier das  $\sigma^*$ -Orbital des Diwasserstoffs), was dessen Bindungsordnung schwächt. Die Lewis-Säure empfängt die Elektronendichte aus dem bindenden Orbital des kleinen Moleküls (hier: aus dem  $\sigma$ -Orbital des Diwasserstoffs) in ihr unbesetztes (p-)Orbital, was die Bindungsordnung des kleinen Moleküls weiter senkt. Beides zusammen hat die Bindungsspaltung im kleinen Molekül zur Folge.

Abhängig davon, wie groß der Beitrag der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  für diese Wechselwirkungen in Summe ist, kann die Bindungsspaltung reversibel stattfinden.



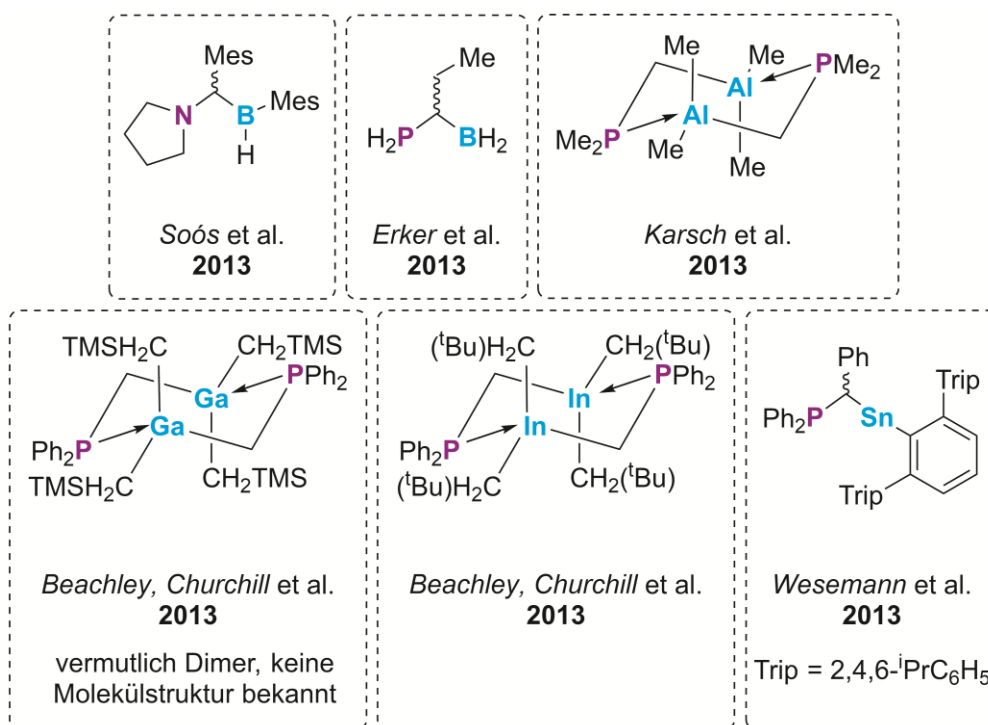
**Schema 7:** Mögliche Reaktivitäten von Lewis-Säure (LA) und Lewis-Base (LB) miteinander. Grafik an *Stephan* et al. angelehnt.<sup>[16]</sup> Die Substituenten der Lewis-Base sind in pink und die Substituenten der Lewis-Säure in blau dargestellt. SET steht für einen Einelektronentransfer (engl. *single electron transfer*).

Alternativ wurde ein radikalischer Mechanismus postuliert, welcher mit einem Einelektronentransfer (engl. *single electron transfer*, SET) aus dem freien Elektronenpaar der Lewis-Base in das leere Akzeptororbital der Lewis-Säure beginnt und anschließend eine homolytische Bindungsspaltung im kleinen Molekül initiiert (s. Schema 7, unten: Homolytischer Reaktionspfad).<sup>[16,35]</sup>

## 1.2 METHYLENVERBRÜCKTE FLPs

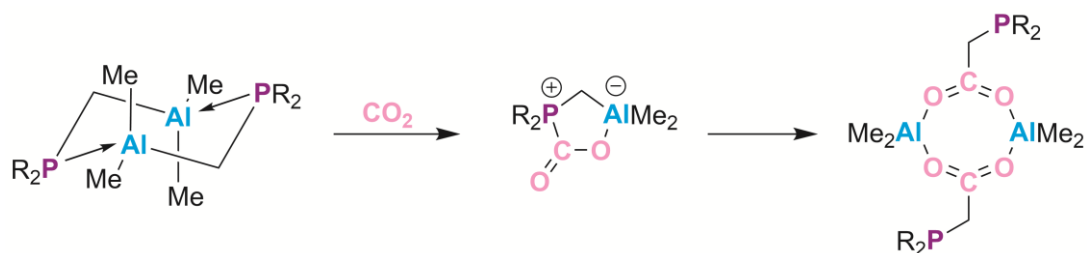
Geminale FLPs sind in der Literatur zahlreich vertreten. Sowohl Bor<sup>[36–38]</sup> als auch Aluminium,<sup>[17,37–49]</sup> Gallium<sup>[37,42,46]</sup> und Indium<sup>[42]</sup> dienen bei FLPs mit verbrückendem  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom als Lewis-Säure. Auch Zirkonium konnte bereits erfolgreich in einem analogen Molekülgerüst als Lewis-Säure eingesetzt werden.<sup>[50]</sup>

Deutlich weniger untersucht sind methylenverbrückte FLPs, welche einen  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff als verbrückende Einheit zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base aufweisen. Auch wenn ein frühes Beispiel aus dem Jahre 1985 zeigt, dass dieses Strukturmotiv bereits lang bekannt ist,<sup>[51]</sup> sind bislang nach meinem derzeitigen Kenntnisstand nur B/N-,<sup>[52]</sup> B/P-,<sup>[38,53]</sup> Al/P-,<sup>[38,43,51,54–56]</sup> Ga/P-,<sup>[57–59]</sup> In/P-<sup>[57]</sup> und Sn/P-FLPs<sup>[60–62]</sup> mit einem verbrückenden  $C(sp^3)$ -Atom publiziert.



**Schema 8:** Darstellung einer Auswahl bereits bekannter  $C(sp^3)$ -verbrückter FLPs.<sup>[51–53,57,60]</sup> Das Postulat, dass das dargestellte Ga/P-FLP dimerisiert, geschah in Anlehnung an das kristallographisch untersuchte In/P-FLP von *Beachley* und *Churchill* et al., in der Abbildung unten in der Mitte dargestellt. TMS = Trimethylsilyl.

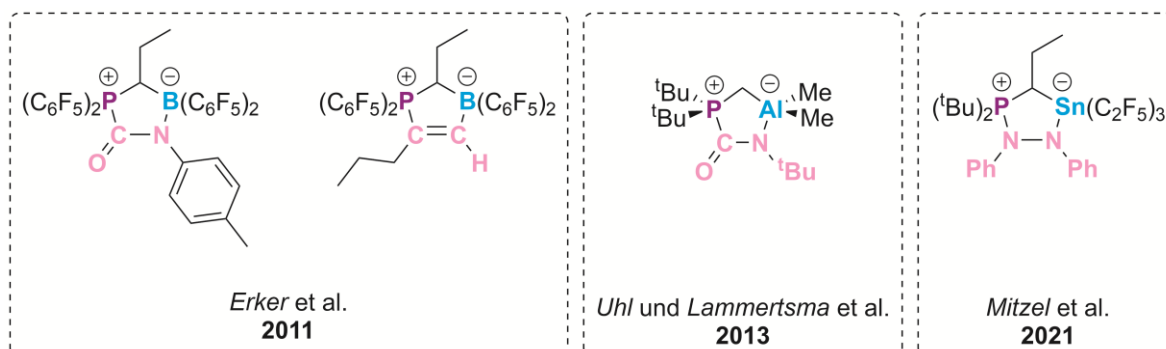
*Fontaine* et al. berichteten 2011, dass ein solches Al/P-FLP auch in der dimeren Form noch Reaktivität zeigt und somit als verstecktes FLP klassifiziert werden kann.<sup>[54]</sup>



**Schema 9:** Reaktivität eines methylenverbrückten Al/P-FLPs gegenüber  $\text{CO}_2$ . R = Methyl, Phenyl, *tert*-Butyl.<sup>[43,54]</sup>

Auch mit den sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom liegt die Verbindung im Festkörper in dimerer Form vor (die freiwerdende Dimerisierungsenergie beträgt 30,6 kJ/mol). Uhl, Lammertsma et al. beobachteten bei ihrem FLP ebenfalls Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  (s. Schema 9).<sup>[43]</sup>

Auch gegenüber Alkenen,<sup>[55]</sup> Isocyanaten<sup>[43]</sup> und Azobenzol<sup>[61]</sup> wurde Reaktivität methylenverbrückter FLPs beobachtet (s. Schema 10).



**Schema 10:** Auswahl einiger Reaktionsprodukte von kleinen Molekülen mit methylenverbrückten FLPs.<sup>[43,53,61]</sup>

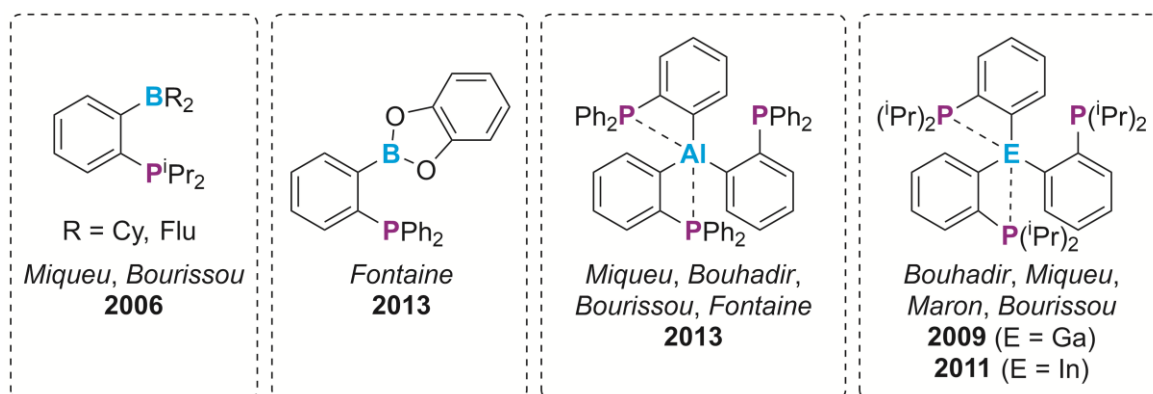
Die methylenverbrückten Ga/P-FLPs wurden bislang deutlich weniger erforscht und primär als Ligandensysteme eingesetzt, wobei ihre Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen nach unserem derzeitigen Kenntnisstand unbekannt ist.<sup>[57–59]</sup>

### 1.3 ORTHO-PHENYLENVERBRÜCKTE FLPs

Unter den ersten Beispielen der publizierten FLPs war ein *para*-phenylenverbrücktes B/P-FLP, welches 2006 von Stephan et al. veröffentlicht wurde.<sup>[10,63]</sup> Dieses FLP wurde als Katalysator in der metallfreien Hydrierung von Iminen bei 4 bar und 80 °C eingesetzt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es Benzaldehyd bei Raumtemperatur stöchiometrisch reduziert.<sup>[10,63]</sup>

Bereits vor dieser Veröffentlichung war die Synthese und Reaktivität von *ortho*-phenylenverbrückten Aminoboranen gegenüber kleinen Molekülen wie HCl und H<sub>2</sub>O von *Roesler*, *Piers* und *Parvez* untersucht worden.<sup>[64]</sup> Analog zur Reaktion von FLPs mit Diwasserstoff entstehen auch hier zwitterionische Moleküle, welche eine positive Ladung an der Lewis-Base und eine negative Ladung an der Lewis-Säure tragen.

2006 haben *Miqueu* und *Bourissou* et al. das erste *ortho*-phenylenverbrückte Al/P-FLP publiziert.<sup>[65]</sup> Seitdem wurde insbesondere die Übergangsmetallchemie der *ortho*-phenylenverbrückten FLPs von *Miqueu* et al.<sup>[65–67]</sup>, *Bouhadir* et al.,<sup>[67]</sup> *Bourissou* et al.,<sup>[65–68]</sup> *Peters* et al.<sup>[69]</sup> und *Emslie* et al.<sup>[70]</sup> untersucht. Auch Beispiele *ortho*-phenylenverbrückter Ga/P-<sup>[71]</sup> und In/P-FLPs<sup>[72]</sup> wurden bereits als ambiphile Liganden eingesetzt.



**Schema 11:** Auswahl bereits bekannter *ortho*-phenylenverbrückter E13/P-FLPs. Flu=Fluorenyl, Cy = Cyclohexyl.<sup>[65–68,73,74]</sup>

Nahezu zeitgleich reichten *Miqueu*, *Bouhadir*, *Bourissou* et al.<sup>[67]</sup> und *Fontaine* et al.<sup>[74]</sup> ihre Publikationen der Synthese für Tris(2-diphenylphosphino)phenylaluminium (TDPA) *via* Metathese aus *o*-Li-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-PPh<sub>2</sub> und Aluminiumchlorid ein. Während *Miqueu*, *Bouhadir* und *Bourissou* et al. TDPA als Ligand einsetzen,<sup>[67]</sup> nutzten *Fontaine* et al. TDPA für die katalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> bei 60 °C mit Catecholboran (HBCat) als Hydridquelle. TDPA aktiviert CO<sub>2</sub> bereits bei Raumtemperatur reversibel, wobei nach 12-stündiger Lagerung unter Stickstoffatmosphäre vollständiger Umsatz zurück zu TDPA erreicht wurde (s. Schema 12).<sup>[74]</sup>