

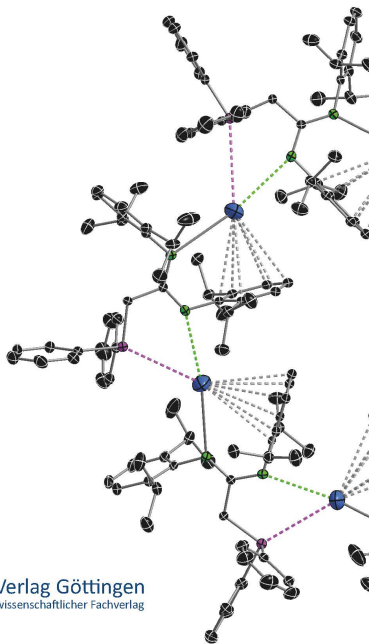


Christina Zovko (Autor)

Synthese und Charakterisierung unterschiedlicher N,P-Ligandensysteme und deren Metallkomplexe sowie die Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften

Synthese und Charakterisierung unterschiedlicher N,P-Ligandensysteme und deren Metallkomplexe sowie die Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften

Christina Zovko



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8621>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

1.1 Stickstoff-basierende Ligandensysteme

1.1.1 β -Diketiminat

In den letzten Jahrzehnten haben sich β -Diketiminat aufgrund ihrer außerordentlichen Vielfalt in Struktur und Funktion zu einem der am häufigsten eingesetzten Liganden in der Koordinationschemie entwickelt.^[1-4] β -Diketiminat stellen die deprotonierte Form der β -Diketimine dar und werden häufig als NacNac-Liganden bezeichnet, in Anlehnung an das β -Diketon Acetylaceton (acac).^[5] β -Diketone stellen üblicherweise die Ausgangsverbindungen einer β -Diketimin-Synthese dar, welche über eine Kondensationsreaktion mit einem primären Amin verläuft (Abb. 1.1.1 a).^[6-7] In der Regel wirken β -Diketiminat als zweizählige Liganden für Metallionen,^[8] wobei chelatisierende wie auch verbrückende Koordinationsmodi gängig sind (Abb. 1.1.1 c).^[9-11] Üblicherweise fungieren diese als σ -Donoren und können starke Metall-Ligand Bindungen ausbilden. Die negative Ladung kann hierbei über das gesamte NacNac-Rückgrat delokalisiert werden. Das heutzutage omnipräsente Ligandensystem wurde zum ersten Mal in den 1960er Jahren von McGeachin^[12] sowie Parks und Holm^[13] zur Darstellung von Metallkomplexen eingesetzt.

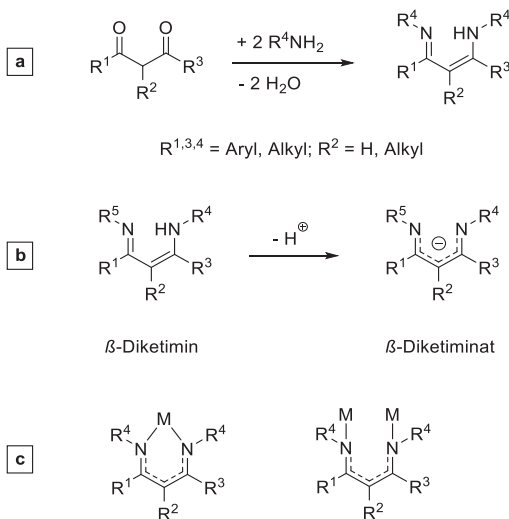


Abb. 1.1.1. (a) Darstellung eines symmetrisch funktionalisierten β -Diketamins durch die Umsetzung einer β -Diketone mit zwei Äquivalenten eines primären Amins. (b) Darstellung eines β -Diketiminats durch Deprotonierung eines β -Diketamins. (c) Gängige Koordinationsmodi eines β -Diketiminat-Liganden: chelatisierend (links) und verbrückend (rechts).

Heutzutage werden β -Diketiminat für die Darstellung und Stabilisierung von Metall- und Nichtmetallverbindungen des gesamten Periodensystems verwendet,^[12-14] von Hauptgruppenelementen^[15-18] bis hin zu Übergangsmetallen^[6, 19-20] sowie Elementen des f-Blocks.^[21-22] Das Anwendungsspektrum der β -Diketiminat-Liganden reicht hierbei unter anderem vom Aufbau redoxaktiver Systeme,^[14] über Komplexe mit spektroskopischen oder katalytischen Eigenschaften,^[18-19, 23-28] bis hin zur Aktivierung kleiner Moleküle.^[29-32]

β -Diketiminat sind vor allem aufgrund der einfachen, synthetischen Zugänglichkeit und ihres modifizierbaren Grundgerüsts, das eine Feinabstimmung der elektronischen und sterischen Umgebung ermöglicht, von großem Interesse in der Koordinationschemie.^[8, 29, 33-34] Diese Eigenschaften ermöglichen aufgabenspezifische Modifikationen, z.B. die kinetische Stabilisierung subvalenter und reaktiver Metallspezies mittels sterisch anspruchsvoller Substituenten,^[35-37] oder eine erhöhte Reaktivität der resultierenden Metallkomplexe.^[38-39] Die Verwendung von β -Diketiminat-Liganden ermöglichte hierbei z.B. die Stabilisierung der subvalenten Metallspezies Fe(I),^[32] Al(I),^[30, 40-41] Ga(I),^[41] Si(II),^[42] Ge(I),^[43] und Mg(I).^[35, 44] Ein prominentes Beispiel stellt die Synthese einer dimeren Zn(I)-Spezies von Robinson *et al.* im Jahr 2005 dar, welche durch ein sterisch anspruchsvolles NacNac-Grundgerüst stabilisiert wurde (Abb. 1.1.2).^[45] Dieser Komplex stellte nach $[\text{Cp}^*\text{Zn}]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) die erst zweite charakterisierte Verbindung mit einer intramolekularen Zn-Zn-Bindung dar und führte zu neuen Erkenntnissen in der Bindungstheorie.^[45-46]

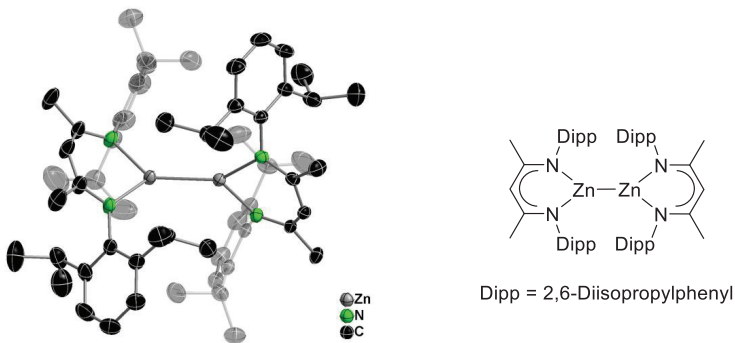
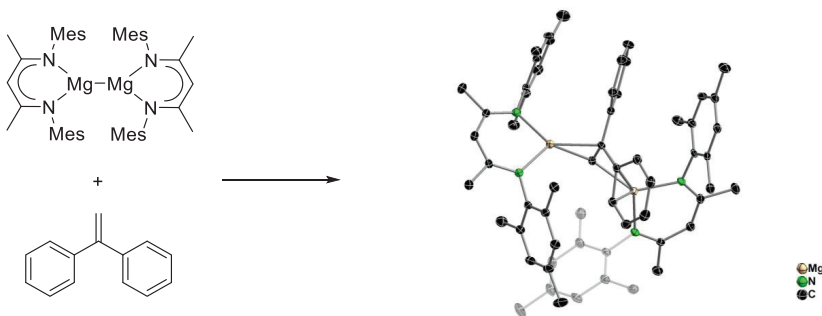


Abb. 1.1.2. Molekülstruktur eines von Robinson *et al.* im Jahr 2005 dargestellten Dizink(I)-Komplexes im Festkörper.^[45]

Im Jahr 2007 gelang Jones *et al.* die Synthese einer strukturell analogen Magnesium(I)-Verbindung $[(\text{Ar}^*\text{NacNac})\text{Mg}]_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$), welche eine homonukleare Magnesium-Magnesium-Bindung

aufweist.^[1] Der Komplex eignet sich als variabel einsetzbares Reduktionsmittel und findet breite synthetische Anwendung. Beispielsweise ermöglicht der dimere Mg(I)-Komplex die Aktivierung einer 1,1-Diphenylethylen-Einheit mittels Insertion in die Mg-Mg-Bindung (Schema 1.1.1).^[47] Diese Beispiele zeigen exemplarisch, dass sich spezifisch modifizierte β -Diketiminatate zur Stabilisierung von Komplexen mit subvalenten und niedrig-koordinierten Metallzentren eignen.



Schema 1.1.1. Aktivierung von 1,1-Diphenylethylen durch einen von Jones *et al.* dargestellten dimeren Mg(I)-Komplex.^[47]

Die Einführung zusätzlicher Heteroatom-Donorstellen in das β -Diketiminat-Gerüst ermöglicht zudem die Erweiterung zu vielfältigeren Koordinationsmotiven, u.a. durch Ausbildung einer multidentaten Koordinationstasche, welche einen höheren Grad der Metallstabilisierung begünstigen kann. Für ein β -Diketimin-System wurde bereits die Einführung zusätzlicher O-Donor- und S-Donor-Funktionalitäten an den N-ständigen Substituenten untersucht, wodurch die Ausbildung mehrzähliger ONNO- bzw. SNNS-Taschen erfolgte (Abb. 1.1.3). Die resultierenden bifunktionellen Liganden eignen sich zur Koordination von Hauptgruppen-, Übergangs- und f-Block-Elementen.^[48-51] Darüber hinaus können bifunktionelle β -Diketiminat-Liganden den Aufbau heteromultimetallischer Komplexe, durch selektive Koordination verschiedener Übergangsmetalle, begünstigen.

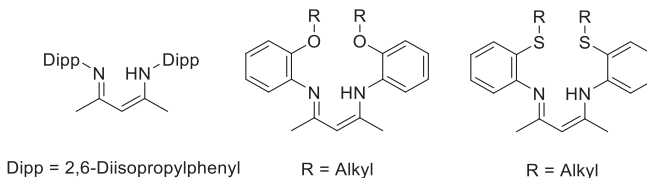
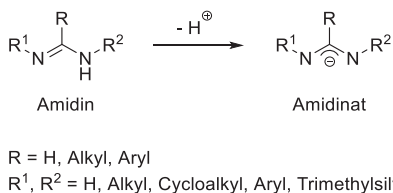


Abb. 1.1.3. Eine Reihe unterschiedlicher β -Diketimine, welche als Liganden für die Synthese von Metallkomplexen einsetzbar sind. Die Einführung zusätzlicher funktioneller Einheiten, z. B. O-Donoren^[48, 51] oder S-Donoren,^[49, 52] ermöglicht die Ausbildung spezifischer koordinativer Taschen.

1.1.2 Amidinate

Amidinate sind N-Donor-Liganden der allgemeinen Form $[RC(NR^1)_2]^-$ und stellen zusammen mit den β -Diketiminaten eines der gängigsten N-basierten Ligandensysteme in der Koordinationschemie dar.^[53-54] Amidinate bzw. die protonierten Amidine sind über verschiedene Synthesewege zugänglich und können, durch die Variation der Substituenten (R , R^1 , R^2) der heteroallysichen NCN-Einheit, hinsichtlich sterischer und elektronischer Eigenschaften angepasst werden (Schema 1.1.2). Die vielfältigen Möglichkeiten der Modifikation und Funktionalisierung ermöglicht unter anderem den Aufbau symmetrischer und unsymmetrischer Amidinate sowie die Einführung chiraler Gruppen.^[55]



Schema 1.1.2. Allgemeiner Aufbau von Amidinen bzw. der deprotonierten Amidinate.

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden Amidinate häufig als Liganden in der Koordinationschemie von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen eingesetzt.^[56-61] Zudem haben sich Amidinate als wichtige Ligandenklasse für f-Block Elemente etabliert, deren Organometallchemie lange Zeit von den ionischen Cyclopentadienyl-Liganden und Carboxylaten dominiert wurde.^[62-63] Amidinate werden oft als Stickstoffanaloga der Carboxylat-Anionen angesehen und stellen eine interessante Alternative zu diesen dar, da sie zusätzliche Funktionalisierungsmöglichkeiten der N-ständigen Reste erlauben. Analog der Carboxylate können Amidinat-Liganden über unterschiedliche Koordinationsmodi an Metallzentren binden. Im Falle der Amidinate wird hierbei in der Regel zwischen drei Koordinationsmodi unterschieden, welche in Abb. 1.1.4 dargestellt sind. In der Koordinationschemie tritt am häufigsten ein chelatisierender Bindungsmodus (I) auf. Hierbei werden, aufgrund der über die gesamte NCN-Einheit delokalisierten Ladung, zumeist äquivalente Bindungslängen zum Metallzentrum beobachtet. Sterisch anspruchsvolle Substituenten eines Amidinat-Liganden (z.B. R^1 und $R^2 = \text{Dipp, tert-Butyl}$) begünstigen zumeist einen monodentaten Bindungsmodus (II), welcher lediglich die Koordination über ein Stickstoffatom zulässt.

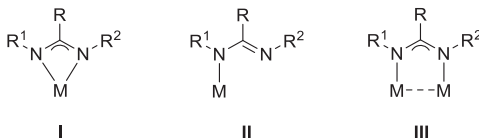


Abb. 1.1.4. Unterschiedliche Bindungsmodi von Amidinat-Liganden: chelatisierend (I); monodentat (II); verbrückend (III).

Sterische, N-gebundene Aryl-Substituenten der Amidinate können hierbei eine *syn*- oder *anti*-Konfiguration einnehmen. Die unterschiedlichen Konfigurationen haben einen großen Einfluss auf das Koordinationsverhalten des Liganden, da z.B. eine *anti*-Konfiguration einen Koordinationsmodus unterstützt, bei dem das Metallion sowohl monodentat an ein Stickstoffatom der NCN-Einheit als auch an das π -Aren-System koordinieren kann (Abb. 1.1.5).^[64] Der Bindungsmodus (II) wird jedoch im Vergleich zum Bindungsmodus (I) seltener beobachtet.

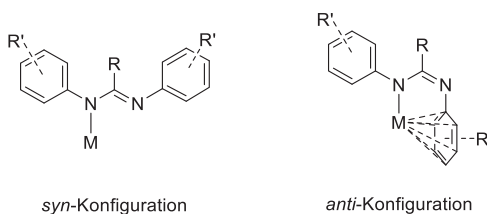
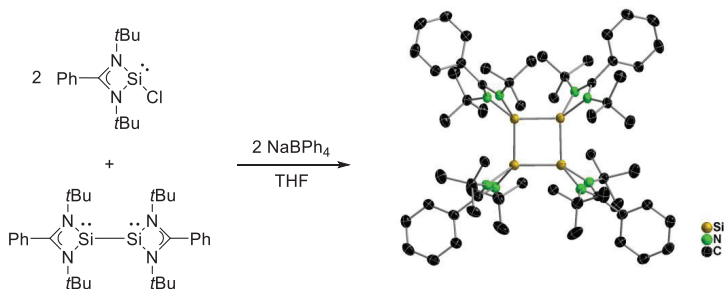


Abb. 1.1.5. N-gebundene Aryl-Substituenten eines Amidinats können eine *syn*- oder *anti*-Konfiguration einnehmen.

Der verbrückende Koordinationsmodus (III) wird häufig bei Übergangsmetallkomplexen beobachtet.^[53] Hierbei kann die verbrückende Koordination eine räumliche Nähe zweier Metallzentren begünstigen bzw. forcieren, wodurch es zu intramolekularen Metall-Metall Wechselwirkungen oder der Stabilisierung einer Metall-Metall Mehrfachbindung kommen kann.^[65] Durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Amidinats konnte zum Beispiel die Stabilisierung der ersten Dimolybdän-Fünffachbindung über einen verbrückenden Koordinationsmodus realisiert werden (siehe Schema 1.1.4).^[66]

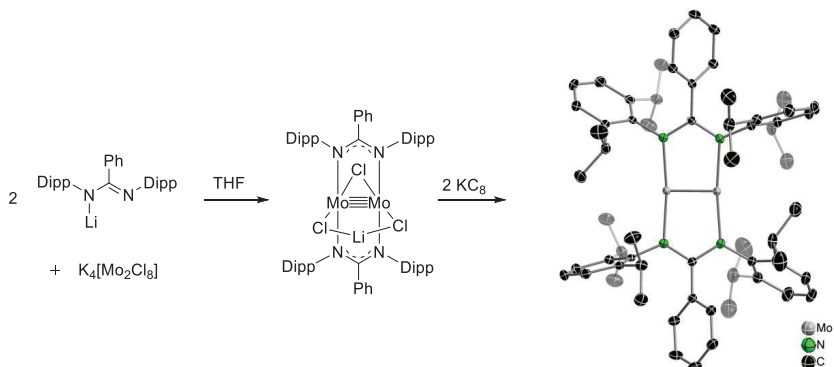
Historisch gesehen wurde die Chemie der Amidinate im Jahr 1973 von Sanger *et al.* mit der Synthese der Verbindung N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin eingeleitet und seither stetig weiterentwickelt.^[67] Die breiten Anwendungsmöglichkeiten der Amidinate wurden nicht zuletzt durch die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe und einer einfachen Synthese gefördert. Eine der gängigsten Syntheserouten zur Darstellung von Amidinen bzw. Amidinaten ist hierbei die Insertion von

Carbodiimiden in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die Synthese von Amidinat-Metallkomplexen erfolgt hingegen meist über die Deprotonierung eines entsprechenden Amidins mit einem Metall-Alkyl, oder mittels Salzmetathese eines Metallhalogenids mit einem entsprechenden Alkalimetall-Amidinat.^[53] Den Amidinaten kommt in Metallkomplexen zumeist die Rolle eines Zuschauerliganden zu Teil, welche sie z.B. in metallorganischen Katalysatorsystemen häufig einnehmen.^[58] Zudem werden insbesondere sterisch anspruchsvolle Amidinate zur kinetischen Stabilisierung reaktiver Metallspezies eingesetzt. Mit Hilfe eines *tert*-Butyl-substituierten Amidinats konnte z.B. im Jahr 2019 das erste Siliziumanalogon des aromatischen Cyclobutadien-Dikations von Roesky *et al.* dargestellt werden, bei dem die vier Siliziumzentren eine quadratisch-planare Geometrie annehmen (Schema 1.1.3).^[68]



Schema 1.1.3. Synthese des Si₄-Komplexes [(PhC(N*t*Bu)₂Si)₄](BPh₄)₂ nach Roesky *et al.*, welches ein Siliziumanalogon des aromatischen Cyclobutadien-Dikations darstellt.^[68]

Im Jahr 2009 wurden von Tsai *et al.* die ersten beiden molekularen Molybdän-Molybdän-Fünffachbindungs-Komplexe, mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Dipp-substituierter Amidinat-Liganden Li[RC(N-2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)₂] (R = H, Ph), dargestellt.^[66] Die Synthese der Mo(I)-Komplexe erfolgte durch die Umsetzung von K₄[Mo₂Cl₈] mit zwei Äquivalenten der jeweiligen Amidinate, unter Ausbildung Chloroverbrückter Dimolybdän(II)-Spezies und nachfolgender Reduktion mit KC₈ (Schema 1.1.4). Hierbei werden die beiden Mo(I)-Zentren verbrückend von zwei Amidinat-Liganden koordiniert. Die Liganden spielen bei der Stabilisierung entsprechender Metall-Metall Mehrfachbindungskomplexe eine entscheidende Rolle. Wie im Falle des Dimolybdän-Komplexes beobachtet, werden primär sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme benötigt, wodurch eine Oligomerisierung oder Clusterbilder der ungesättigten und subvalenten Dimetall-Einheiten verhindert werden soll.^[69] Aufgrund der synthetisch modifizierbaren sterischen Eigenschaften sowie einem bidentaten, verbrückenden Koordinationsmodus haben sich Amidinate als gängiges Ligandensystem zur Darstellung von Metall-Metall-Mehrfachbindungskomplexen bewährt.



Schema 1.1.4. Darstellung des Dimolybdän(I)-Komplexes $[\text{Mo}_2(\text{N}:\text{CPh}(\text{Dipp}))_2]$ (Dipp = Diisopropylphenyl) nach Tsai *et al.*, welcher eine Mo-Mo-Fünffachbindung aufweist.^[66]

Der Aufbau eines Amidinatgerüst erlaubt zudem die Einführung weiterer funktioneller Gruppen bzw. Donoren, welche die Synthese heterobimetallischer Komplexe begünstigen können. In unserer Arbeitsgruppe konnte z.B. ein im Rückgrat Acetylid-funktionalisiertes Amidinat synthetisiert werden, welches den Aufbau heterobimetallische Münzmetallkomplexe ermöglichte.^[60] Zudem wurde von der Synthese eines im Rückgrat Ferrocenyl-funktionalisierten Amidinats berichtet, welches, durch die Umsetzung mit geeigneten Rhodium- und Iridium-Verbindungen, die Synthese heterometallischer Strukturen eröffnete (Abb. 1.1.6).^[70] Bimetallische Ferrocenyl-Komplexe sind insbesondere hinsichtlich des Aufbaus eines Redox-schaltbaren Katalysators von Interesse. Diese Beispiele stellen nur einen kleinen Bereich der Anwendungsmöglichkeiten von Amidinaten dar und verdeutlichen die enorme Vielfalt, welches dem Ligandensystem in der Koordinationschemie zuteilwird.

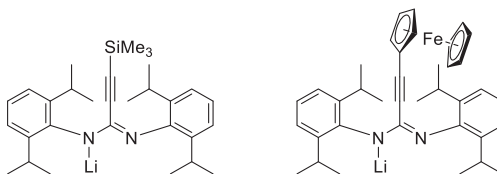
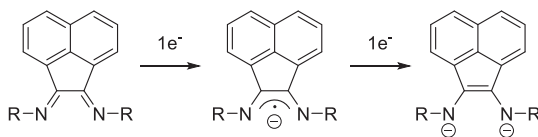


Abb. 1.1.6. Die von Dr. T. J. Feuerstein und Dr. S. Kaufmann (Arbeitsgruppe Roesky) dargestellten, funktionalisierten Li-Amidinate, welche sich zur Synthese heterometallischer Komplexe eignen (koordinierende Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet).^[60, 70]

1.1.3 BIAN

Der Bis(N-arylimino)acenaphthen-Ligand wurde Anfang der 1990er Jahre von Elsevier und van Asselt *et al.* in die Koordinationschemie eingeführt und wird seitdem als vielseitiger Ligand zur Synthese von Übergangsmetall- und Hauptgruppenverbindungen eingesetzt.^[74] Allgemein werden Verbindungen dieser Zusammensetzung als R-BIAN (R = Aryl oder Alkyl) bezeichnet und können im Prinzip als eine Fusion zwischen einer Naphthalen-Einheit und einer 1,4-Diaza-1,3-butadien-Einheit (R-DAB) betrachtet werden. Die Untersuchung der Koordinationschemie der Aryl- oder Alkyl-substituierten BIAN-Liganden, insbesondere im Hinblick auf die d-Block Metalle, wurde von Brookhart,^[72] Elsevier^[73] und Coates^[74] vorangetrieben. Aus diesen Studien gingen BIAN-Komplexe hervor, welche sich als robuste, vielseitige Katalysatoren, z.B. für die Olefin-Polymerisation, herausstellten.^[75-77] Die Arbeitsgruppe von Fedushkin berichtete im Jahr 2003, dass ein Dipp-funktionalisierter BIAN-Ligand in der Lage ist, in Gegenwart von ladungsausgleichenden Na⁺-Ionen stufenweise vierfach reduziert zu werden.^[78] Dementsprechend können BIAN-Liganden als nicht-unschuldige (*engl.* non-innocent), redoxaktive Liganden betrachtet werden. Der Chemie der R-BIAN-Liganden ist hauptsächlich von drei Schlüsselmerkmalen geprägt. Das erste Merkmal ist die Steifigkeit des Grundgerüsts sowie die Spannung der Diazabutadien-Einheit im Besonderen. Das zweite Merkmal ist die stereoelektronische Abstimmbarkeit der N-ständigen Substituenten (R). Das letzte Merkmal der R-BIAN-Liganden ist, wie bereits zuvor erwähnt, ihre Fähigkeit Elektronen aufzunehmen (Schema 1.1.5).^[79]



Schema 1.1.5. Schematische Darstellung der Reduktion eines R-BIAN-Liganden, welcher schrittweise Elektronen aufnimmt. Die resultierenden strukturellen Veränderungen des Liganden sind für die Aufnahme von zwei Elektronen abgebildet. Die Addition des ersten Elektrons führt zur Bildung eines konjugierten Anionenradikals, bei dem die Spindichte über das N-C-C-N-Fragment delokalisiert ist. Durch Addition des zweiten Elektrons entsteht ein Dianion, wobei die Elektronendichte an den beiden Stickstoffatomen lokalisiert ist.^[79]

Das Koordinationsverhalten der R-BIAN-Liganden mit den Münzmetallen Kupfer, Silber und Gold wurde in mehreren unterschiedlichen Studien untersucht. Hierbei beobachteten Braunstein *et al.* die Fähigkeit der α -Diimin-Einheit, stabile Addukte mit Gold(I)-Kationen auszubilden. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die BIAN-Au(I)-Verbindungen die katalytische Addition von Indol an 1,6-Enine ermöglichen.^[80] Gomes *et al.* konnte zudem eine Reihe von (Ar-BIAN)-Kupfer(I)-Komplexen

synthetisieren und diese als Katalysatoren in Azid-Alkin-Cycloaddition-Reaktionen untersuchen.^[81] Einen tiefergehenden Einblick in den strukturellen Aufbau von Kupfer- und Silber-Komplexen der R-BIAN-Liganden erlauben die Arbeiten von Aullon *et al.*^[82] Hierbei soll angemerkt werden, dass sich diese nicht nur zur Koordination später Übergangsmetalle, sondern auch für die frühen Übergangsmetalle sowie die s- und p-Block Elemente eignen.^[79, 83] In einer Arbeit von Fedushkin *et al.* wurde beispielsweise ein dimerer Gallium-Komplex, welcher eine homonukleare Ga-Ga-Bindung aufweist, durch die Verwendung eines Dipp-substituierten BIAN-Liganden stabilisiert (Abb. 1.1.7). Der BIAN-Ligand befindet sich hierbei in seiner dianionischen Form, wonach die Galliumatome sich jeweils in einer zweiwertigen Oxidationsstufe befinden. Zudem konnte ein isostruktureller Dizink- sowie ein heterometallischer Ga-Zn-Komplex dargestellt werden, welche Einblicke in die Bindungssituation der homo- und heteronuklearen Metall-Metall-Wechselwirkungen ermöglichen.^[84]

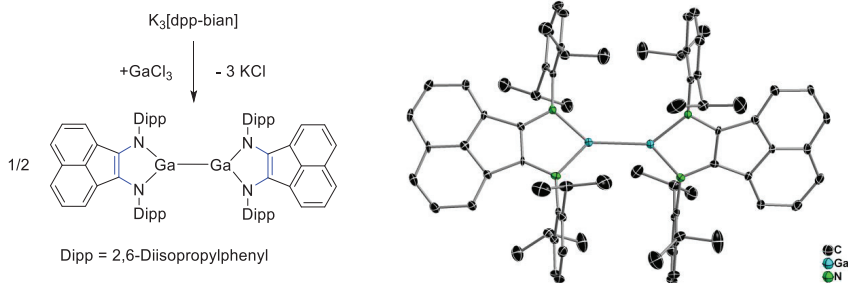


Abb. 1.1.7. Darstellung eines Digallium(II)-BIAN-Komplexes, welcher eine homonukleare Ga-Ga Bindung aufweist.^[84]

1.1.4 P,N-Liganden

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten N-Donor-Ligandensysteme β -Diketimin/at, Amidin/at sowie R-BIAN eignen sich, aufgrund der einfachen und gezielten Funktionalisierung der (stickstoffgebundenen) Substituenten, zur Einführung weiterer Hetero-Donoren wie z.B. Phosphan-Gruppen (Abb. 1.1.8). Ligandensysteme, die sowohl Stickstoff- als auch Phosphor-Donorstellen besitzen werden unter dem Begriff P,N-Ligandensysteme zusammengefasst und bilden eine Ligandenklasse, welche in den letzten Jahren auf weitreichendes Interesse in der Organometallchemie stieß.^[85-87]

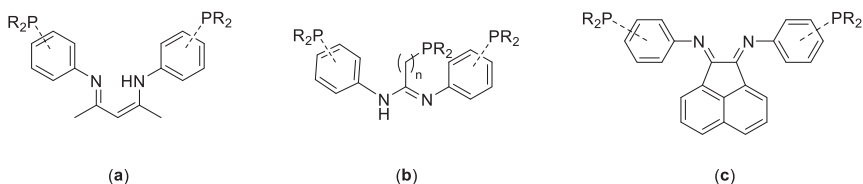


Abb. 1.1.8. Eine Reihe potentieller P,N-Donor-Ligandensysteme, welche im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden sollen: (a) β -Diketimin, (b) Amidin, (c) R-BIAN.

Die Einführung von Phosphor-Donorstellen in ein entsprechendes N-basiertes Ligandengerüst ermöglicht eine Erweiterung der Koordinationsmotive sowie die Ausbildung multidentater Koordinationstaschen. Bifunktionelle P,N-Ligandensysteme sind zudem, durch die unterschiedlichen Eigenschaften der vergleichsweise „harten“ Stickstoff- und „weichen“ Phosphan-Donor-Zentren (nach dem HSAB-Prinzip von Pearson),^[88] hinsichtlich der potenziellen Darstellung von heteromultimetallischen Komplexen von Interesse.^[89] Hierbei kann beispielsweise ein spätes Übergangsmetall als weiche Lewis-Säure gezielt an die Phosphan-Donorstellen, welche als weiche Lewis-Basen fungieren, koordinieren. Auf analoge Weise eignen sich die „harten“ Stickstoffdonoren (als harte Lewis-Basen) zur Koordination früher Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen. Im Falle eines β -Diketimin- bzw. Amidin-Liganden ist diese Selektivität insbesondere in ihrer deprotonierten Form gegeben. Dies ermöglicht unter anderem die selektive Koordination sowohl früher als auch später Übergangsmetalle innerhalb eines Komplexes, ein Forschungsgebiet, das in den letzten Jahren umfassend untersucht wurde,^[89-91] und unter dem Begriff der „Early/Late Heterobimetallic Complexes“ (ELHB) zusammengefasst wird. Der strukturelle Aufbau eines P,N-Ligandensystems, z.B. die Nähe der