

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die P-N-Ligandensysteme Bis(diphenylphosphan)amid $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ und Bis(phosphanimino)methanid $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$, im Anschluß an die vorausgegangenen Arbeiten von T. Wetzels mit dem $(\text{Ph}_2\text{PNPh})^-$ -Liganden,⁵⁰ in die Komplexchemie der Seltenerdmetalle eingeführt werden (Abbildung 7). Beide Ligandensysteme sind synthetisch leicht zugänglich und fanden bereits in der Nebengruppenchemie Anwendung. Mit diesen, in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften unterschiedlichen Ligandensystemen war zunächst eine systematische Darstellung und möglichst umfassende Charakterisierung von Seltenerdmetallkomplexen vorgesehen. In Abhängigkeit von den Substituenten am P-N-Grundgerüst und der Oxidationsstufe des Phosphoratoms wurde dabei eine Koordination des Liganden über die N-Atome, oder über das N- und das P-Atom an das Metallatom erwartet.

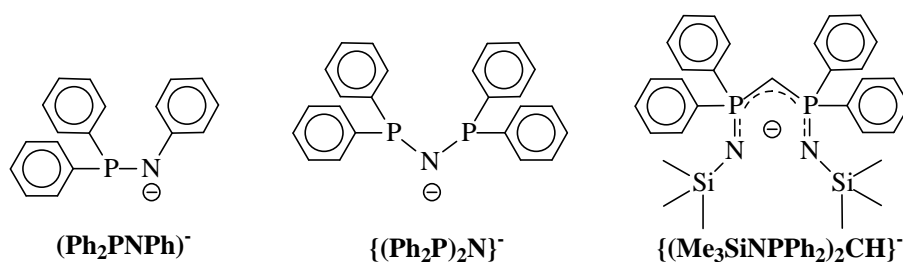


Abbildung 7a-c: Die Ligandensysteme N-(Diphenylphosphan)anilid, Bis(diphenylphosphan)amid und Bis(phosphanimino)methanid

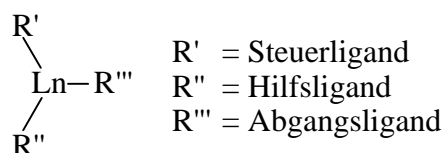
In beiden Fällen sollten zunächst geeignete Transferreagenzien in Form der Alkalimetallkomplexe von $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ bzw. $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ synthetisiert werden, die für die Darstellung der eigentlichen Komplexe durch Metathesereaktionen mit wasserfreien Seltenerdmetalltrihalogeniden verwendet werden können.

In Anlehnung an den in der Einleitung vorgestellten schematischen Aufbau eines alternativen, potentiellen Polymerisationskatalysators auf Seltenerdmetallbasis (Schema 16), waren zunächst Synthesen von einfachsubstituierten Seltenerdmetallkomplexen mit dem sterisch anspruchsvollen $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ in der Position des Steuerliganden vorgesehen. Anschließend sollten durch systematische Derivatisierungen geeignete Hilfs- und Abgangsliganden für die Darstellung des beschriebenen Zielmoleküls gefunden und

über weitere Metathesereaktionen schrittweise in die bestehenden Ausgangsverbindungen eingebracht werden.

Bei dem kleineren $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden stellte sich primär die Frage, wie oft er aufgrund seines sterischen Anspruchs an ein Seltenerdmetallzentrum koordiniert werden kann. Im Hinblick auf spätere katalytische Anwendungen sollten nach Möglichkeit die homoleptischen dreifachsubstituierten Komplexe dargestellt werden. Daneben war die Synthese von ein- und zweifachsubstituierten Verbindungen vorgesehen, mit welchen analog zum $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden Derivatisierungen mit unterschiedlichen Coliganden durchgeführt werden sollten, um dadurch zusätzliche Erkenntnisse über die sterischen und koordinativen Eigenschaften von $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ zu erhalten.

Im Anschluß an die eigentlichen Komplexsynthesen waren Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der jeweiligen Zielverbindungen geplant, wobei der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit aber hauptsächlich auf der Synthese und Charakterisierung der entsprechenden Komplexverbindungen lag. Für die katalytischen Untersuchungen wurden Kooperationen mit spezialisierten Arbeitsgruppen aus dem Bereich der Polymerchemie angestrebt.



Schema 16: Seltenerdmetallkomplexe mit alternativen Ligandensystemen.