

Abschlussbericht

Anschubprojekt: „P-Redox“

| | |
|-------------------------|---|
| Zuwendungsempfänger: | Dr. Christian Hering-Junghans |
| Kooperationspartner: | Dr. Robert Francke |
| Vorhabensbezeichnung: | P-Redox |
| Laufzeit des Vorhabens: | 3 Monate, 01.04.-30.06.2019 |
| Autoren: | Dr. Christian Hering-Junghans, Jan Erik-Siewert |

Inhaltsverzeichnis

| Kapitel | Seite |
|---|-------|
| 1 Zusammenfassung und Schlussfolgerung | |
| 2 Einleitung und Ziele des Projektes | |
| 3 Material und Methoden | |
| 4 Ergebnisse | |
| 5 Diskussion | |
| 6 weitere Leistungen und Ziele aus dem Projekt* | |
| 7 Literaturverzeichnis | |
| Danksagung | |
| Anhang | |

1. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen dieses Projektes sollte ein elektrochemischer Messstand aufgebaut und die Methodik in Arbeitskreis Hering-Junghans etabliert werden. Mit Hilfe eines solchen Messstandes können elektrochemische Analysen, wie Cyclovoltammetrie und *Differential Pulse* Polarografie durchgeführt werden, welche es erlauben Informationen über die Redoxchemie chemischer Verbindungen zu erhalten.

Ein elektrochemischer Messstand setzt sich aus einem Potentiostaten, einer Messzelle mit Elektroden und einem Steuerrechner zusammen. Diese Gerätschaften wurden mit Hilfe eines „Sachkostenzuschusses“ des FCI beschafft und sollten nun im Rahmen dieses Projektes von Herrn Jan-Erik Siewert installiert und für Routinemessungen vorbereitet werden. Um ein effizientes Setup zu gewährleisten, kollaborierte Herr Siewert mit M.Sc. Ahrend Roesel aus der Nachwuchsgruppe von Dr. Robert Francke an der Universität Rostock. Die Francke-Gruppe beschäftigt sich ausschließlich mit elektrochemischen Fragestellungen und stellte einen perfekten Ansprechpartner für die Realisierung dieses Projektes dar.

Das Anschubprojekt konnte Herr Siewert erfolgreich abschließen und unser Arbeitskreis ist nun in der Lage elektrochemische Messungen unter Schutzgas routinemäßig durchzuführen. In einer ersten Anwendung gelang es Herrn Siewert zu zeigen, dass Triphosphirane irreversibel reduziert werden, was einen wichtigen Beitrag zu einer Veröffentlichung in *Chemical Science* darstellte. Darüber hinaus konnten CV-Messungen für Edgar Zander aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Axel Schulz durchgeführt werden, welche potentiell auch in einer Publikation resultieren werden.

2. Einleitung und Ziele des Projektes

Redox-aktive Liganden werden nicht mehr nur als spektroskopische Kuriositäten betrachtet. Vielmehr haben sie sich zu vielseitigen und nützlichen Werkzeugen entwickelt, um die Reaktivität von Metallkomplexen zu erweitern. Insbesondere Phosphor kann leicht zwischen den Oxidationsstufen III und V wechseln. In unserem Arbeitskreis beschäftigen wir uns mit der Synthese von neuartigen Phosphaalken-Liganden,^[1] welche als redox-aktive Liganden betrachtet werden können. Mit Hilfe dieser Liganden, welche eine P=C-Doppelbindung enthalten,^[2] planen wir die Synthese von Metallkomplexen für die Funktionalisierung von atmosphärischem Stickstoff mit Kohlenstoff-Bausteinen.^[3] Diese zwei- und dreizähligen Phosphaalkenliganden zeichnen sich durch energetisch tief liegende unbesetzte Molekülorbitale aus und sollen so helfen reduzierte Metallspezies – welche für die Stickstofffixierung benötigt werden – zu stabilisieren.^[4] Folglich müssen elektrochemische Messungen zu deren Reduzierbarkeit (die Fähigkeit Elektronen aufzunehmen/abzugeben) durchgeführt werden.

Im Rahmen dieses Anschubprojektes sollte die Cyclovoltammetrie (CV) als analytische Methodik in unserer Arbeitsgruppe etabliert werden. Im Rahmen eines Sachkostenzuschusses des FCI konnte der Antragsteller kürzlich einen Potentiostaten, eine dazugehörige Messzelle und Steuerrechner einwerben. Herr Siewert sollte nun den elektrochemischen Messstand aufbauen und erste CV-Messungen an Phosphaalken-Liganden und deren Vorstufen, u.a. Triphosphiranen durchführen. Die Zusammenarbeit mit Dr. Robert Francke, einem Experten auf dem Gebiet der Elektrochemie, ermöglichte eine schnelle Realisierung dieser Ziele und eine weitere Vernetzung am Wissenschaftsstandort Rostock konnte so aktiv vorangetrieben werden.

3. Material und Methoden

Im Folgenden wird der Aufbau eines elektrochemischen Messstandes für die CV grob skizziert (Abbildung 1).

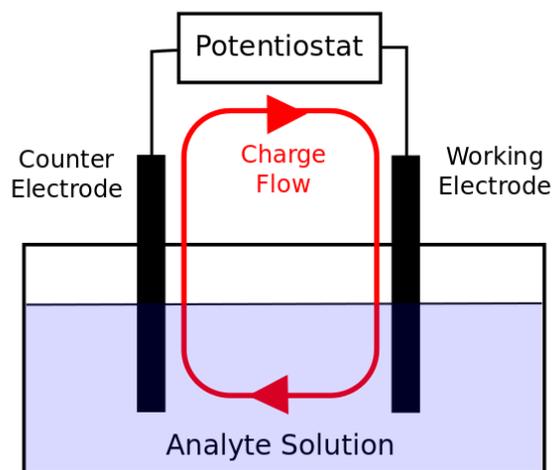


Abbildung 1. Schematischer Aufbau einer Messzelle für die Cyclovoltammetrie.

In der Cyclovoltammetrie wird ein Stromkreis aufgebaut, der eine Lösung des Moleküls (Analyt) enthält, welches untersucht werden soll. An einer der Elektroden wird die Spannung verändert und es wird beobachtet welche Spannung notwendig ist um Elektronen zwischen der Elektrode und dem Analyten zu transferieren (was in einem Stromfluss resultiert). Um diesen Stromkreis zu realisieren müssen zwei Elektroden in eine Lösung des Analyten eintauchen, welche mit einem Potentiostaten verbunden sind. Der Potentiostat kontrolliert die Spannung (das Potential) an jeder der Elektroden. Mit Hilfe der Voltammetrie können so Rückschlüsse auf die Thermodynamik und Kinetik der Elektronenüberträge in einem Analyten gezogen werden.

Für den Aufbau des Messstandes wurde ein Potentiostat der Firma Methrohm © (Methrom Autolab PGSTAT204) verwendet. Als Messzelle wurde eine Standard-Drei-Elektrodenzelle

verwendet (Abbildung 2). Dabei wurde eine *Glassy Carbon* Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und ein Silberdraht als Referenzelektrode verwendet. Messungen wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt, dazu wurde der Argonstrom zunächst mit dem entsprechenden Lösemittel gesättigt. Hierzu wurde eine Glasapparatur angefertigt in welcher das Argon durch eine Glasfritte in das entsprechende Lösemittel eingeleitet wird und so eine Sättigung mit dem Solvenz erreicht. Dies ist notwendig um das Verdampfen des Lösemittels während der Messung zu verhindern. Zum Einleiten des gesättigten Argonstroms in die Messzelle wurde eine Glasapparatur mit 2-Wege-Hahn angefertigt, die sowohl den direkten Gaseintrag in die Lösung, sowie das Überleiten während der Messung ermöglicht. Messungen wurden entweder in Tetrahydrofuran (THF) oder Acetonitril (MeCN) bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Leitsalz wurde $[N^+Bu_4][PF_6^-]$ in einer Konzentration von $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet. Die formalen Redoxpotentiale wurden gegen $[FeCp_2]/[FeCp_2]^+$ referenziert.

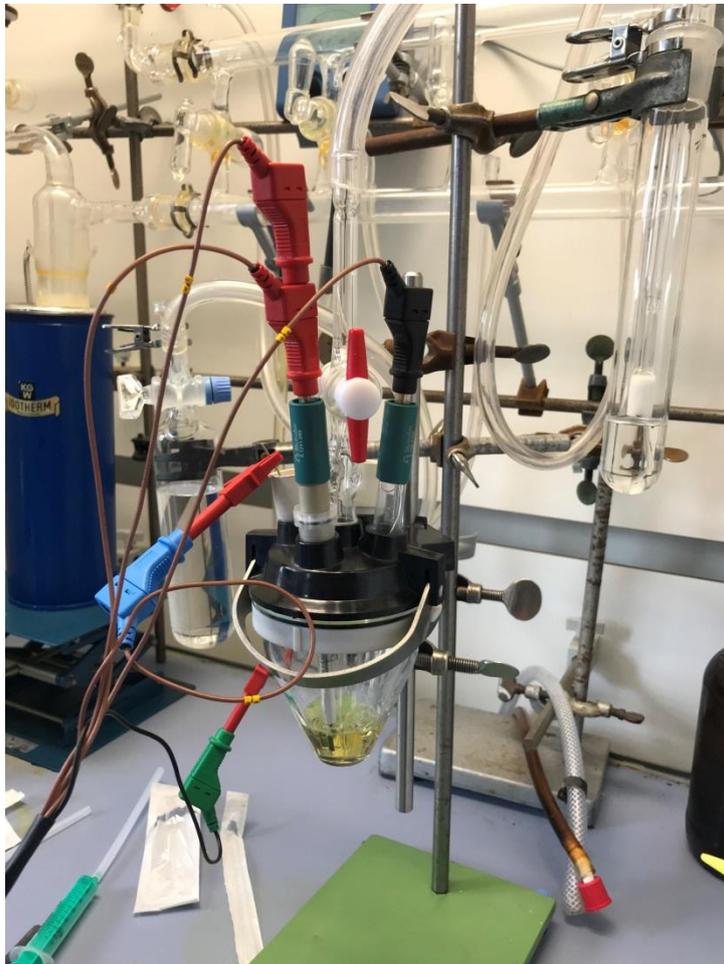


Abbildung 2. Experimenteller Aufbau der elektrochemischen Messzelle.

4. Ergebnisse

Im Rahmen des Anschubprojektes P-Redox wurde erfolgreich ein elektrochemischer Messstand aufgebaut und Herr Siewert konnte erste Routinemessungen durchführen. Wir haben kürzlich zeigen können das Aryl-substituierte Triphosphirane P_3Ar_3 (Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Mes; 2,6-ⁱPr₂C₆H₃, Dipp; 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂, Tipp) mit Hilfe des Titanocen-Äquivalents $Cp_2Ti(C_2(SiMe_3)_2)$ selektiv fragmentiert werden. Auf diesem Wege gelang erstmalig die Synthese von Titanocen-Diphosphen-Komplexen des Typs $Cp_2Ti(P_2Ar_2)$ und DFT-Rechnungen zeigten, dass die Reduktion der Triphosphirane mit einer irreversiblen Fragmentierung verbunden sein sollte. In diesem Zusammenhang war es wichtig zu zeigen, dass die Reduktion von P_3Ar_3 auch elektrochemisch irreversibel verläuft. Herr Siewert konnte zeigen, dass P_3Ar_3 in THF bei Potentialen unterhalb von -3 V (vs. $FeCp_2/FeCp_2^+$) irreversibel reduziert werden. Diese Befunde belegen die Ergebnisse der unterstützenden DFT-Rechnungen.

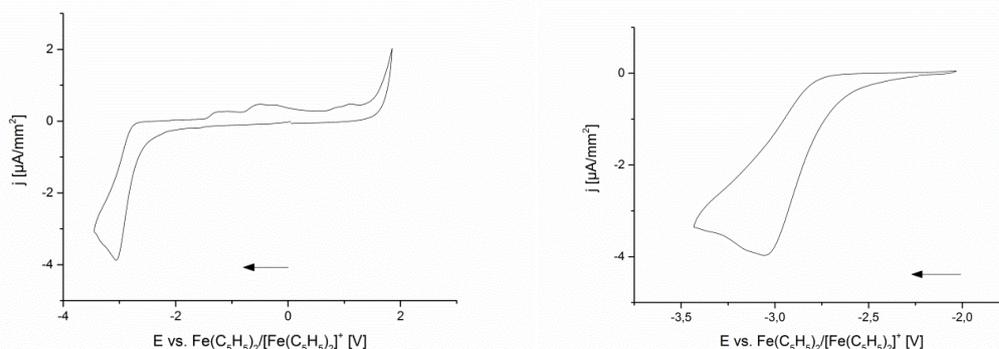


Abbildung 3. Cyclovoltammogramme der Reduktion von P_3Dipp_3 in THF, 0.1M $[NnBu_4]PF_6$, aufgenommen bei 23 °C und einer Scan-Rate von $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Darüber hinaus wurden CV-Studien an 1,3-Diphospha-2-aza-Cyclopentenderivaten durchgeführt (Verbindung A, Abbildung 4). Es wurde experimentell beobachtet, dass diese Systeme in einer zwei-Elektronen-Reduktion zu neuartigen Biradikalen reduziert werden können. Die Ergebnisse der CV-Studien, zeigen dass die Reduktionsprozesse reversibel für die zweite Reduktion und irreversibel für die erste Reduktion verlaufen (Abbildung 4).

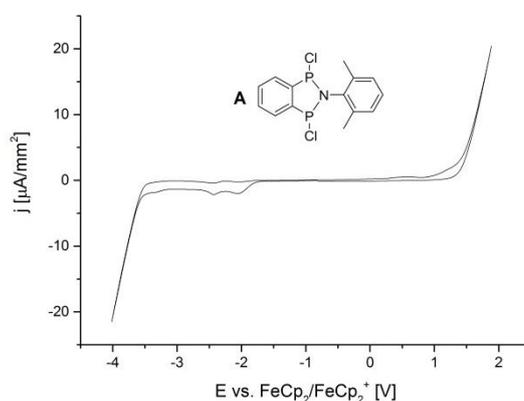


Abbildung 4. Cyclovoltammogramm der Reduktion von *cyclo*-C₆H₄-1,2-P₂-N(2,6-Me₂C₆H₃) in THF, 0.1M $[NnBu_4]PF_6$, aufgenommen bei 23 °C und einer Scan-Rate von $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

5. Diskussion

CV-Studien an Triphosphiranen belegen eine irreversible Reduktion bei stark negativen Potentialen. Diese Beobachtung zeigt, dass die Reduktion von P_3Ar_3 mit $Cp_2Ti(C_2(SiMe_3)_2)$ irreversibel verläuft und eine zwei-Elektronen-Reduktion zu einer Fragmentierung des Phosphordreirings führt. Diese Ergebnisse rundeten die Ergebnisse des Triphosphiran-Projektes ab und wurden im Rahmen einer *Major-Revision* in eine Publikation in *Chemical Science* eingearbeitet. So konnten wichtige Fragen die im Rahmen des *Peer-Review* Verfahrens auftraten beantwortet werden und das Manuskript ist mittlerweile publiziert.

Die Studie an Verbindung **A** (Abbildung 4) gab wichtige Aufschlüsse über den Mechanismus der Reduktion solcher Systeme. Die Ergebnisse decken sich mit den experimentellen Befunden, die Edgar Zander aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Axel Schulz im Rahmen seiner Masterarbeit erzielen konnte. Die CV-Studien zeigen, dass es möglich sein sollte Verbindung **A** mit dem Einsatz von selektiven Chloratomabstraktionsreagenzien in die entsprechende Radikal-Spezies zu überführen,^[5] wobei nur eines der beiden Chloratome abstrahiert wird.

6. weitere Leistungen und Ziele aus dem Projekt

Herr Siewert leistete im Rahmen des Projektes P-Redox einen essentiellen Beitrag zur Publikation eines *Edge* Artikels in *Chemical Science*. In dieser Publikation werden selektive Syntheserouten zu P_3Ar_3 -Systemen präsentiert und die ungewöhnliche Reaktivität gegenüber Titanocenen vorgestellt. Des Weiteren werden die Reaktivitäten von Alkyl- und Aryl-substituierten Triphosphiranen verglichen und kann gezeigt werden, dass die Alkyl-substituierten Systeme P_3R_3 ($R = tBu, Adamantyl$) unter Insertion in eine der P-P-Bindungen mit $Cp_2Ti(C_2(SiMe_3)_2)$ reagieren, wohingegen P_3Ar_3 zur Bildung von Diphosphenkomplexen führt. Die Studien wurden durch EPR-Experimente und DFT-Rechnungen unterstützt.

A. Schumann, F. Reiß, J.-E. Siewert, H. Jiao, J. Rabeah, I. Krummenacher, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans,*

A selective route to aryl-triphosphiranes and their titanocene-induced fragmentation.
Chem. Sci. **2019**, <https://doi.org/10.1039/C9SC02322D>.

Die Ergebnisse der CV-Studien für Edgar Zander werden in seiner Masterarbeit veröffentlicht und ein Manuskript zur Publikation in einem wissenschaftlichen Magazin ist in Vorbereitung.

7. Literaturverzeichnis

- [1] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 627.
- [2] Y. Ishida, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16990.
- [3] a) M. Bouwkamp, S. C. Bart, E. J. Hawrelak, R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2005**, 3406; b) Y. Nakajima, Y. Nakao, S. Sakaki, Y. Tamada, T. Ono, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 29, 132; c) Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11791.
- [4] a) K. W. Magnuson, S. M. Oshiro, J. R. Gurr, W. Y. Yoshida, M. Gembicky, A. L. Rheingold, R. P. Hughes, M. F. Cain, *Organometallics* **2016**, 35, 855; b) P. M. Miura-Akagi, M. L. Nakashige, C. K. Maile, S. M. Oshiro, J. R. Gurr, W. Y. Yoshida, A. T. Royappa, C. E. Krause, A. L. Rheingold, R. P. Hughes, M. F. Cain, *Organometallics* **2016**, 35, 2224; c) S. C. Serin, F. S. Pick, G. R. Dake, D. P. Gates, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 6670; d) T. Matsumoto, T. Sasamori, H. Miyake, N. Tokitoh, *Organometallics* **2014**, 33, 1341.
- [5] A. Schulz, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12827.

Danksagung

Wir danken Dr. Robert Francke und Arend Rösel für die tiefgründige Einführung in den Aufbau eines elektrochemischen Messstandes. Frau Dr. Anette Surkus danken wir für die tatkräftige Unterstützung bei Problemen mit dem Elektroden-Setup und für die Bereitstellung einer Silberdraht-Referenzelektrode.