

die in Morphologie, Elastizitätsmodul und Reißdehnung den natürlichen Sicherungsfäden von *Araneus diadematus* entsprach. Allein ihre Reißfestigkeit war noch schlechter, jedoch mit der von regenerierter Spinnseide durchaus vergleichbar (Tabelle 2).<sup>[12]</sup> Wenn man berücksichtigt, dass die Molmasse

Tabelle 2. Vergleich ausgewählter Eigenschaften natürlicher, regenerierter und synthetischer Spinnseide.

	Elastizitätsmodul [GPa]	Reißfestigkeit [GPa]	Reißdehnung [%]
Fangfäden von <i>N. clavipes</i> <sup>[1]</sup>	22	1.3	12
Fangfäden von <i>A. diadematus</i> <sup>[1]</sup>	10	1.1	27
Regenerierte Seide von <i>N. clavipes</i> <sup>[12]</sup>	8	0.32	
Synthetisches ADF-3 <sup>[2, 15]</sup>	13	0.26	43

des verwendeten Proteins unter der des natürlichen lag und nur ein einziger Proteinbestandteil des Sicherungsfaden der Spinne für die Herstellung verwendet wurde, sind diese Ergebnisse sehr vielversprechend. Es ist zu erwarten, dass durch Optimierung des Verfahrens, möglicherweise auch durch gezielte Veränderung der Primärstruktur des Spinnseidenproteins,<sup>[13]</sup> Fasern zugänglich sein werden, welche der natürlichen Spinnseide noch ähnlicher sind. Nexia Biotechnologies vermarktet diese Fasern unter dem Handelsnamen BioSteel. Sie plant für eine Herstellung größerer Mengen die Verwendung transgener Ziegen, die das Protein in ihrer Milch exprimieren.<sup>[14]</sup> Anwendungen für Spinnseide werden dort gesehen, wo hohe mechanische Belastbarkeit verbunden mit biologischer Abbaubarkeit bei daraus hergestellten Fasern

oder Folien vorteilhaft sind, z. B. in der Medizin. Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse ist eine Produktion von Hochleistungspolymeren auf Basis von Spinnseide inzwischen eine realistische Perspektive.

- [1] J. M. Gosline, P. A. Guerette, C. S. Ortlepp, K. N. Savage, *J. Exp. Biol.* **1999**, *202*, 3295–3303.
- [2] A. Lazaris, S. Arcidiacono, Y. Huang, J.-F. Zhou, F. Duguay, N. Chretien, E. A. Welsh, J. W. Soares, C. N. Karatzas, *Science* **2002**, *295*, 472–476.
- [3] S. Schulz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 324–327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 314–327.
- [4] R. V. Lewis, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 392–398.
- [5] P. A. Guerette, D. G. Ginzinger, B. H. F. Weber, J. M. Gosline, *Science* **1996**, *272*, 112–115.
- [6] J. P. O'Brien, *Trends Polym. Sci.* **1993**, *1*, 228–232.
- [7] S. R. Fahnestock, S. L. Irwin, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1997**, *47*, 23–32.
- [8] S. R. Fahnestock, L. A. Bedzyk, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1997**, *47*, 33–39.
- [9] J. Scheller, K.-H. Gührs, F. Grosse, U. Conrad, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 573–577.
- [10] C. Jackson, J. P. O'Brien, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5975–5977.
- [11] F. Vollrath, D. P. Knight, *Nature* **2001**, *410*, 541–548.
- [12] A. Seidel, O. Liivak, S. Calve, J. Adaska, G. Ji, Z. Yang, D. Grubb, D. B. Zax, L. W. Jelinski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 775–780.
- [13] J. P. O'Brien, S. R. Fahnestock, Y. Termonia, K. H. Gardner, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1185–1195.
- [14] P. Cohen, *New. Sci.* **1998**, *160*(2155), 11. Siehe auch: <http://www.nexiabiotech.com>.
- [15] Die in Lit. [2] verwendete Einheit gpd (grams per denier) für Elastizitätsmodul und Reißfestigkeit wurde gemäß  $(\text{gpd} \cdot \delta)/11.33$  in GPa umgerechnet, wobei für die Dichte  $\delta$  ein Wert von  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen wurde (H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 2, 5. Aufl., Hüthig&Wepf, Basel, **1992**, S. 522).

## Das Decaphosphatitanocen-Dianion – ein neues Kapitel in der Chemie nackter Polyphosphorliganden

Helmut Sitzmann\*

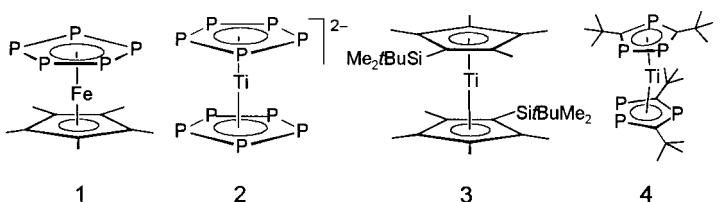
Bevor selbst Forscher mit besonderem Weitblick an Sandwichkomplexe dachten, hatte sich aus Eisen und Cyclopentadien bereits Ferrocen gebildet, war abgefüllt worden<sup>[1]</sup> und harrte seiner Entdeckung. Als  $[(C_5Me_5)_2TiCl_3]$  vor vierzig Jahren aus den Produkten einer  $TiCl_4$ -katalysierten Olefinisomerisierung destilliert wurde,<sup>[2]</sup> zeigte sich die Affinität von Übergangsmetallen zu diesem Prototyp unter den Pentaalkylcyclopentadienylliganden und schürte den Boom der Cyclopentadienyl-Komplexchemie.

Das Interesse an der übergangsmetallvermittelten Bildung von Komplexen mit fünfgliedrigen Ringliganden erfasste die

Metalle der 15. Gruppe des Periodensystems Ende der achtziger Jahre, als Scherer et al. den zweikernigen Eisenkomplex  $[(C_5Me_5)_2Fe(CO)_2]_2$  mit weißem Phosphor umsetzen.<sup>[3]</sup> Die Synthese des Pentamethylpentaphosphaferroccens **1** stimulierte das neu entstandene Gebiet der  $P_n$ -Komplexe und erweckte die Idee, ein Decaphosphatitanocen herzustellen.<sup>[4]</sup>

Es gibt keine Möglichkeit, die Aggregation von Decaphosphatitanocenen durch sterische Abschirmung zu verhindern, dafür gelingt die Stabilisierung durch Ausnutzung der elektrostatischen Abstoßung. Nach einem kürzlich von Ellis und Urněžius et al.<sup>[5]</sup> beschriebenen Verfahren ergibt die Reaktion von Bis(naphthalin)titan-Dianion mit 2.5 Äquivalenten weißem Phosphor bei tiefen Temperaturen das Decaphosphatitanocen-Dianion  $[(\eta^5-P_5)_2Ti]^{2-}$  **2** als  $2[Na([18]Krone-6)]^+$ -Salz in hoher Ausbeute.<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. Dr. H. Sitzmann  
Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)  
Fax: (+49) 631-205-4676  
E-mail: sitzmann@chemie.uni-kl.de



Bei den bislang bekannten Metallocen-Dianionen, die durch elektrochemische Reduktion erzeugt werden, handelt es sich um sehr labile Verbindungen.<sup>[6]</sup> Lösungen von **2** sind dagegen selbst unter Sauerstoff stabil, reagieren nicht mit Kohlenmonoxid, Xylylisocyanid oder Trimethylphosphit und werden von wasserhaltigem Pyridin nur langsam angegriffen. Kristalline Proben der  $(\text{PPh}_4^+)_2$ - und  $(\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3^+)_2$ -Salze von **2** können an der Luft gehandhabt werden und schmelzen bei 213–215 bzw. 319–323 °C unter Zersetzung. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Salzen von **2** wird weitgehend unabhängig von der Natur des Kations ein Singulett bei  $\delta = 60$  bis 63 ppm beobachtet.

Die Stabilität von **2** wird zum Teil auf die sterischen Eigenschaften des *cyclo*- $\text{P}_5$ -Liganden zurückgeführt. Die Ebene dieses großen Rings muss nahe an das Metall heranrücken, um typische Ti-P-Abstände von 256 pm zuzulassen. Der Abstand von 360 pm zwischen den beiden  $\text{P}_5$ -Ringen im ekliptischen Molekül **2** ist deshalb viel kleiner als der Abstand von 402 pm zwischen den Ringebenen im zentrosymmetrischen  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_4\{\text{SiMe}_2\text{tBu}\})_2]$  **3**<sup>[7]</sup> und sorgt für eine sterische Abschirmung des Ti-Zentrums.

Noch wichtiger für die Stabilität und für den diamagnetischen Grundzustand von **2** sind die elektronischen Eigenschaften des *cyclo*- $\text{P}_5$ -Liganden. Wie Dichtefunktionalrechnungen belegen, ist der  $\eta^5$ - $\text{P}_5$ -Ligand ein schwächerer Donor, aber ein viel stärkerer Acceptor als der Cyclopentadienylligand.<sup>[5]</sup> Auch Hexaphospatitanocen  $[\text{Ti}(\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$  **4** wurde als diamagnetisch beschrieben.<sup>[8]</sup> Die geringe p,π-Überlappung zwischen den Phosphoratomen führt zu einer kleinen Aufspaltung zwischen den π-Orbitalen des  $\text{P}_5$ -Liganden. Die unbesetzten π\*-Orbitale des  $\text{P}_5$ -Rings liegen deshalb energetisch tiefer als die leeren π\*-Orbitale des Cyclopentadienylliganden und können besser mit dem 3d-HOMO des Titans überlappen. Daraus ergibt sich für **2** eine starke Metall-Ring-Rückbindung (δ-Bindung). Diese Elektronendelokalisierung erleichtert die Spinpaarung zum diamagnetischen Grundzustand.<sup>[8]</sup> Das Titanocene **3** weist dagegen zwei ungepaarte Elektronen auf.<sup>[7]</sup> Ähnliche sterische und elektronische Argumente wurden herangezogen, um die Stabilität und den Singulett-Grundzustand „offener“ Titanocene wie  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5\{\text{SiMe}_3\})_2]$  **5** zu erklären.<sup>[9]</sup>

Bei der Umsetzung von **2** mit Kaliumpentamethylcyclopentadienid oder 1,4,7-Triazacyclonan in Pyridin bilden sich, angezeigt durch ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 468$  ppm, freie  $\text{P}_5^-$ -Ionen. Wenn es gelänge, diese Reaktivität von **2** in einen glatt verlaufenden Prozess weiterzuentwickeln, stünde nicht nur eine Quelle für den  $\text{P}_5^-$ -Liganden sondern auch für Titankomplexe mit einem  $\text{P}_5$ -Ring zur Verfügung. Einige noch offene Fragen betreffen das Redoxverhalten von **2** und die Durchführbarkeit von Aufstockungsreaktionen, in denen **2**, analog zu anionischen Sandwichkomplexen mit Bor-Heterocyclen,<sup>[10]</sup> als Nucleophil eingesetzt wird.

Die selektive Bildung von  $\text{P}_5$ -Ringen aus  $\text{P}_4$  und die erstaunliche Stabilität von **2** lassen darauf schließen, dass das Decaphospatitanocen-Dianion eine energetische Senke in einer komplexen Reaktionsmischung ist. Dies kann mit den Ligandeneigenschaften von *cyclo*- $\text{P}_5$  zusammenhängen und beschränkt sich möglicherweise nicht auf den Titancomplex. Hochinteressant wird deshalb die Suche nach Decaphosphatametallocen-Mono- und insbesondere -Dianionen anderer Metalle, vorzugsweise der Gruppen 4–7 und möglichst unter Einbeziehung der 4d- und 5d-Reihe.

- [1] Pauson erwähnt (P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 3–6), dass Miller Ferrocen bereits etwa drei Jahre vor Erscheinen seiner gemeinsamen Veröffentlichung mit Tebboth und Tremaine (1952) in Händen hielt. Noch früher hatte jedoch eine Forschergruppe bei Union Carbide Ferrocen als gelbe Klumpen aus den verstopften Eisenrohren einer Crack-Anlage zur Herstellung von Cyclopentadien gesammelt.
- [2] H. Röhl, E. Lange, T. Göbl, G. Roth, *Angew. Chem.* **1962**, 62, 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 117.
- [3] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59. Pentaarsaferrrocene wurden auf ähnliche Weise erhalten: O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, C21–C24.
- [4] M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 280–281.
- [5] E. Urnēžius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832–834.
- [6] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukharenko, V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3528–3531.
- [7] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10264–10265.
- [8] F. G. N. Cloke, J. C. Green, J. R. Hanks, J. F. Nixon, J. L. Suter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3534–3536.
- [9] a) R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1255–1291; b) R. D. Ernst, *Comm. Inorg. Chem.* **1999**, 21, 285, zit. Lit.
- [10] M. Stefan, P. Müller, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2058–2067.