

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Dr. habil Christian Hering-Junghans and Prof. Dr. Eszter Baráth

Ihr Name: Ayu Afiqah Nasrullah

(e-mail: ayu.nasrullah@catalysis.de)

The Chemistry of Cyanophosphide and Phosphafluorene: Insights of Structure and Reactivity

Deutsche Zusammenfassung

Die Phosphorchemie hat eine bedeutende Wiederbelebung erfahren, besonders in der Katalyse und Synthesemethodik, was ihre wachsenden Nutzungsmöglichkeiten in der modernen chemischen Forschung unterstreicht. In dieser Dissertation wurde die Chemie niedervalenter Phosphorverbindungen erforscht mit einem Fokus auf Cyanophosphiden ($[\text{RPCN}]^-$) und Phosphorheterocyclen, wobei sterisch anspruchsvolle Terphenyl-Substituenten neuartige Reaktivität ermöglichen. Das $[\text{DippTerPCN}]^-$ ($\text{DippTer} = 2,6\text{-Dipp-C}_6\text{H}_3$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) -Anion wurde als robuste Synthesepattform etabliert und zeigt nach Oxidation mit O_2 eine beispiellose P–CN/P–NC-Koordinationsisomerie, wobei die Cyanid-Form thermodynamisch bevorzugt wird – ein Beleg für das dynamische elektronische Verhalten von P(V)-Addukten. Basierend darauf dient $[\text{DippTerPCN}]^-$ als Cyanophosphid-Transferreagenz: Reaktionen mit GeCl_2 ergaben ein einzigartiges Chlorgermolen-Dimer mit $\text{Ge}\cdots\text{NC}$ -Wechselwirkungen oder ein Diphosphanylgermolen, während $\text{PCl}_3/\text{AsCl}_3$ über eine Dehydrohalogenierung Diphosphan-/Arsaphosphan-Spezies lieferten. Diese Resultate erweitern die Cyanophosphid-Chemie auf neue P–E-Gerüste ($\text{E} = \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$). Zusätzlich wurde FLP-Reaktivität (Frustrated Lewis Pair) an einem DippTer -abgeleiteten Phosphafluoren demonstriert. Koordination dieses Phosphafluorens an AuCl , BH_3 oder S führte zu quaternären Derivaten, während die Kombination mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und terminalen Arylacetylenen regio- und stereoselektiv zwitterionische Alkenylphosphonium-Borate ergab – eine seltene Transformation für Phosphorheterocyclen. Minimale Substituenteneffekte an den Arylacetylenen deuten auf einen verallgemeinerbaren Aktivierungsmechanismus hin, der durch das Phosphafluoren-Boran-System bestimmt wird. Zusammenfassend erschließen sterisch modulierte Phosphorzentren neuartige Reaktivitäten: Cyanophosphide zeigen strukturelle Dynamik (Isomerie) und Transferfähigkeiten, während Dibenzophosphol-Analoga FLP-vermittelte Alkinaktivierung ermöglichen. Diese Arbeit erweitert die Hauptgruppenchemie reaktiver Intermediate (Phosphinidene, Germylene) und funktioneller Materialien und etabliert neue synthetische Paradigmen für phosphorbasierte Systeme.

Englisch Zusammenfassung

Phosphorus chemistry has undergone a significant revival, particularly within catalysis and synthetic methodology, reflecting its expanding utility in modern chemical research. This thesis explores low-valent phosphorus chemistry, focusing on cyanophosphides ($[\text{RPCN}]^-$) and phosphorus heterocycles, using sterically demanding terphenyl substituents to enable novel reactivity. The $[\text{DippTerPCN}]^-$ ($\text{DippTer} = 2,6\text{-Dipp-C}_6\text{H}_3$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) anion was established as a robust platform, exhibiting unprecedented P–CN/P–NC coordination isomerism upon O_2 oxidation, with the cyanide form thermodynamically favored — highlighting dynamic electronic behavior in P(V) adducts. Building on this foundation, the second section of the thesis demonstrates that $[\text{DippTerPCN}]^-$ served as a cyanophosphide transfer reagent. The reactions with GeCl_2 yielded a unique chlorogermylene dimer with $\text{Ge}\cdots\text{NC}$ interactions or a diphosphanylgermylene,, while $\text{PCl}_3/\text{AsCl}_3$ afforded diphosphane/arsaphosphane species via dehydrohalogenation. These results expand cyanophosphide chemistry into new P–E (E = Ge, P, As) frameworks. In addition, frustrated Lewis pair (FLP) reactivity was demonstrated using a DippTer -derived phosphafluorene. Coordination to AuCl , BH_3 , or S gave quaternized derivatives, while the combination with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and terminal arylacetylenes enabled regio- and stereoselective formation of zwitterionic alkenyl phosphonium borates—a rare transformation for phosphorus heterocycles. Minimal substituent effects on arylacetylenes suggest a generalizable activation mode governed by the phosphafluorene–borane system. Collectively, sterically tailored phosphorus centers unlock novel reactivity: cyanophosphides exhibit structural dynamism (isomerism) and transfer capabilities, while dibenzophosphole analogs facilitate FLP-mediated alkyne activation. This work advances main-group chemistry in reactive intermediates (phosphinidenes, germynes) and functional materials, establishing new synthetic paradigms for phosphorus-based systems.