

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Chemie

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Axel Schulz

M. Sc. Leon Ohms

(e-mail: leon.ohms@uni-rostock.de)

„Synthese und Untersuchung von Metall- und Nicht-Metall-Addukten von Pacman-Phosphanen“

Deutsche Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger makrozyklischer Phosphan-Liganden, den sogenannten Pacman-Phosphanen, und deren Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren. Diese Liganden entstehen durch die Einführung zweier Phosphor(III)-Einheiten in einen Calix[4]pyrrol-Imin-Makrozyklus. Das erste Pacman-Phosphan trägt Chloridsubstituenten, wobei einer in die Pacman-Tasche gerichtet ist. Bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten wie Phenyl oder Diisopropylamin sind beide Substituenten aus der Tasche gerichtet, was die Koordination von Lewis-Säuren ermöglicht. Unter der Beteiligung der Phosphoratome, sowie der iminischen Stickstoffatome können Pacman-Phosphate verschiedene Koordinationsumgebungen bereitstellen. Mit Münzmetallen entstehen lineare, tetraedrische und „wippenartige“ Komplexe. Palladium bildet quadratisch plane Komplexe, inklusive eines chiralen bimetallicen Pacman-Komplexes und mit Eisen(II) werden oktaedrische Komplexe gebildet. Wobei die Substituenten die Struktur und elektronische Eigenschaften beeinflussen. Reaktionen mit sterisch anspruchsvollen Boranen führen zu Lewis-Addukten, bei denen die Borane außerhalb der Pacman-Tasche an die iminischen Stickstoffatome gebunden sind. Die Reaktion mit GaCl_3 führt zu einer Aktivierung einer P-N-Bindung und zur Ausbildung eines Phosphor(III)-Atoms in einer ungewöhnlichen trigonal-planaren Bindungsumgebung. Insgesamt stellen sich Pacman-Phosphate als hoch flexible Liganden heraus, die vielfältige Koordinationsumgebungen stabilisieren können.

Englische Zusammenfassung:

This work describes the synthesis of novel macrocyclic phosphane ligands, the so-called Pacman phosphanes, and their reactivity towards Lewis acids. These ligands are formed by the introduction of two phosphorus(III) units into a calix[4]pyrrole Schiff base ligand. The first Pacman phosphane carries chloride substituents, one of which is directed into the Pacman cavity. For more sterically demanding substituents such as phenyl or diisopropylamine, both substituents are directed out of the cavity, allowing the coordination of Lewis acids. With the participation of the phosphorus atoms, as well as the iminic nitrogen atoms, Pacman phosphanes can provide different coordination environments. Linear, tetrahedral and “seesaw” complexes are formed with coinage metals. Palladium forms square planar complexes, including a chiral bimetallic Pacman complex, and octahedral complexes are formed with iron(II). Whereby the substituents influence the structure and electronic properties. Reactions with sterically demanding boranes lead to Lewis adducts in which the boranes are bound to the iminic nitrogen atoms outside the Pacman pocket. Reaction with GaCl_3 leads to activation of a P-N bond and the formation of a phosphorus(III) atom in an unusual trigonal-planar bonding environment. Overall, Pacman phosphanes turn out to be highly flexible ligands that can stabilize diverse coordination environments.