

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

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

M. Sc. Pascal Schmidt

(e-mail: pascal.schmidt@uni-rostock.de)

Synthese reaktiver Hauptgruppen-Pacman-Komplexe

Deutsche Zusammenfassung

Das Konzept der Pacman-Komplexe mit Elementen der 5. Hauptgruppe konnte von Phosphor auf die schwereren Pnicogene ausgeweitet und die Reaktivität der erhaltenen Komplexe verglichen werden. Aufgrund von Zerfallsprozessen während der Aufarbeitung von Pac(AsI)_2 und Pac(SbCl)_2 konnten diese Verbindungen nicht direkt, sondern ausschließlich als sauerstoffverbrückte Derivate nachgewiesen werden. Die isolierten sauerstoffverbrückten Derivate verdeutlichen die hohe strukturelle Flexibilität des Pacman-Gerüsts sowie die Möglichkeit, die Pnicogen-Zentren miteinander zu verbinden. Alle erhaltenen Pacman-Pnicogen-Komplexe, sowie ein während der Reaktion des Pacman-Liganden mit Antimontrichlorid gebildetes „Intermediat“, konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Weiterführende Untersuchungen der Pacman-Phosphan-Komplexe zeigten, dass eine Funktionalisierung der zentralen Phosphoratome sowohl durch Azidierung als auch durch Ammonolyse möglich ist. Da die erhaltenen Pacman-Phosphan-Komplexe nicht kristallisiert oder derivatisiert werden konnten, erfolgte die Strukturaufklärung primär über andere analytische Methoden, insbesondere der NMR- und Massenspektroskopie. Neben der Funktionalisierung der Phosphoratome wurde auch die Bildung von Lewis-Addukten von Phosphoratomen und Hauptgruppen-Lewis-Säuren untersucht. Es zeigte sich, dass sowohl mit sterisch anspruchsvollen Boranen als auch mit GaCl_3 Lewis-Addukte gebildet werden. Diese binden jedoch außerhalb der Pacman-Tasche an die iminischen Stickstoffatome und nicht wie gewünscht an die Phosphoratome. Darüber hinaus führte die Reaktion mit GaCl_3 zur Ausbildung eines GaN_2C_2 -Heterocyclus sowie zur Bildung einer für Pacman-Phosphan-Komplexe untypischen P-N_{im} -Bindung.

Englisch Zusammenfassung

The concept of Group 15 element Pacman complexes was extended from phosphorus to heavier pnicogens, and the reactivity of the resulting complexes was compared. Due to decomposition processes during the isolation of Pac(AsI)_2 and Pac(SbCl)_2 , these compounds could not be isolated directly but were identified exclusively as oxygen-bridged derivatives. The isolation of these oxygen-bridged species underscores the high structural flexibility of the Pacman scaffold and demonstrates the possibility of linking pnicogen centers. All synthesized Pacman-pnicogen complexes, as well as a so-called “intermediate” formed during the reaction of the Pacman ligand with antimony trichloride, were successfully isolated and fully characterized. Subsequent investigations of Pacman-phosphane complexes revealed that functionalization of the central phosphorus atoms is feasible via both azidation and ammonolysis. The resulting Pacman-phosphane complexes could not be obtained in crystalline form or derivatized into new species, structural investigations relied primarily on alternative analytical methods, particularly NMR and mass spectroscopy. Beyond the functionalization of the phosphorus atoms, the formation of Lewis adducts between the phosphorus centers and main-group Lewis acids was investigated. It was found that both boranes as well as GaCl_3 formed Lewis adducts. Coordination occurs outside the Pacman pocket at the imine nitrogen atoms rather than as intended at the phosphorus centers. Additionally, the reaction with GaCl_3 resulted in the formation of a GaN_2C_2 heterocycle and a P-N_{im} bond, which is atypical for Pacman-phosphane complexes.