

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Anorganische Chemie

Betreuer: Prof. Dr. Axel Schulz

M.Sc. Henrik Beer

(e-mail: henrik.beer@uni-rostock.de oder henrik.m93@web.de)

Pniktogenchemie Aktivierung kleiner Moleküle

In der vorliegenden Dissertation werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reaktion von Biradikalen der Form $[P(\mu NR)]_2$ mit kleinen Molekülen präsentiert. Unter anderem wurden Moleküle, wie para-Wasserstoff, BRØNSTED-Säuren und aromatische Thioketone, aktiviert und deren Additionsprodukte isoliert und vollständig charakterisiert. Des Weiteren wurde durch die Insertion von Isonitrilen (CN-R) in die 4-gliedrige cyclischen Biradikale, 5-gliedrige Ringsysteme erhalten. Diese wiesen Eigenschaften eines molekularen Schalters auf, welche mittels NMR-Spektroskopie in Lösung und zum Teil auch durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse im Festkörper untersucht werden konnten. Durch Reaktion von $[P(\mu N\text{Ter})]_2$ mit Thiophosgen konnte ein formales „CS“-Fragment durch Insertion in das viergliedrige N₂P₂-Ringsystem abgefangen werden. Aus der resultierenden Verbindung konnte ein hochlabiles, fünfgliedriges Biradikal generiert werden, welches durch Folgereaktion mit kleinen Molekülen abgefangen wurde.

In this thesis the results on the reaction of biradicals ($[P(\mu NR)]_2$) with small molecules are presented. Among others, small molecules such as para-hydrogen, Brønsted acids or aromatic thioketones were activated and their addition products were isolated and characterised completely. Furthermore, 5-membered ring systems were obtained by inserting isonitriles (CN-R) into the 4-membered cyclic biradicals $[P(\mu NR)]_2$. The insertion products showed properties of a molecular switch that could be observed by NMR spectroscopy in solution and partly also by single crystal X-ray structure analysis in the solid state. By reacting $[P(\mu N\text{Ter})]_2$ with thiophosgene, a formal "CS" fragment could be captured by insertion into the four-membered N₂P₂ ring system. From the resulting compound, a highly labile, five-membered biradical could be generated, which was captured by subsequent reaction with small molecules.