

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Katalyse mit phosphorhaltigen Materialien

Betreuer: Dr. Christian Hering-Junghans

M. Sc. Jan-Erik Siewert

(e-mail: jan-erik.siewert@catalysis.de)

PEt₃-katalysierte reduktive Kupplung von Dihalogenphosphanen und die Chemie von NHC-stabilisierten Phosphinidenen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein katalytisches Reduktionsprotokoll für die Synthese von P–P-Bindungen ausgehend von Dihalogenphosphanen und Trialkylphosphanen entwickelt. Es wurde ein Diorganodibromodiphosphan (TipPBr)₂ isoliert und beide Diastereomere strukturell charakterisiert. Mit Hilfe von DipPBr₂ wurde der Zugang zu dem Diphosphen (DipP)₂ ermöglicht, was bemerkenswert ist, da normalerweise eine größere kinetische Stabilisierung zur Isolation von Diphosphenen erforderlich ist. Wir zeigen, dass beide Spezies nur über das PEt₃-katalysierte Protokoll zugänglich sind. Weiterhin wurde die reduktive Kupplung auf Diorganohalogenphosphane ausgeweitet und die Folgechemie des Diphosphens genauer untersucht. In einem zweiten Themenkomplex wurden neuartige Chelatliganden ausgehend von NHC-stabilisierten Phosphinidenen hergestellt. Zur Synthese wurde ein inverser Ansatz verwendet, bei dem leicht verfügbare Bis(NHC)s mit Cyclo-Oligophosphanen als Phosphiniden-Transferreagenz eingesetzt werden. So wurde ein skalierbarer, modularer Ansatz für Bis(NHCP)s entwickelt. Wir konnten die modulare Synthese, ausgehend von Cyclo-Oligophosphanen, auf unterschiedliche mono- und bidentate NHCs ausweiten. In diesem Zusammenhang werden chelatisierende Bis(NHCP)-Liganden mit Phenyl- oder Alkylbrücke beschrieben.

In this work, a catalytic reduction protocol was developed for the synthesis of P–P bonds starting from dihalophosphanes and trialkylphosphanes. A diorganodibromodiphosphane (TipPBr)₂ was isolated and both diastereomers were structurally characterized. DipPBr₂ was used to access the diphosphene (DipP)₂, which is remarkable since greater kinetic stabilization is normally required to isolate diphosphenes. We show that both species are accessible only via the PEt₃-catalyzed protocol. Furthermore, reductive coupling was extended to diorganohalophosphanes and the subsequent chemistry of the diphosphene was investigated in more detail. In a second set of topics, novel chelating ligands were prepared starting from NHC-stabilized phosphinidenes (NHCPs). An inverse approach using readily available bis(NHC)s with cyclo-oligophosphanes as phosphinidene transfer reagent was used for synthesis. Thus, a scalable modular approach for bis(NHCP)s was developed. We were able to extend the modular synthesis, starting from cyclo-oligophosphanes, to different mono- and bidentate NHCs. In this context, chelating bis(NHCP) ligands with phenyl or alkyl bridges are described.