

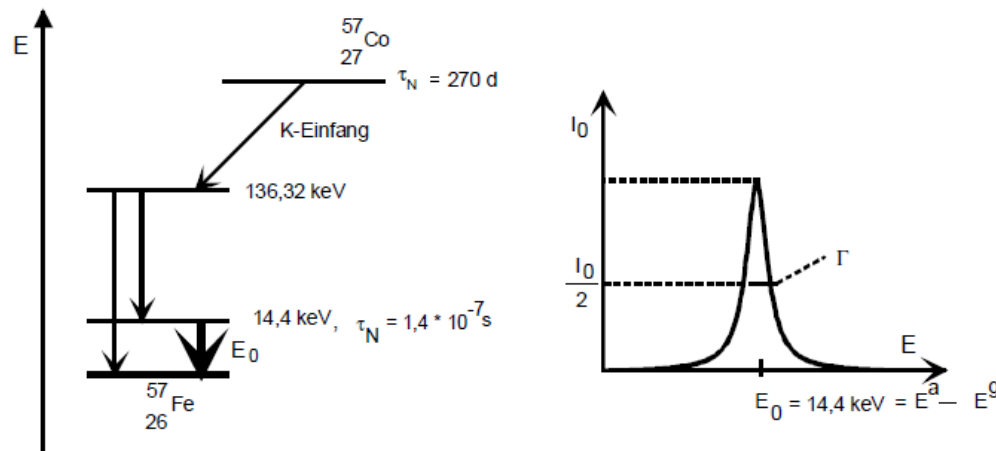
Gruppe 15 – N, P, As, Sb, Bi

<https://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/lehre/vorlesungen-bachelor/anorganische-chemie-iv-ch17/>

Leibniz

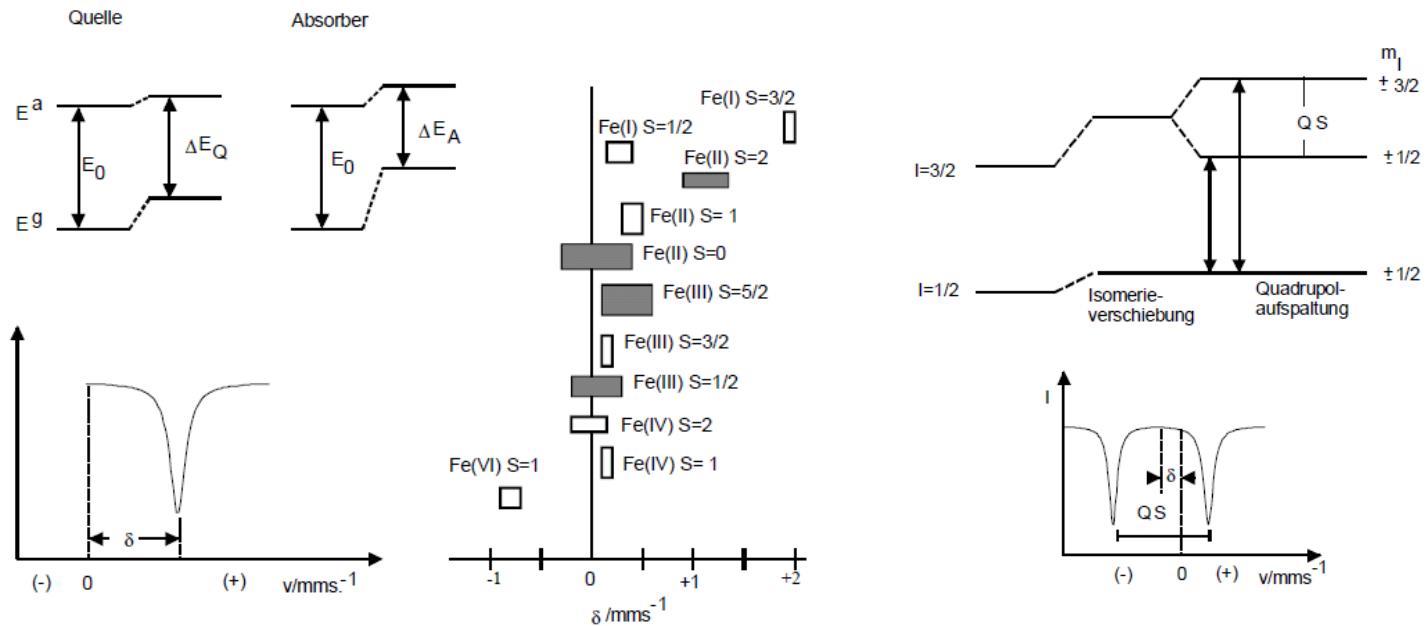
Exkursion: Mößbauer-Spektroskopie

- Rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von Gamma-Strahlen durch Atomkerne, 1958 Promotion Rudolf Mößbauer
- Spektroskopie an Kernzuständen, empfindlich auf unterschiedliche chemische Umgebung der vermessenen Kerne
- Nur wenige Kerne von Relevanz: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{151}Eu
- Gamma-Quanten sind quasi monochromatisch



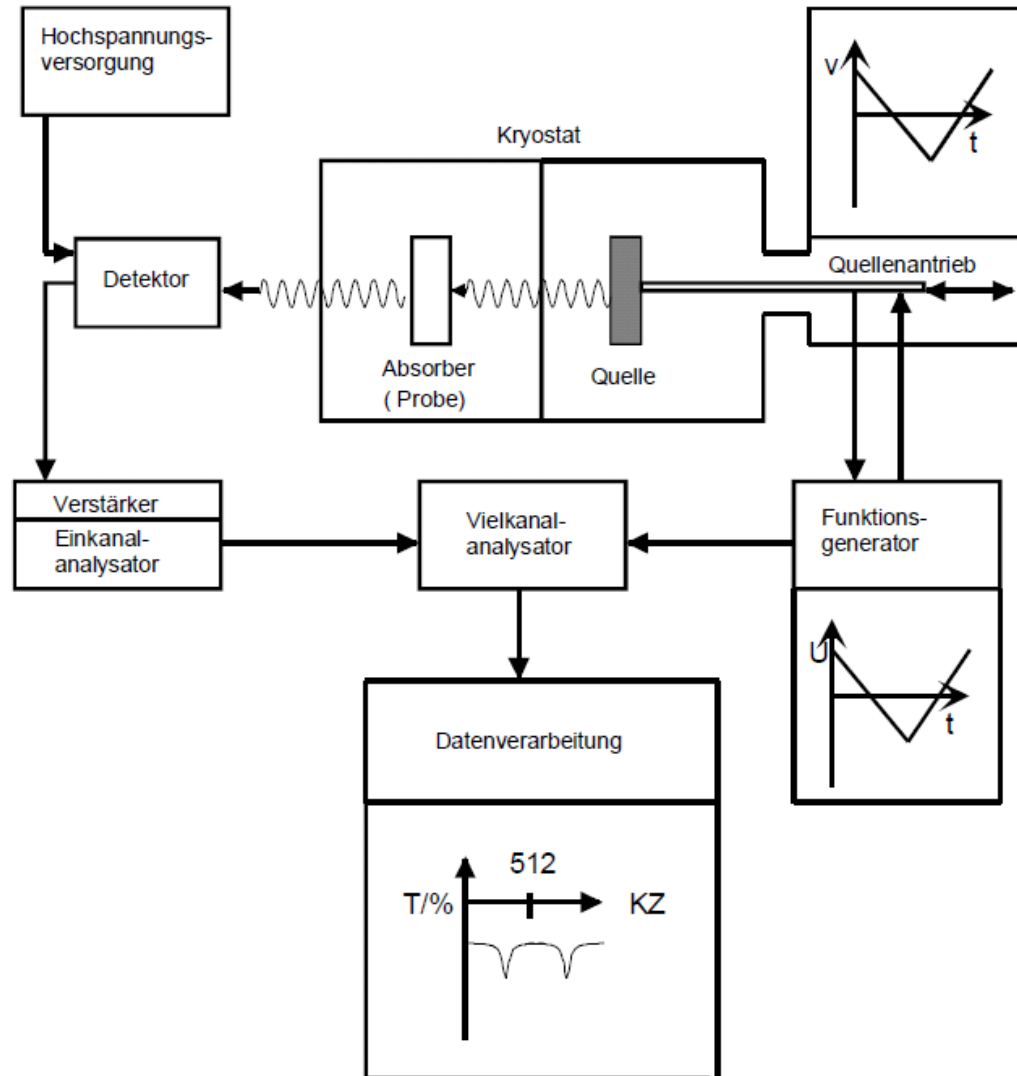
Exkursion: Mößbauer-Spektroskopie

- Beobachtung der unterschiedlichen Absorptionsenergie von Quelle und Absorber
- Dabei Ausnutzung des Doppler-Effektes
- Spektroskopische Methode mit dem höchsten Auflösungsvermögen



Exkursion: Mößbauer-Spektroskopie

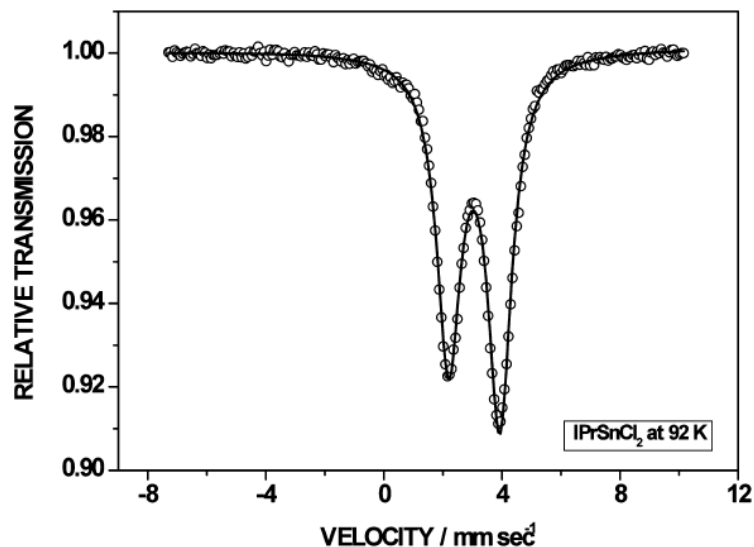
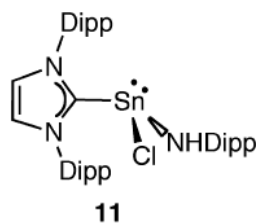
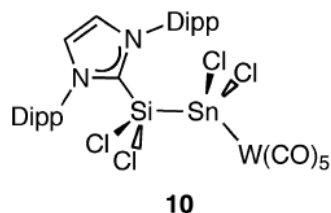
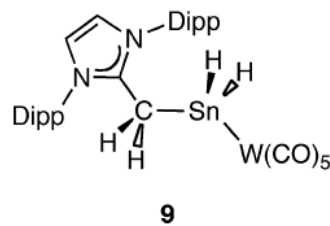
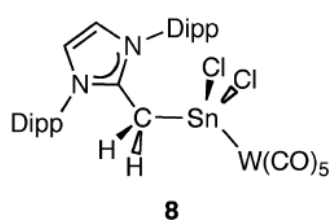
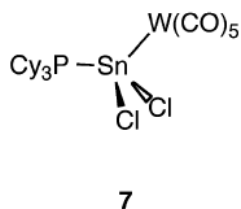
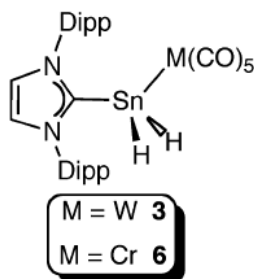
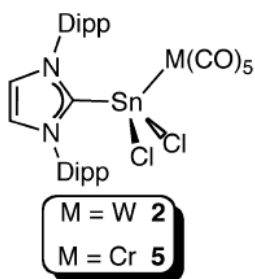
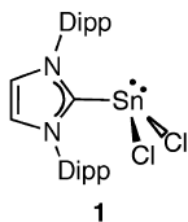
- Das Experiment:



Leibniz

Exkursion: Mößbauer-Spektroskopie

■ Beispiel Zinn(II) oder Zinn(IV)



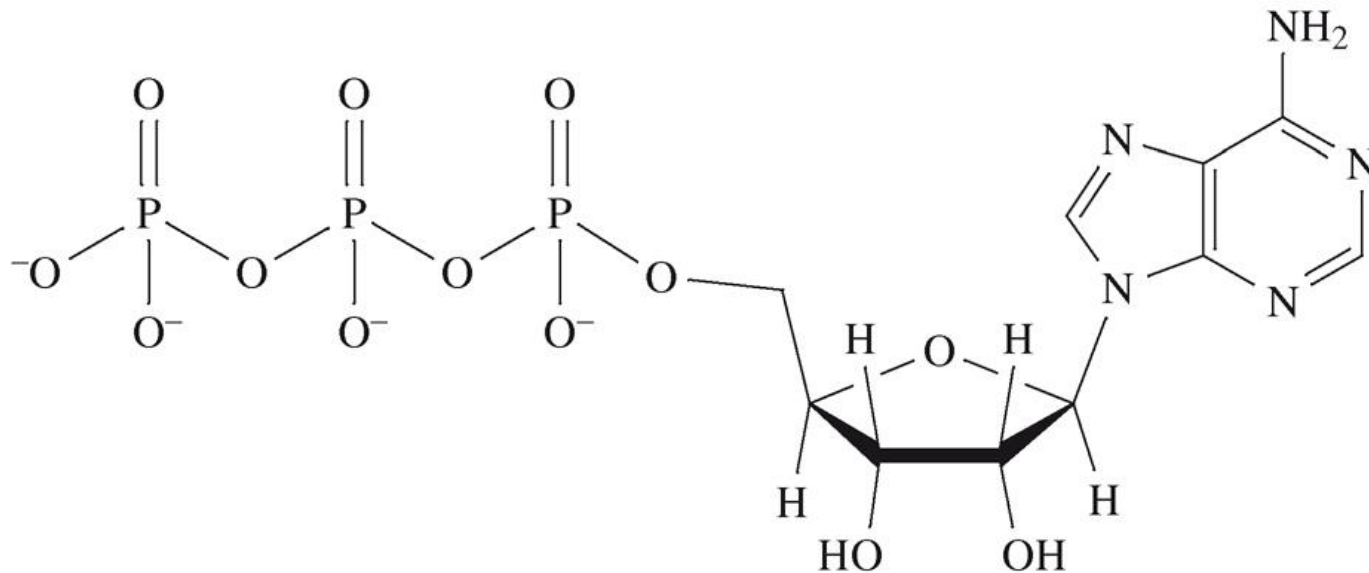
compound	isomer shift (mm s ⁻¹)	quadrupole splitting (mm s ⁻¹)
IPr-SnCl ₂ (1)	3.062(8)	1.732(8)
IPr-SnCl ₂ -W(CO) ₅ (2)	1.962(50)	2.105(15)
IPr-SnH ₂ -W(CO) ₅ (3)	1.667(7)	2.302(8)
IPr-SnCl ₂ -Cr(CO) ₅ (5)	1.951(27)	1.974(6)
IPr-SnH ₂ -Cr(CO) ₅ (6)	1.644(3)	2.717(61)
Cy ₃ P-SnCl ₂ -W(CO) ₅ (7)	2.099(3)	2.076(3)
IPrCH ₂ -SnCl ₂ -W(CO) ₅ (8) ^a	1.846(41)	2.357(16)
IPrCH ₂ -SnH ₂ -W(CO) ₅ (9)	2.150(6)	2.41(11) ^b
IPr-CH ₂ -SnH ₂ -W(CO) ₅ (9)	1.807(3)	1.909(3)
IPr-Cl ₂ Si-SnCl ₂ -W(CO) ₅ (10)	2.053(22)	2.427(22)
IPr-SnCl(NHDipp) (11)	2.809(8)	2.238(8)

Übersicht

- 5. Metall/Elementorganische Verbindungen der Hauptgruppenelemente

- » Organyle der 15. Gruppe (5. HG)

- Phosphororganyle
- Arsenorganyle



Elementorganische Chemie der 15. Gruppe

- Kurzer Einschub: sterisch anspruchsvolle Aniline → Anilide
- Organische Chemie des Nichtmetalls P, der Halbmetalle As und Sb sowie des Metalls Bi besitzt große Gemeinsamkeiten
- Biozide Wirkungen bestehen sowohl in positiver wie in negativer Hinsicht
- es sind elementorganische Verbindungen sowohl in der Ox.-Stufe 3, als auch mit der OZ 5 bekannt



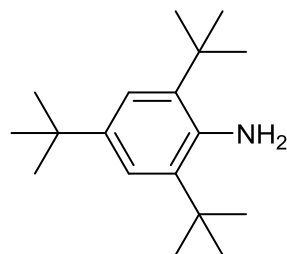
R = H, Organyl; X = Chalkogen-R,
Halogen, etc.



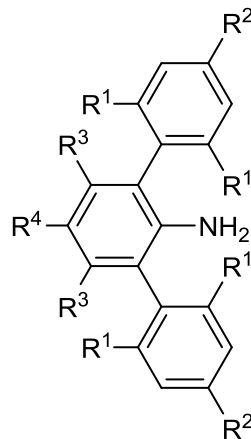
- Von Bedeutung sind in erster Linie die Phosphorverbindungen

Sterisch Anspruchsvolle Anilide

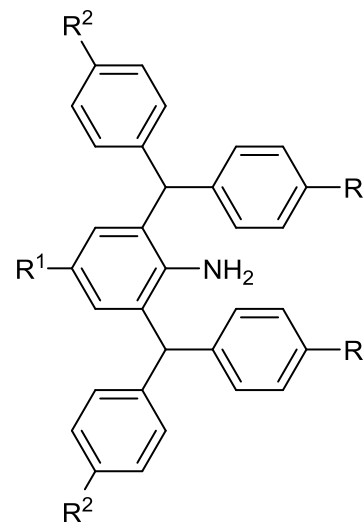
- Zur Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungssituationen haben sich sterisch anspruchsvolle Aniline bewährt
- Kommerziell erhältlich oder aus günstigen, leicht verfügbaren Edukten darstellbar
- Hier soll die Synthese dreier solcher Aniline erläutert werden



Supermesityl-
Mes*



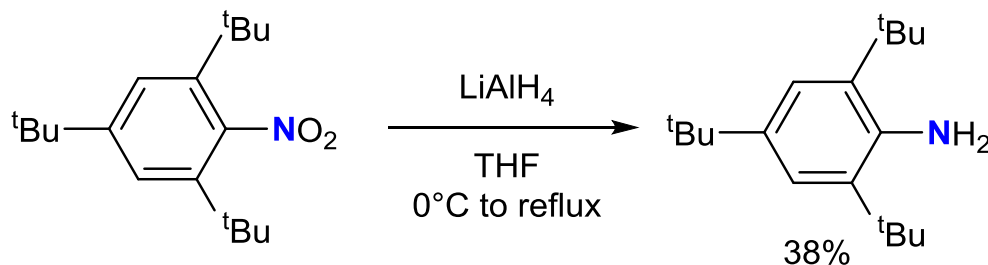
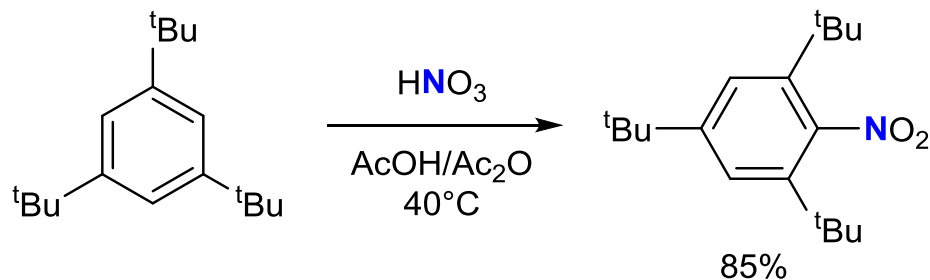
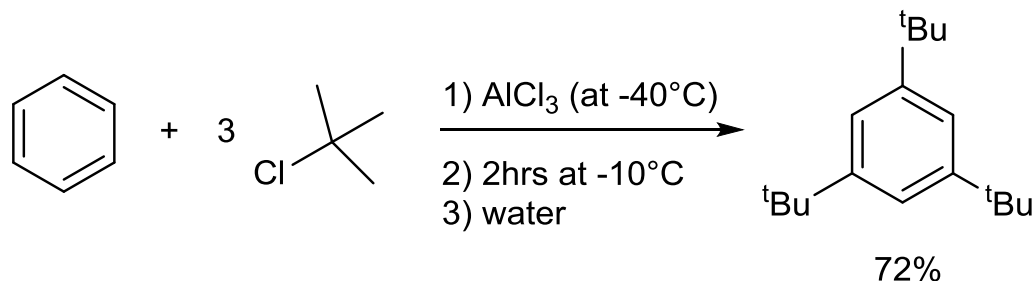
Terphenyl-
Ter
(R¹=R²=Me, R³=R⁴=H)



Ar*-Gruppe
R¹ = Me, ⁱPr, ^tBu
R² = H, ^tBu

Supermesitylanilin - Synthese

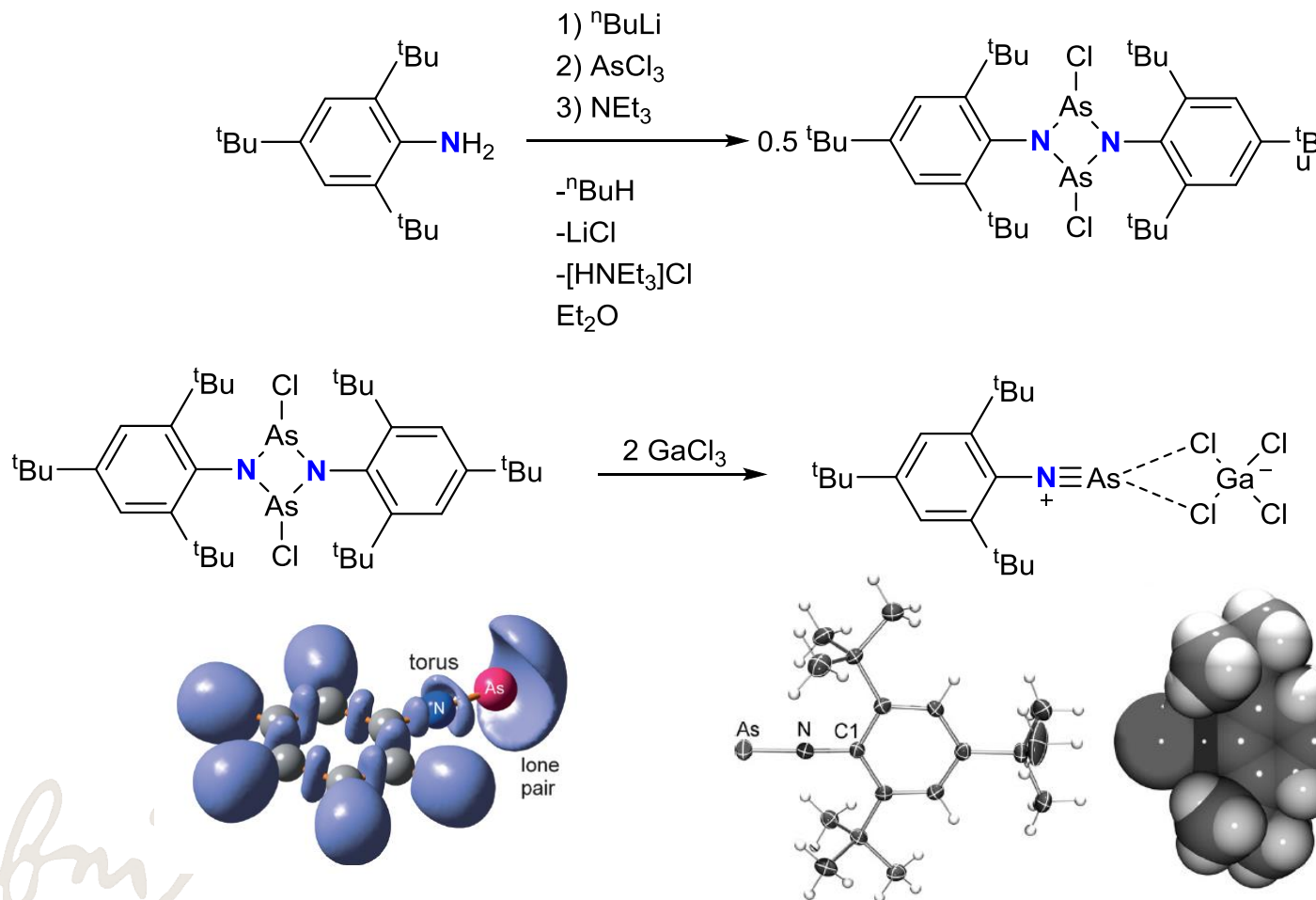
■ Synthese von Supermesitylanilin



J. Bresien, A. Hinz, A. Schulz, T. Suhrbier, M. Thomas, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14738

Supermesitylanilin - Anwendung

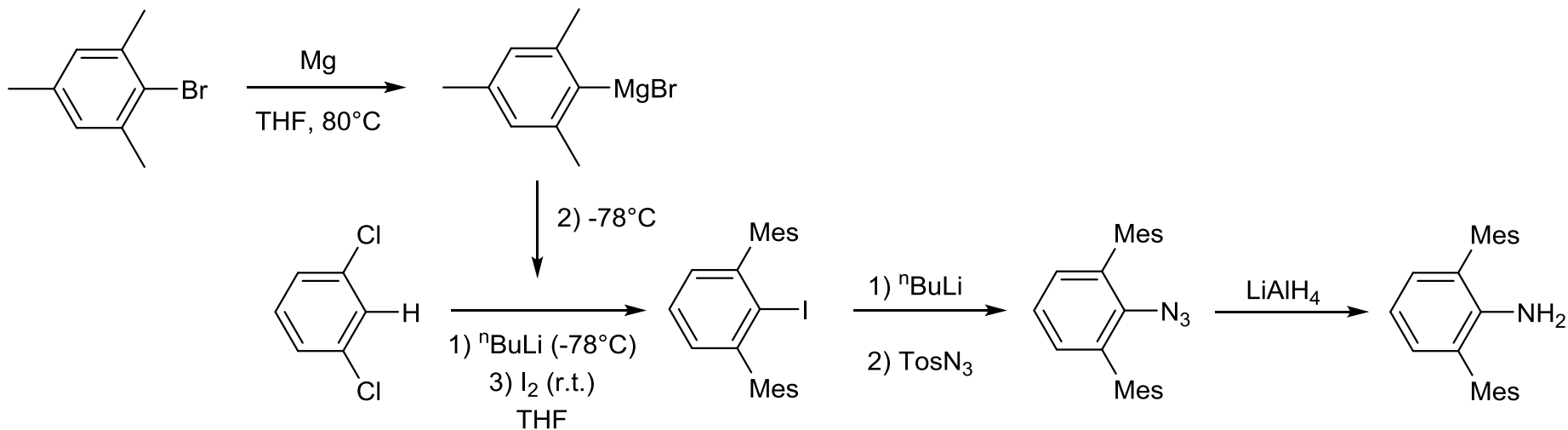
- Stabilisierung eines Iminoarseniumkations



M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7126.

Terphenylamin - Synthese

■ Synthese von Terphenylamin

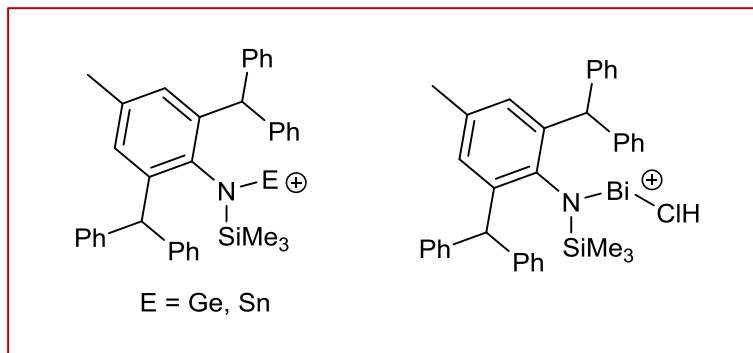
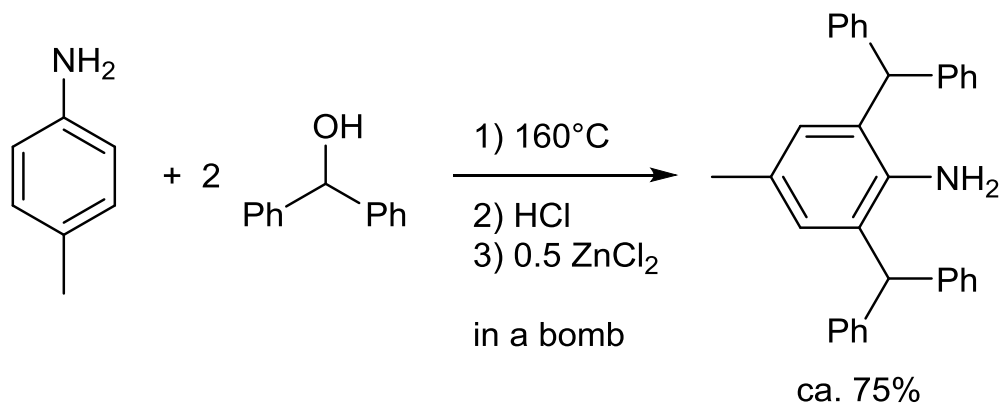


- Tosylazid als formaler N₃⁺ Überträger
- Kann in sehr guten Ausbeuten in kurzer Zeit hergestellt werden
- Grignard kann leicht modifiziert werden (unterschiedliche Aryle)

F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9962.

Ar* -Extrem schnelle Synthese

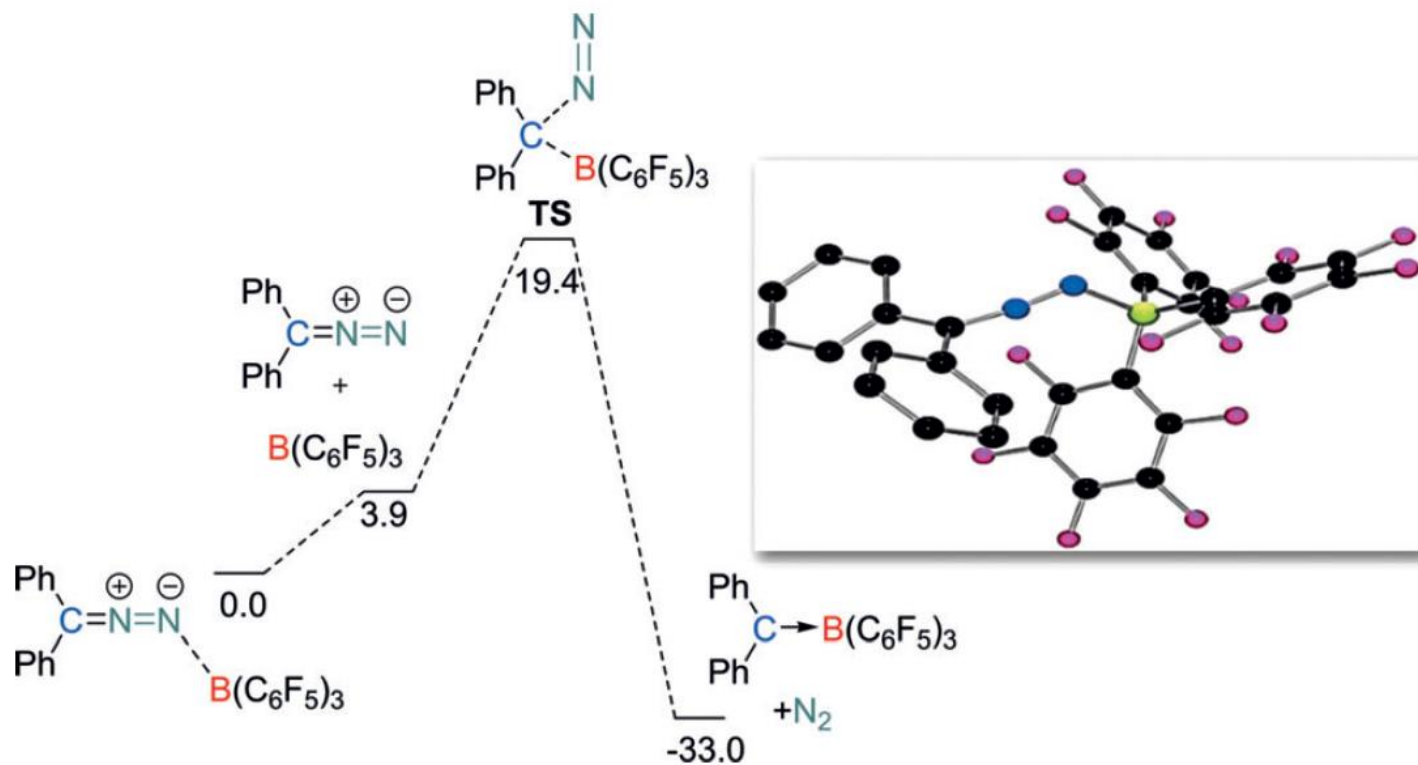
- Ausgangsmaterialien sehr billig: p-Toluidin (1kg 46€), Benzhydrol (500g 63€)
- Synthese ist nach 2h abgeschlossen



G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1444.

Stickstoffaktivierung mit FLP's?

- Eine aktuelle Arbeit von Doug Stephan stellt die Frage, ob die folgende Verbindung als FLP-Addukt von N_2 angesehen werden kann?!



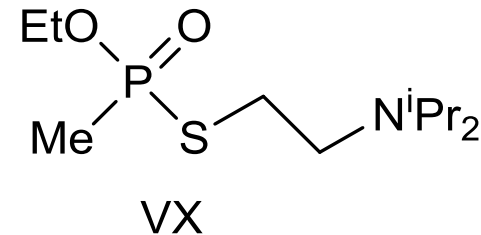
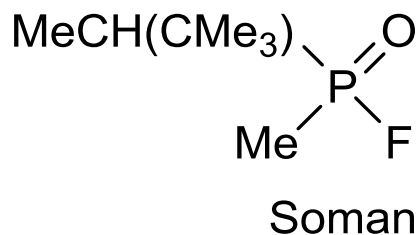
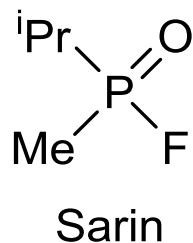
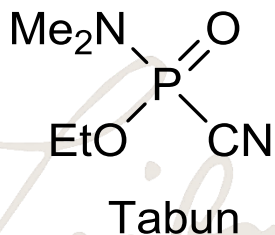
C. Tang, Q. Liang, A. R. Jupp, T. C. Johnstone, R. C. Neu, D. Song, S. Grimme, D.W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, DOI: 10.1002/anie.201710337

Geschichte der Elementorganischen P-Verbindungen

Mittelalter	Entdeckung des Elementes durch arabische Alchemisten
1669	H. Brand, „Wiederentdeckung“
1694	Boyle entdeckt die Phosphorsäure P_4O_{10}
1770	Scheele gelingt Nachweis von P in Zähnen und Knochen
1779	Gahn weißt Phosphat in Pyromorphit nach $Pb_5[Cl(PO_4)_3]$
1783	Gengembre (Student von Lavoisier) PH_3 aus P_4 und K_2CO_3
1808	Lusaac, Thenard entdecken das PCl_3
1820	Lassaigne, Alkylphosphate erste P-C-Verbindung
1825	Thenard, erstmalige Synthese von Organophosphinen
1831	Sauria, phosphorhaltige Streichhölzer
1833	Graham, Klassifizierung von Phosphaten
1850	Cobley, P-haltige Lipide
1868	Miescher, Nachweis von „Natur-Phosphor“, Zusammenhang OC

Geschichte der Elementorganischen P-Verbindungen

- 1888 Readman, industrielle P_4 Synthese
- 1847-1916 Michaelis, wichtige Arbeiten zur P-Chemie
- 1877-1968 Arbusov, extrem wichtige Beiträge zur P-Chemie
- 1929 Fiske, Subarrov erstmalige Erwähnung von ATP
- 1930-1945 Scharder und Saunders, Entwicklung P-haltiger Kampfstoffe
- 1953 Crick, Watson, DNA und RNA
- 1961 Gier, Nachweis von $H-C\equiv P$, erste P-E-Mehrfachbindung
- 1973 DNA Klontechniken

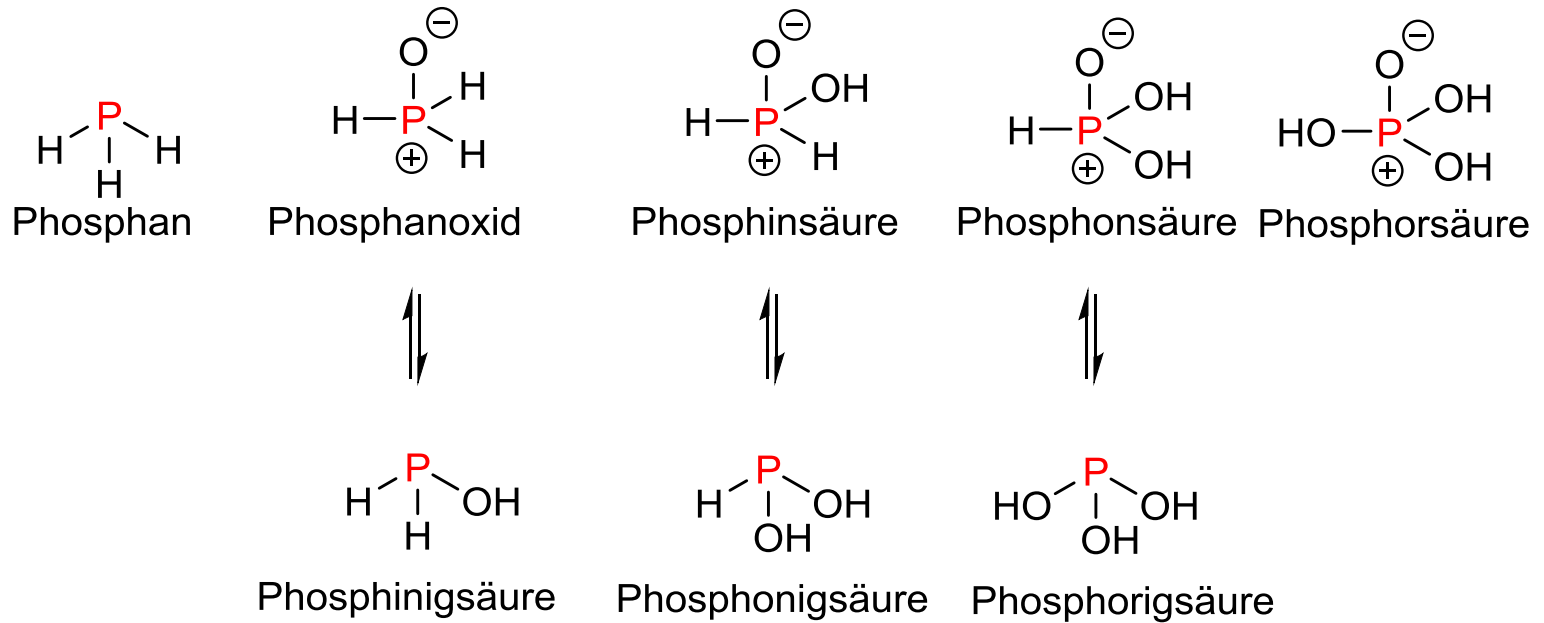


Elementorganische P-Verbindungen: Trends

- Stabilität von P-E-Bindungen im Vergleich zu analogen C-, Si-, S- und N-Systemen:

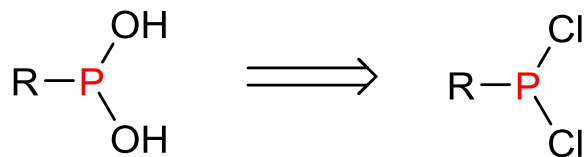
1. P-H schwächer als N-H, C-H; ähnelt Si-H und S-H
2. P-Hal stärker als N-X, annähernd gleich mit Si-X und S-X
3. P-C schwächer als C-C oder N-C
4. P-O stärker als N-O und C-O, schwächer als P=O (welche aber an sich auch wieder schwächer als C=O und N=O ist)
5. P-P mit der Stärke von N-N, Si-Si und S-S vergleichbar, aber schwächer als C-C; sehr beständig gegenüber Oxidation und Hydrolyse → ähnlich stabil wie C-C

Nomenklatur Phosphorverbindungen

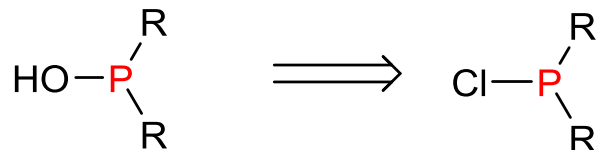


- Ersatz von OH durch Halogenid → P...-säurechlorid
- Ersatz von OH durch OR → P...-säure...ester
- Ersatz von OH durch NH₂/-NR₂ → P...-säure...amid

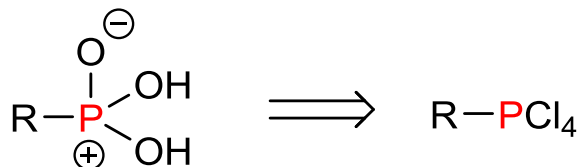
Ausnahmen bei der Nomenklatur



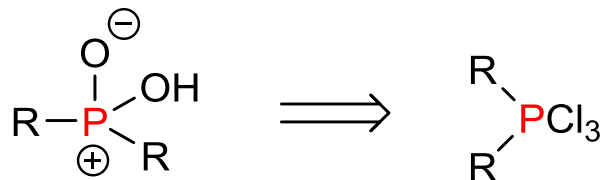
Statt Organophosphonigsäuredichlorid, Organodichlorphosphan



Statt Organophosphinigsäurechlorid, Diorganochlorphosphan



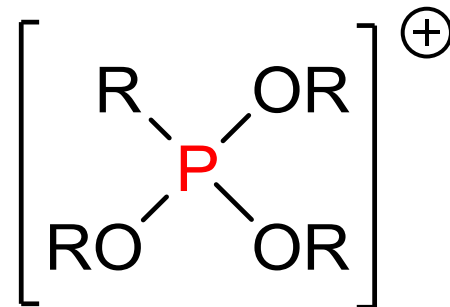
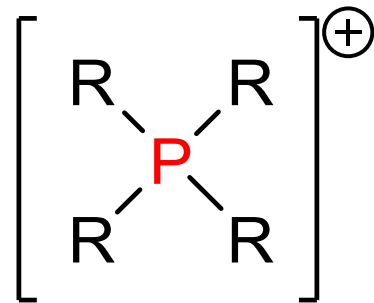
Orthophosphonsäuretetrachlorid



Orthophosphinsäuretrichlorid

Nomenklatur Phosphorverbindungen

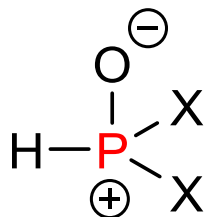
- Verbindungen mit nachgewiesener Salzstruktur werden als Phosphoniumsalze bezeichnet
- dabei wird nicht zwischen P-R und P-OR Bindungen im Kation unterschieden



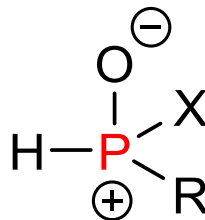
Leibniz

Nomenklatur P-Verbindungen

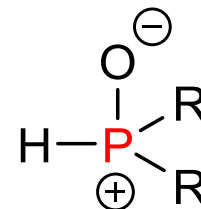
- Benennung von P-haltigen Substituenten



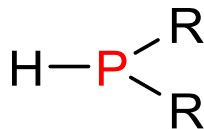
-phosphoryl-



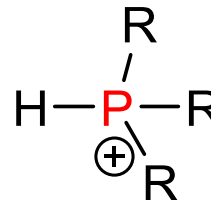
-phosphoranyl-



-phosphinyl-



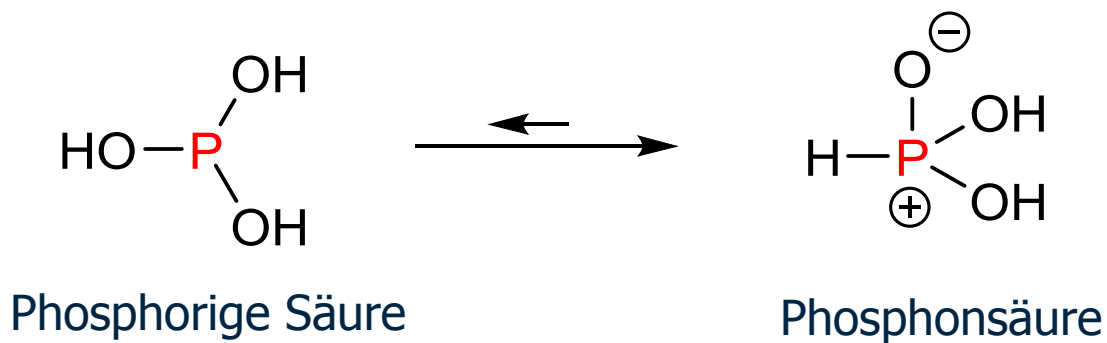
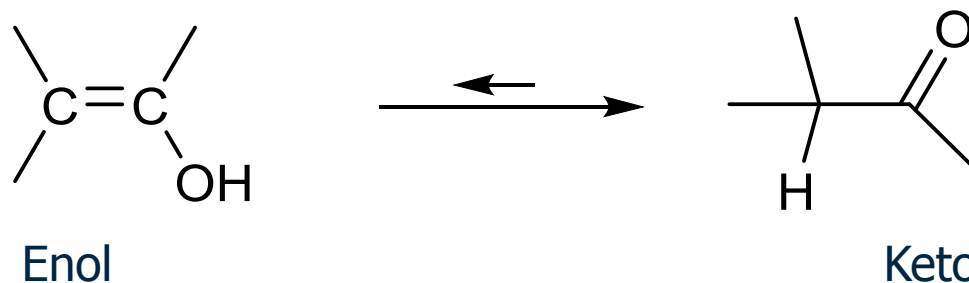
-phosphino-



-phosphonio-

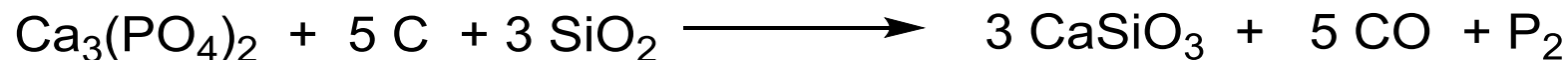
P-Verbindungen: Tautomerie

- Verbindungen die in der Anordnung ihrer Atome deutlich voneinander abweichen, zwischen denen sich aber schnell ein Gleichgewicht einstellt, werden Tautomere genannt.
- Häufigster Fall: Änderung der Lage eines H-Atoms

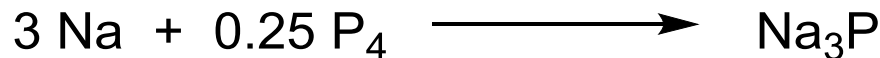
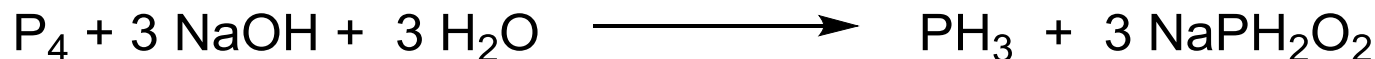
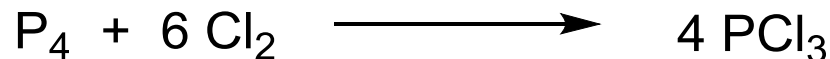


Darstellung Elementorganischer P-Verbdg.

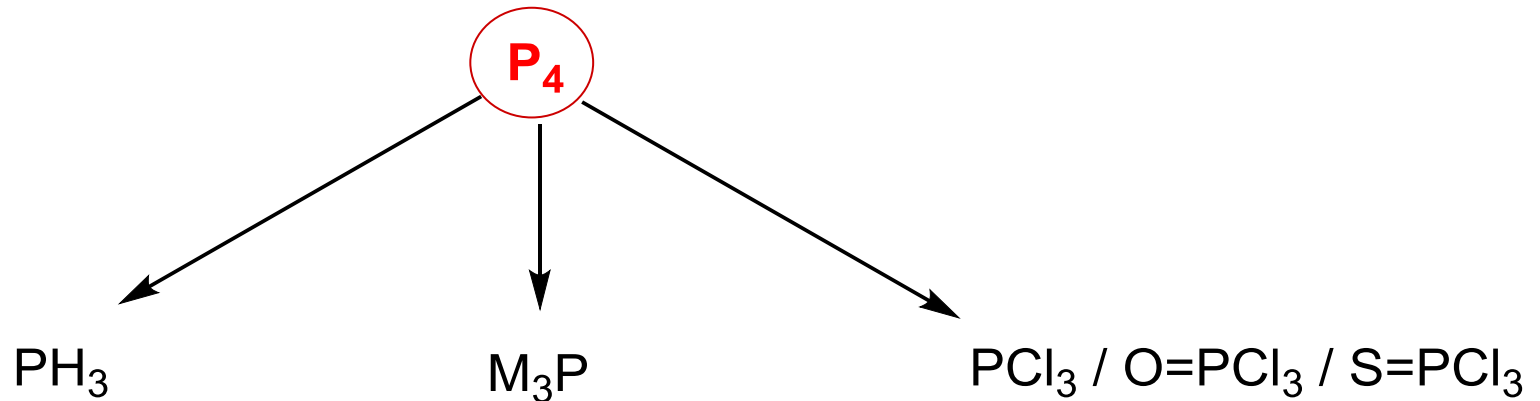
- Hauptsächlich ausgehend von weißem Phosphor P_4



- Reduktion von Phosphorit mit Koks unter Zusatz von Quarzsand im Lichtbogen (1400-1500°C) → P_2 dimerisiert



Darstellung elementorganischer P-Verbdg.



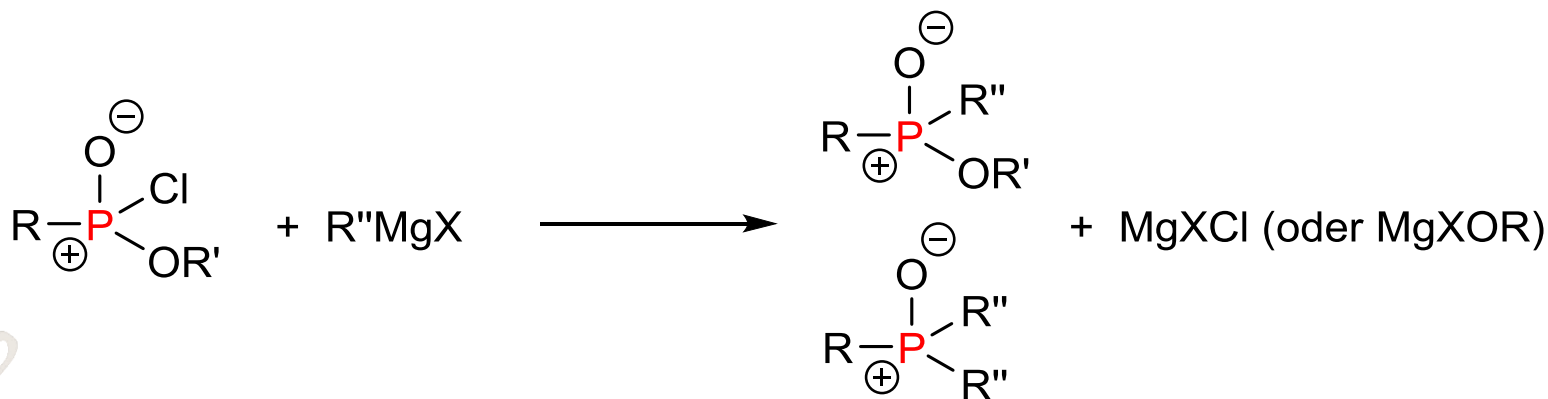
- Additionsreaktionen
- Metathesereaktionen
z.B. $LiPH_2$

- z.B. mit Me_3SiCl
- $P(SiMe_3)_3$

- Metathese-Reaktionen zu R_3P , R_2PCl , $RPCl_2$
- Friedel-Crafts-Arylierungen zu $PhPCl_2$, Ph_2PCl
- Folgereaktionen von tertiären Phosphinen

Darstellung elementorganischer P-Verbdg.

- 1. klassische Umsetzungen
 - » Reaktion von P-Hal-Verbindungen mit Alkalimetall- oder Magnesiumorganylen
 - » Reagiert im Normalfall zu R_3P
 - » In Ausnahmefällen zu den Stufen $RPCl_2$, R_2PCl , $RP(=O)Cl_2$
 - » Möglichkeit unterschiedlicher Abgangsgruppen



- 2. Schonender mit Organo-Hg, -Cd, -Sn, -Zn-Derivaten

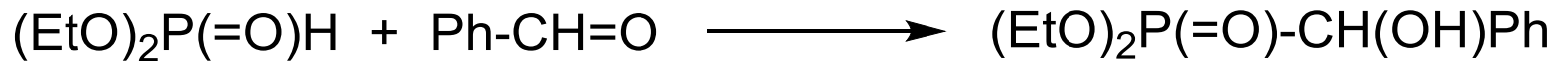
Darstellung elementorganischer P-Verbdg.

- 3. Addition an Mehrfachbindungssysteme

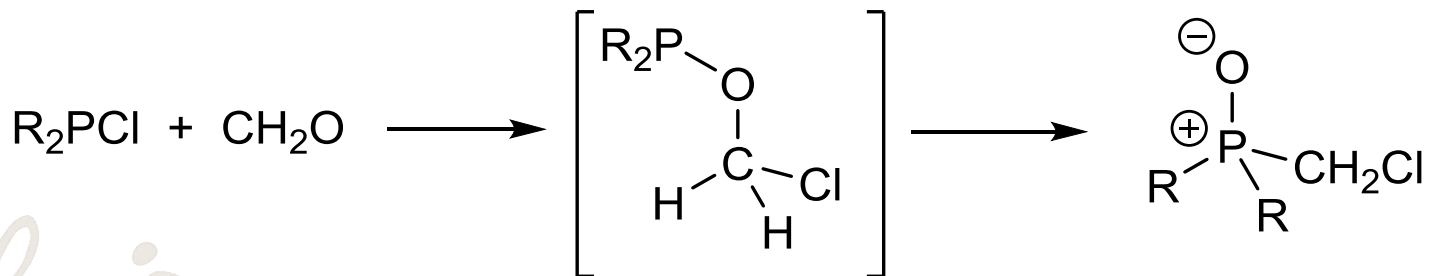
- a) Hydrophosphorylierungen (radikalisch)



Beispiel:



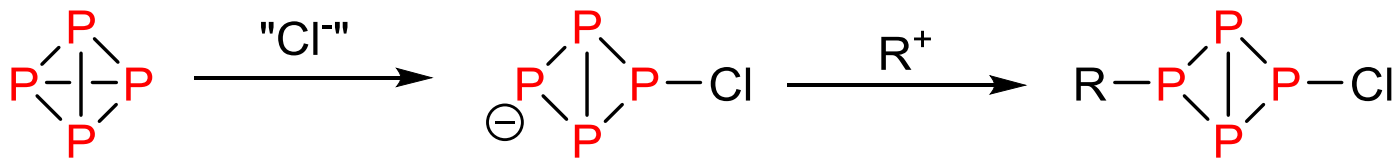
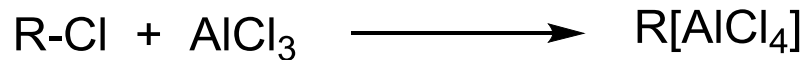
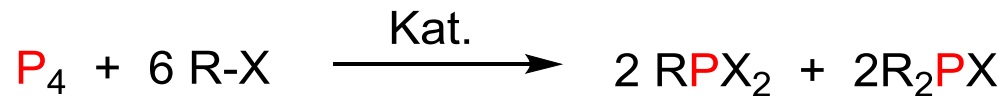
- b) Additionen von P-Cl-Bindungen an Doppelbindungen



Darstellung elementorganischer P-Verbdg.

„Direktsynthesen“ – Reaktionen von weißem Phosphor unter Knüpfung von P-C-Bindungen

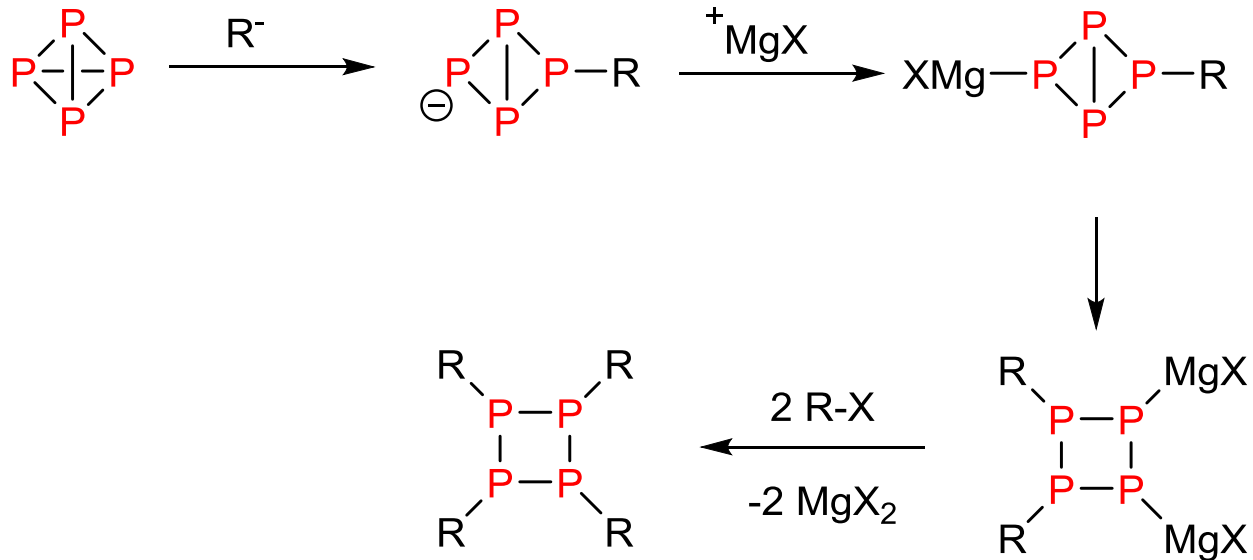
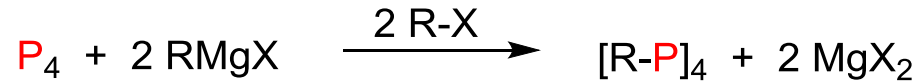
1.) Reaktionen unter Arylierung bzw. Alkylierung



- Danach weitere Reaktion unter schrittweiser P-P Bindungsspaltung

Darstellung elementorganischer P-Verbdg.

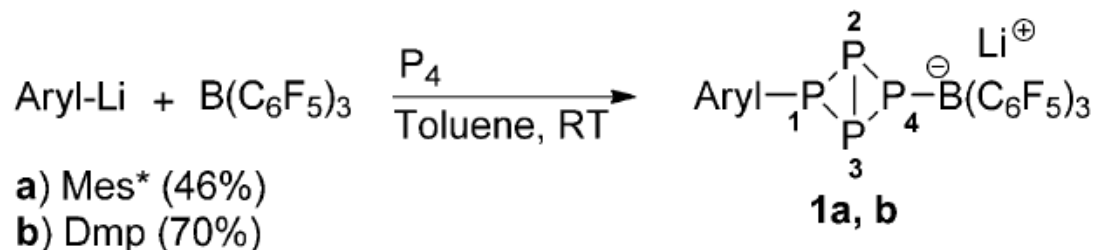
2) Reaktionen mit Nukleophilen



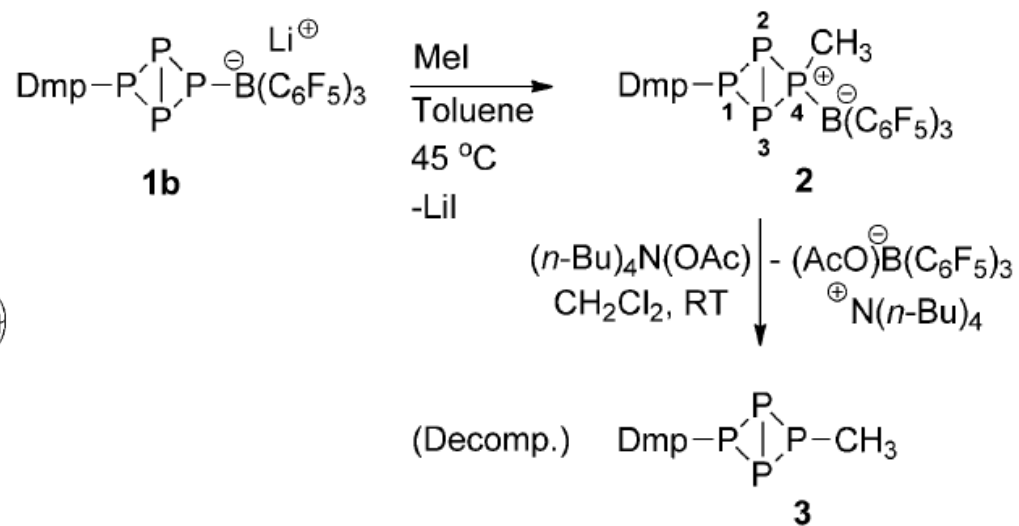
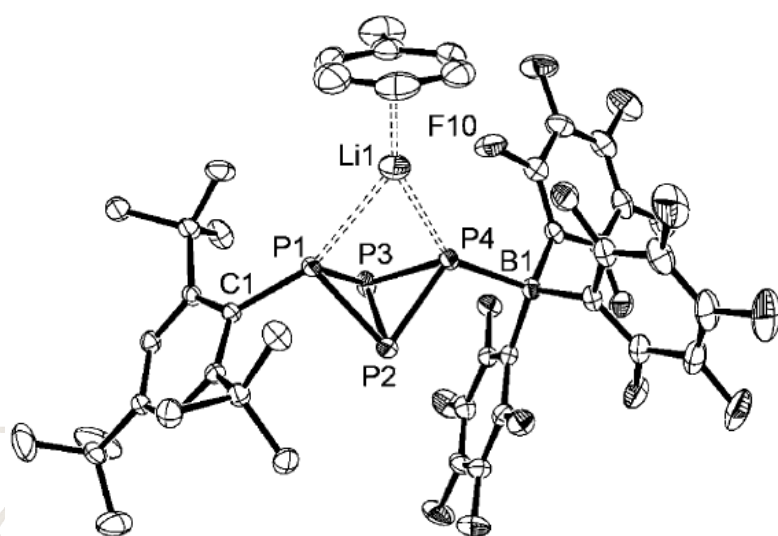
Immer noch aktuelles Forschungsgebiet (nächste Folie)

Darstellung elementorganischer P-Verbdg.

- Isolierung eines [1.1.0]Tetraphosphabutan Anions



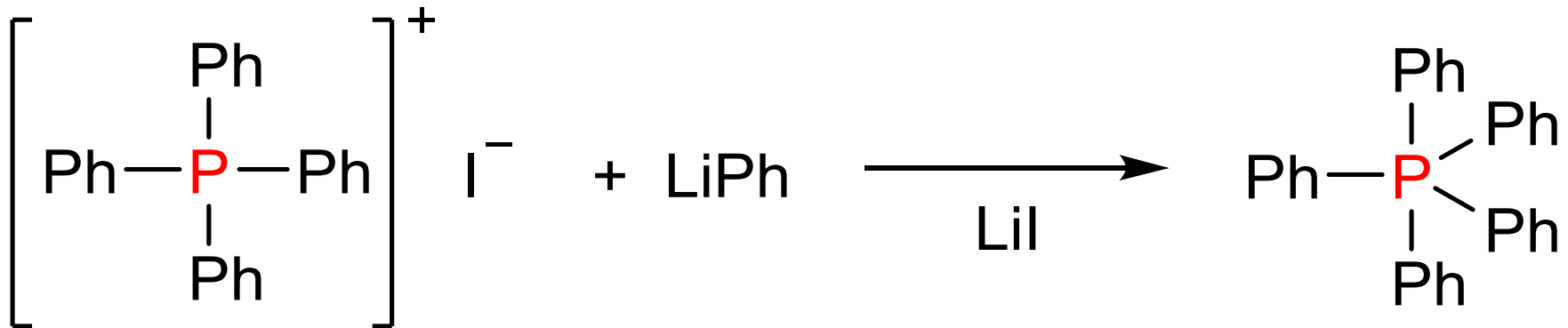
- Reaktivitätsstudien und Molekülstrukturen



J. A. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12836.

Darstellung elementorganischer P-Verbdg.

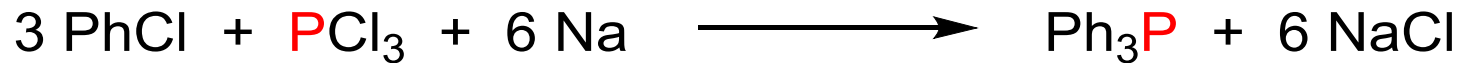
- Darstellung von Pentaphenylphosphoran



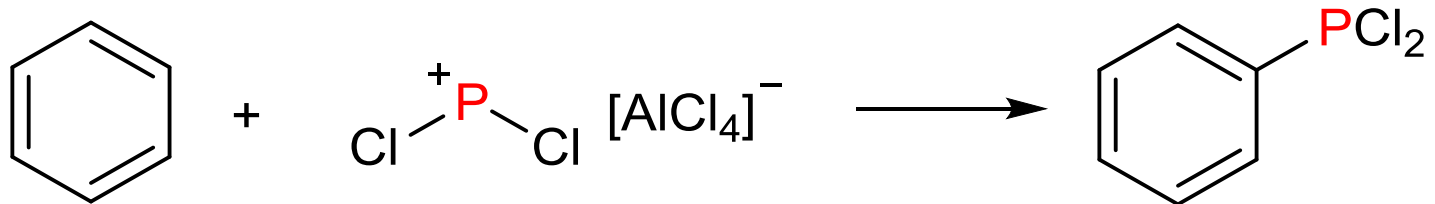
- Besitzt kein Dipolmoment
- Ist nicht salzartig wie PX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)
- Analog lassen sich Ph_5As , Ph_5Sb und Ph_5Bi darstellen

Darstellung elementorganischer P-Verbdg.

- Modifizierte Wurtz-Fittig-Synthese (auch für As, Sb)



- Friedel-Crafts-Alkylierungen zu PhPCl_2 (oder Ph_2PCl)

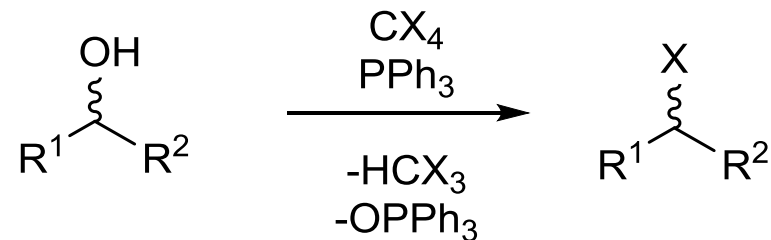


- Kinner-Perrin-Reaktion

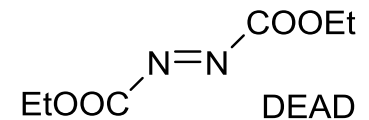


Wichtige Organische Synthesen

- Appel-Reaktion zur milden Halogenierung von Alkoholen (Triebkraft P-O-Bindungsbildung, $O=PPh_3$)

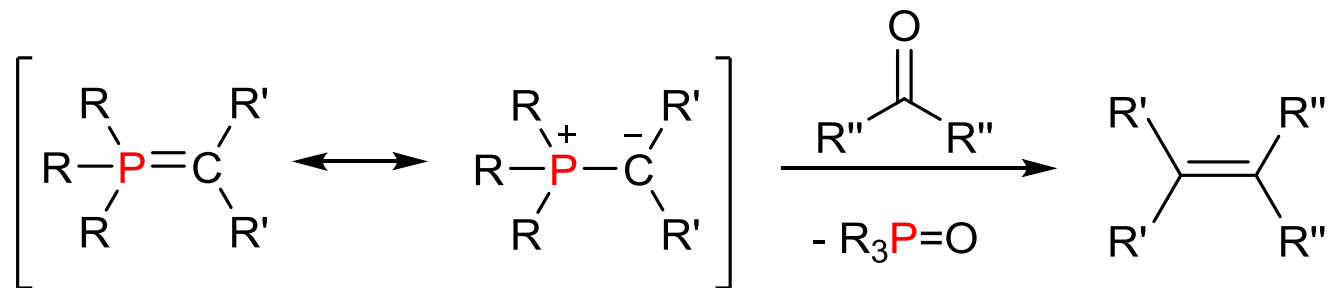


- Mitsunobu-Reaktion zur Darstellung von Estern unter Inversion

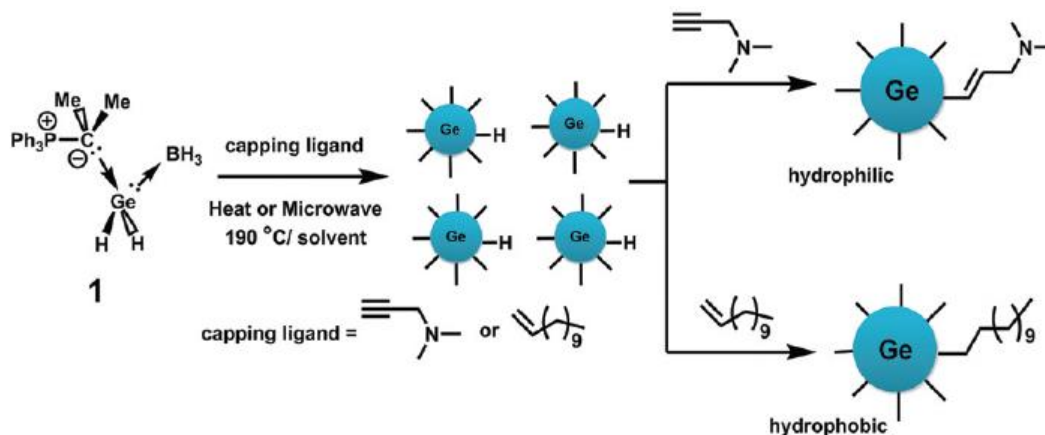


Wichtige Organische Synthesen

- Wittig Reaktion – Phosphorylide als Carbanionen-Überträger
- $R_3P=CR_2$ Phosphine Alkylene vs. $R_3P^+-C^-R_2$

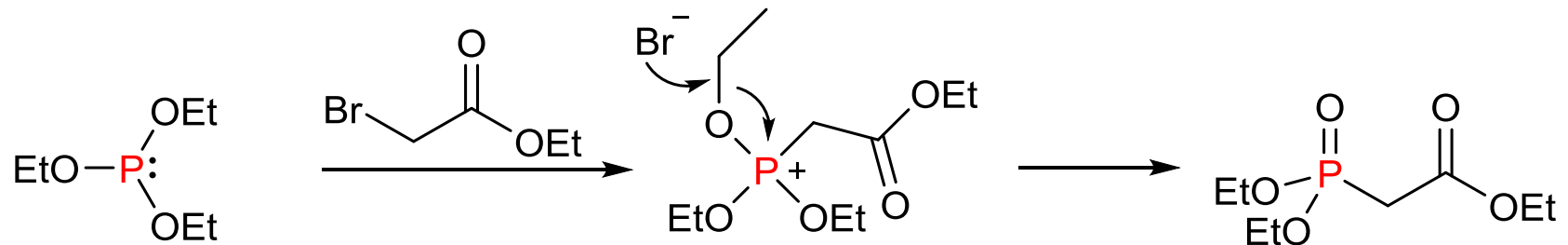


- Wittig-Reagenzien $R_3P=CH_2$ können alternativ auch C-Donoren oder Organokatalysatoren eingesetzt werden

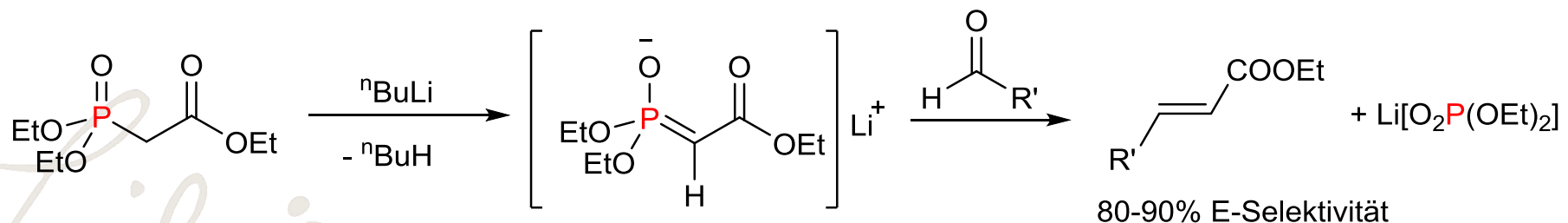


Wichtige Organische Synthesen

- Michaelis-Arbusov Reaktion, Darstellung von Phosphonsäureestern, nach Deprotonierung als stabile Ylide in der Wittig-Horner Reaktion (für Aryl-Halogenide: Tavs-Reaktion)



- Horner-Emmons Reaktion zur Darstellung von E-Alkenen

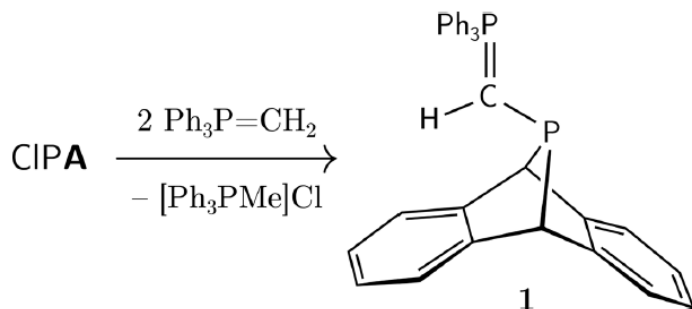


E-C Mehrfachbindungssysteme

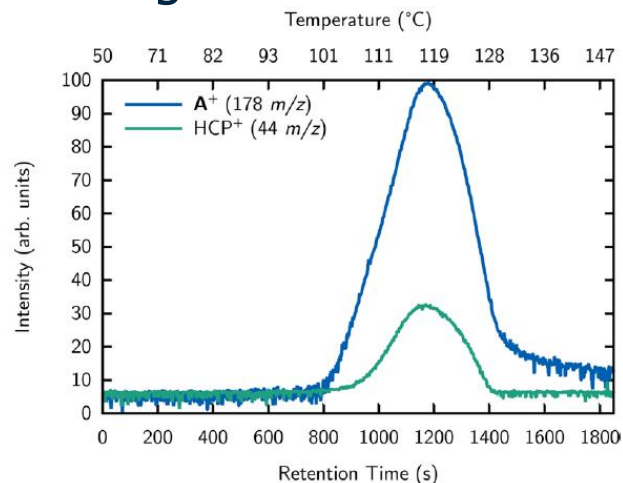
- 1961 gelang Gier erstmals der Nachweis von H-CP welches aus Phosphan im Lichtbogen erhalten wurde



- Sehr reaktives, farbloses Gas, kann unterhalb seines Tripel-Punktes (-124°C) gelagert werden → oberhalb dieser Temperatur Polymerisation zu einem schwarzen Feststoff
- 2016 gelang Cummins et al. die Darstellung bei 80°C

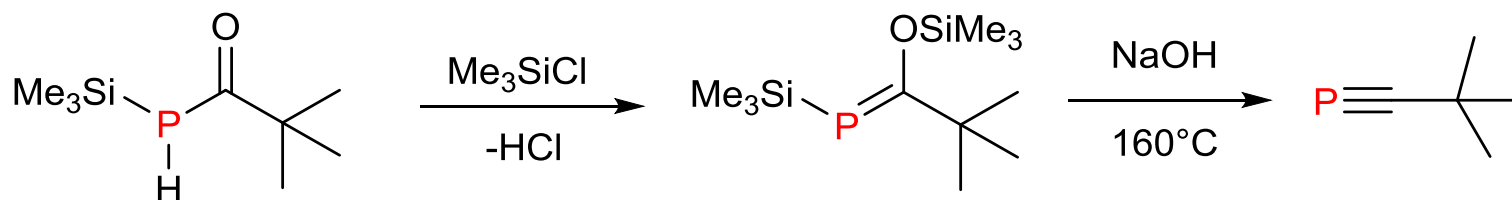


Cummins et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138 (21), 6731.

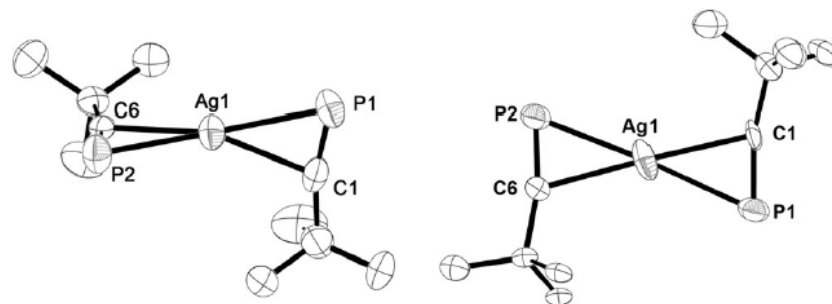
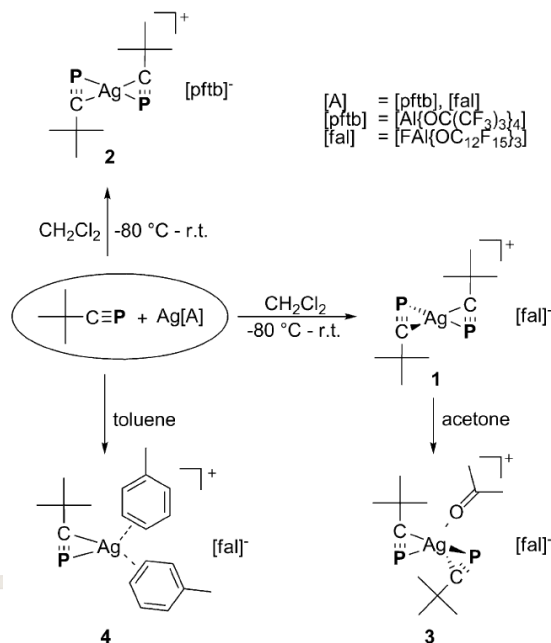


P-C Mehrfachbindungen

- Phosphaalkine heute häufig angewandt, besonders PC^tBu

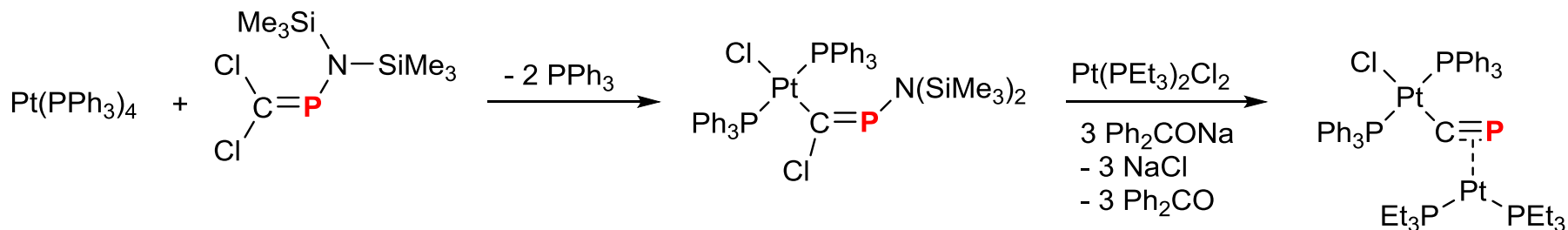


- Homoleptische Silberkomplexe, mit Hilfe von WCA's

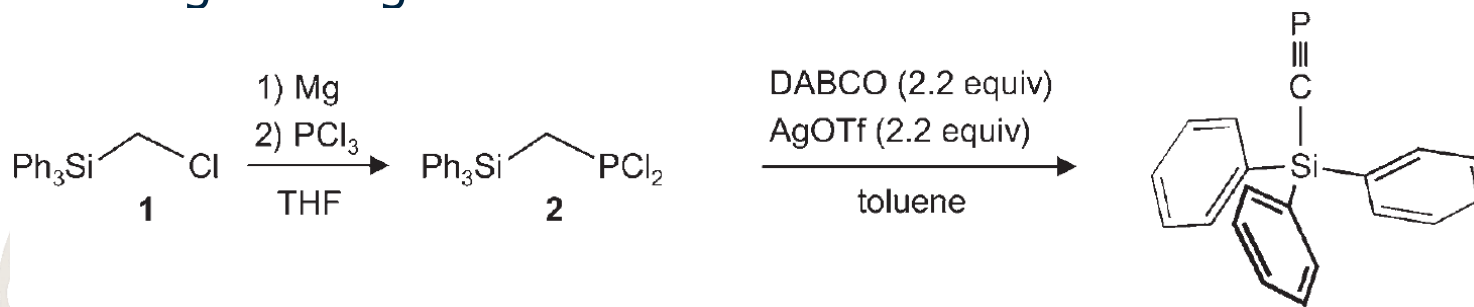


Das schwere Homolog des Cyanid-Anions

- Cyaphid 1992 erstmalig als verbrückender Ligand durch Angelici und Mitarbeiter beobachtet

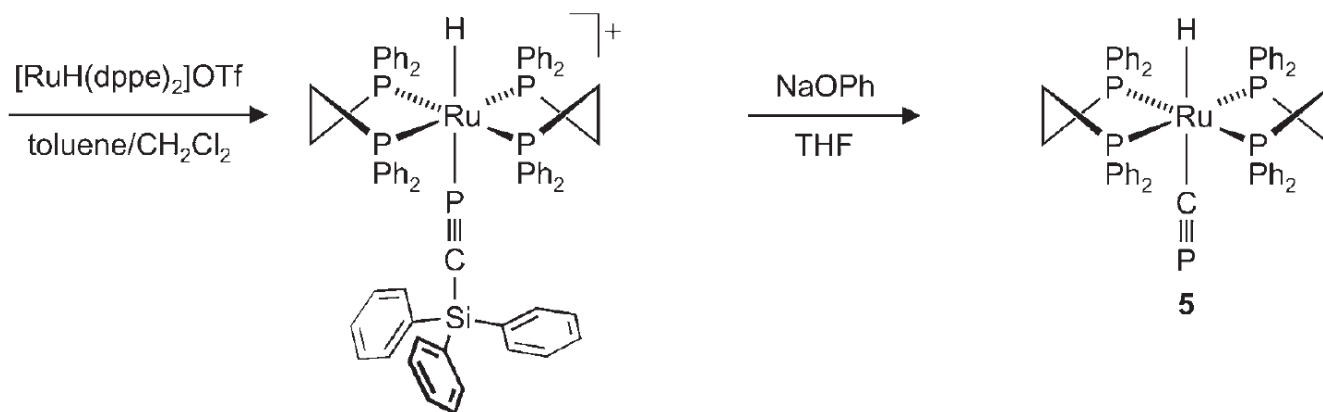


- 2006 isolierten Grützmacher et al. dann erstmals einen end-on Ru-CP-Komplex
- Nutzten dafür ein neuartiges Phophaalkin – wiederum Si-O-Bindungsbildung als Triebkraft

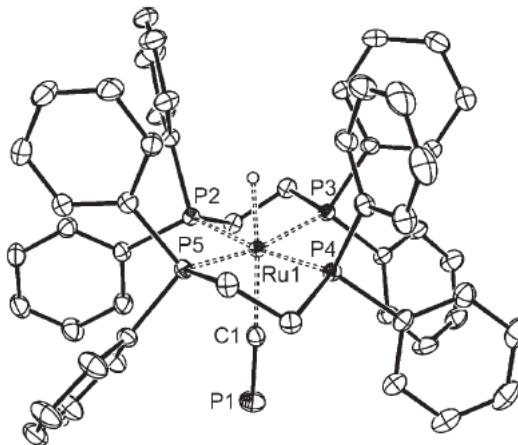


Das schwere Homolog des Cyanid-Anions

- Desilylierungsreaktion durch den Einsatz von NaOPh

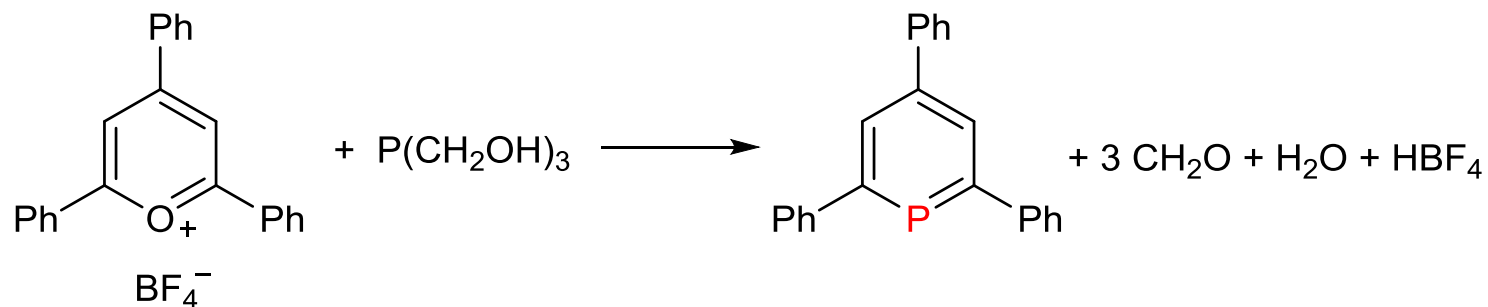


- $d(P-C) = 1.573(2) \text{ \AA}$, $\tilde{\nu} = 1229 \text{ cm}^{-1}$, C-verknüpft

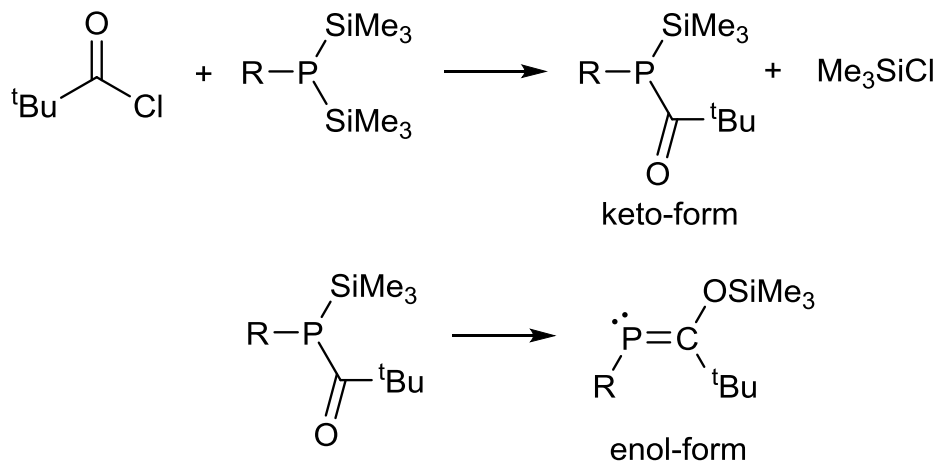


P-C Mehrfachbindungen Phosphaalkene

- Erstmals in Form eines Phosphins von Märkl dargestellt

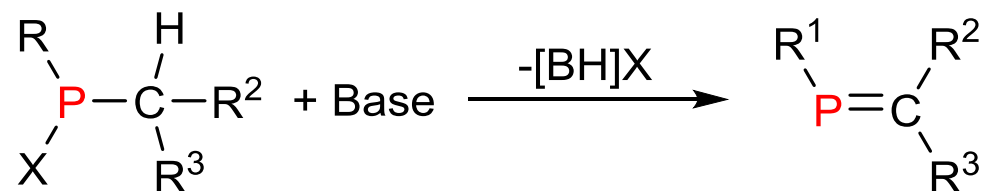


- Erstes azyklisches Phosphaalken durch Becker 1976

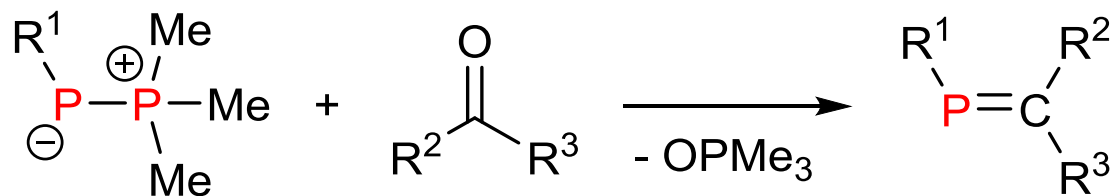


P-C Mehrfachbindungen Phosphaalkene

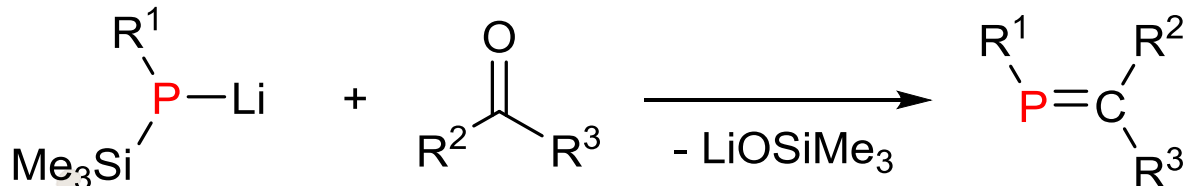
- Dehydrohalogenierung – vielseitig anwendbar



- Phospha-Wittig-Reaktion

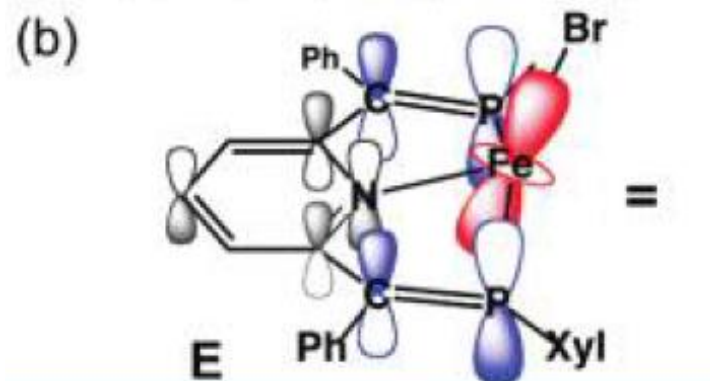
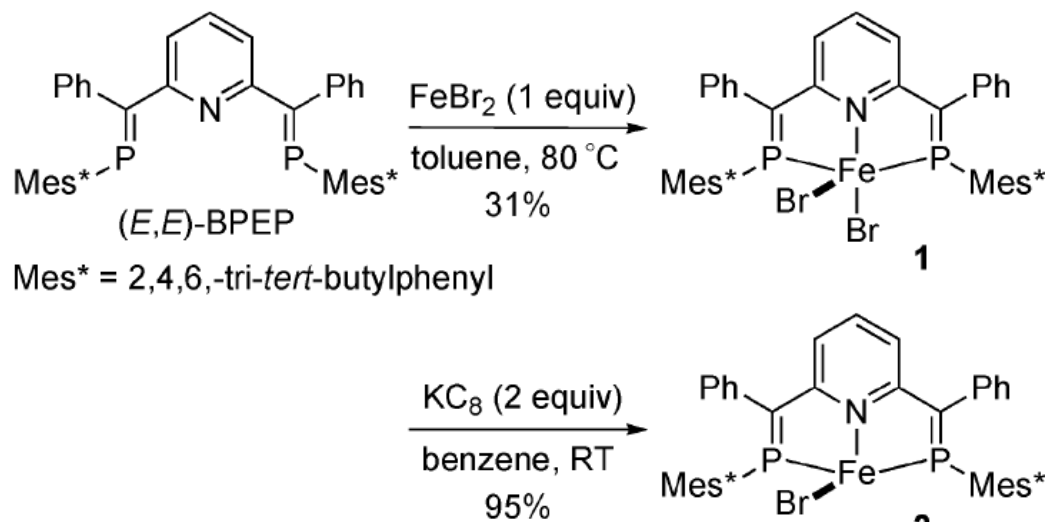


- Phospha-Peterson Reaktion



Phopshaalkene als Liganden

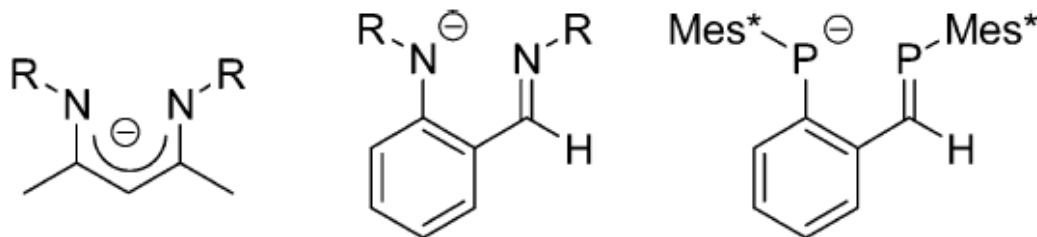
- Energetisch hoch liegendes HOMO, im Vergleich zu Iminen energetisch herabgesetztes LUMO (π^* -Charakter)
- PAs daher bessere π -Akzeptoren und können nieder-valente Metallzentren besser stabilisieren



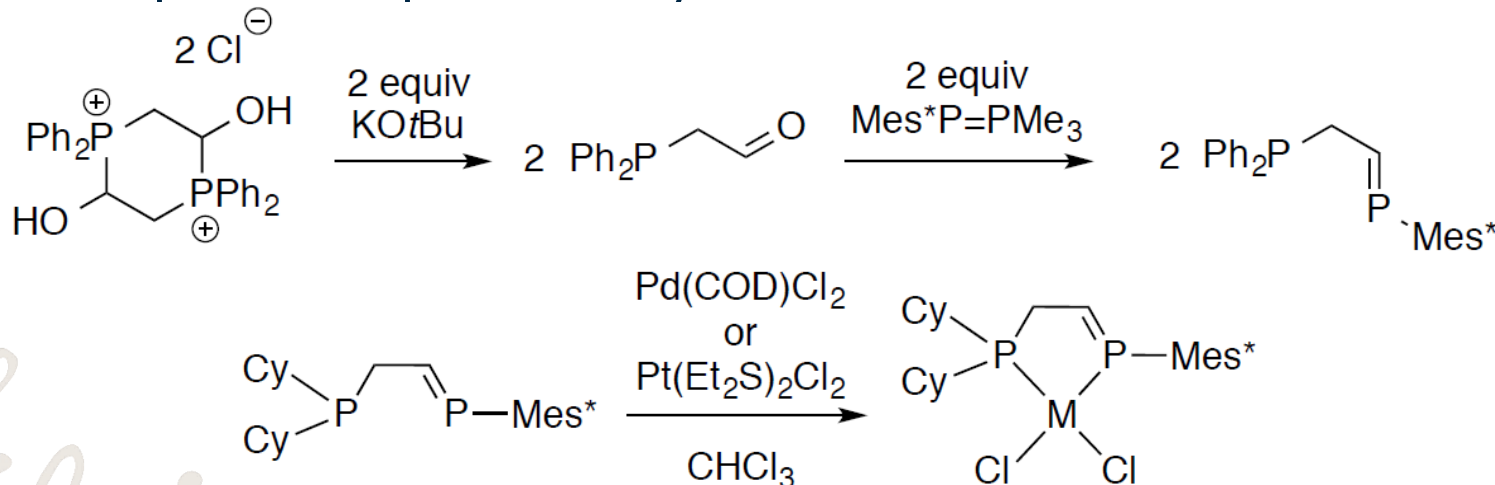
Y. Nakajima, Y. Nakao, S. Sakaki, Y.i Tamada, T. Ono, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 9934.

Phosphaalkene als Liganden

- P-analoge Schiffbasen-Liganden



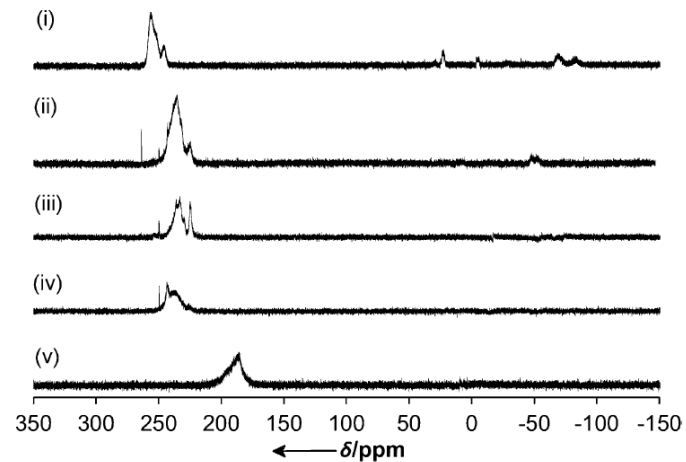
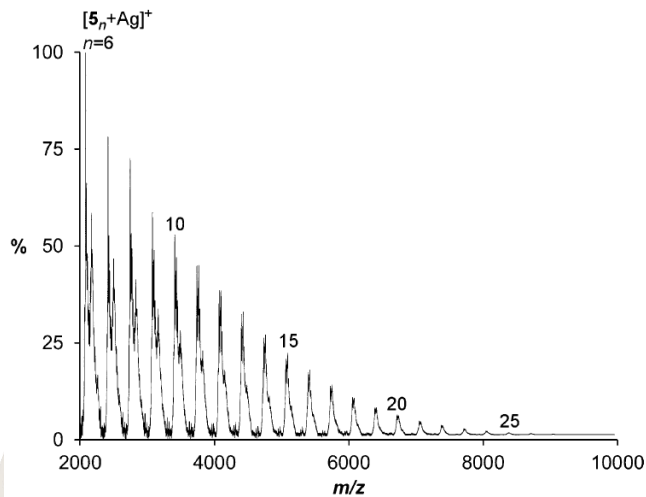
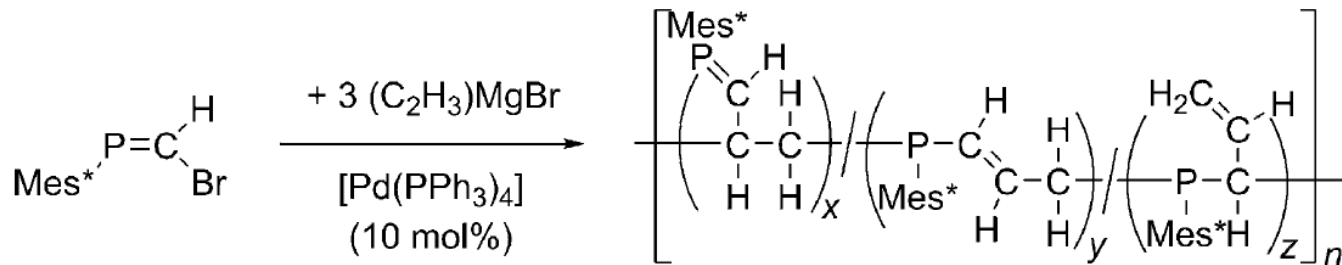
- Phosphan-Phosphaalken-Hybride



a) T. Matsumoto, T. Sasamori, H. Miyake, N. Tokitoh, *Organometallics* **2014**, *33*, 1341; b) Cain et al., *Organometallics* **2016**, *35*, 855.

Phosphaalkene-based Polymers

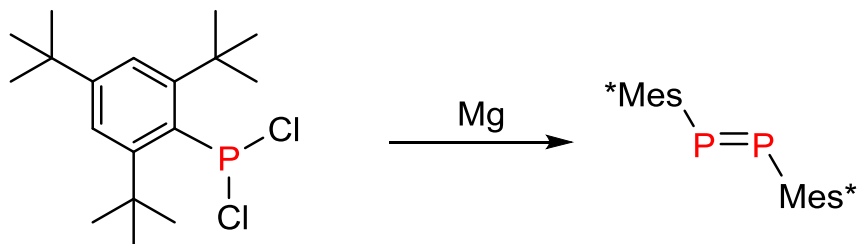
- Phosphaalkene oft als „Kohlenstoff-Kopie“ bezeichnet
- Polymer aus 1-Phosphaisopren ($x \gg y, z$)



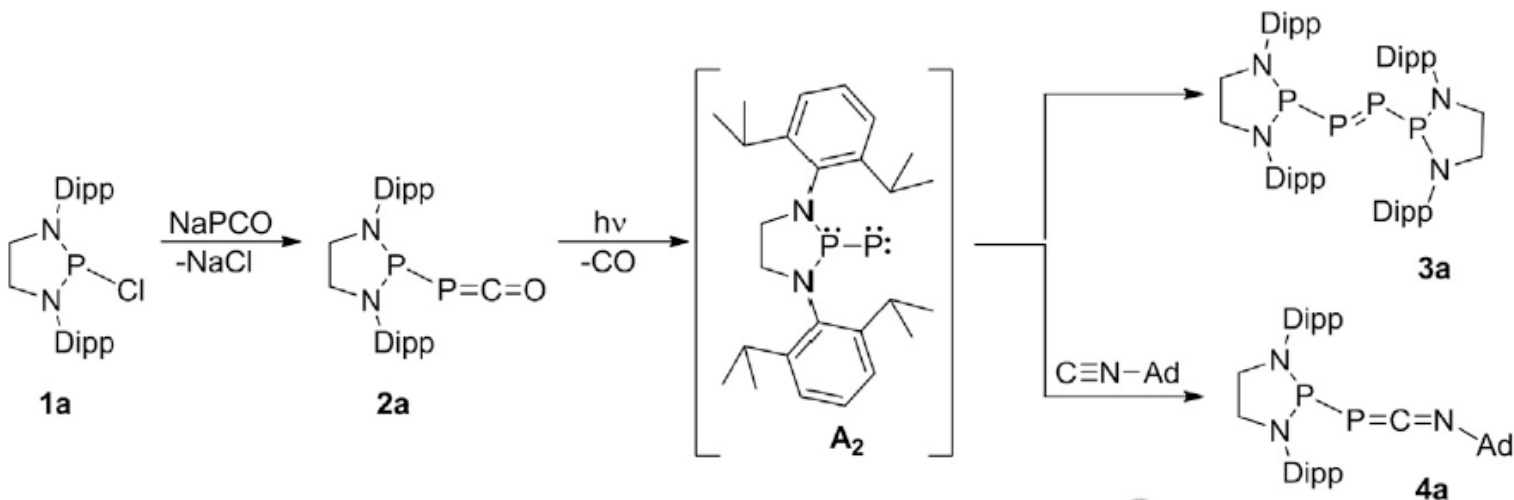
K. Dück, B. W. Rawe, M. R. Scott, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 9507

Pn-Pn Mehrfachbindungen

- Diphosphene, Yoshifuji 1981

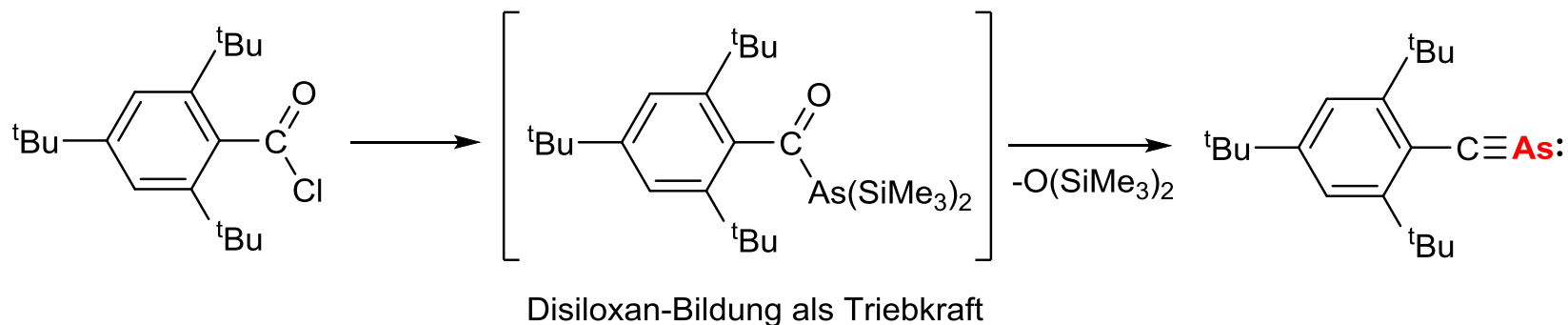


- Formale Dimerisierung von Phosphinidenen

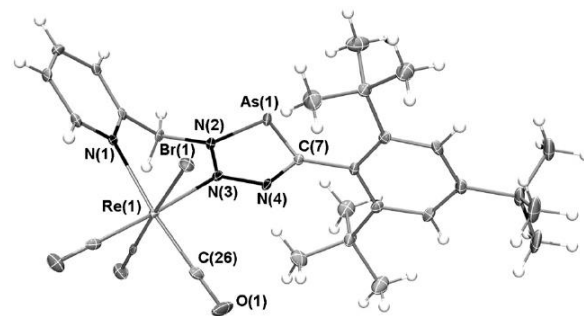
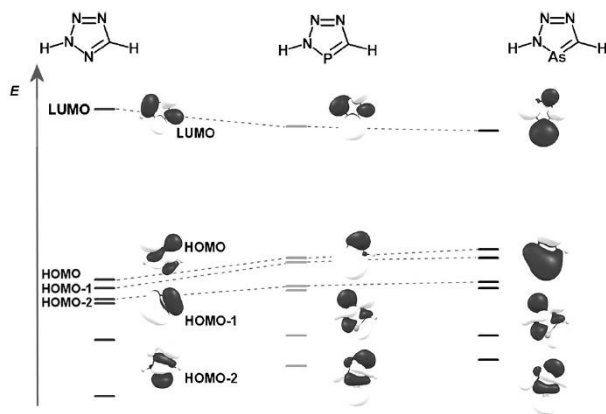


Arsaalkine – C-As Dreifachbindungen

- Strukturell verwandt mit $[\text{Mes}^*\text{NAs}]^+$ → Synthese beruht auf $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ Eliminierung

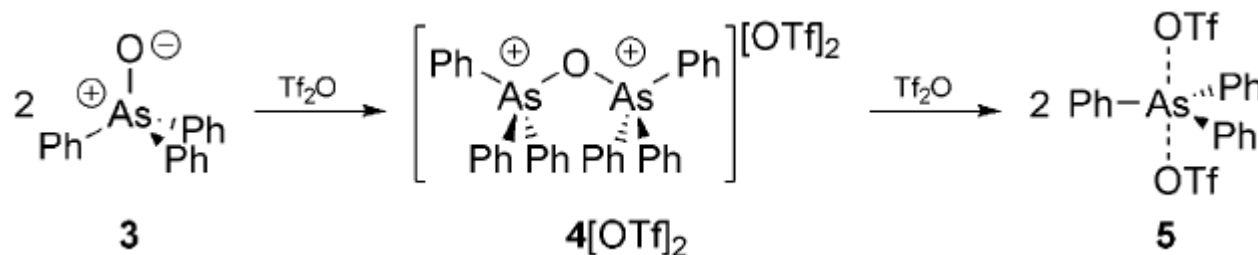


- Erst 2016 eine wirkliche Anwendung für dieses exotische Molekül

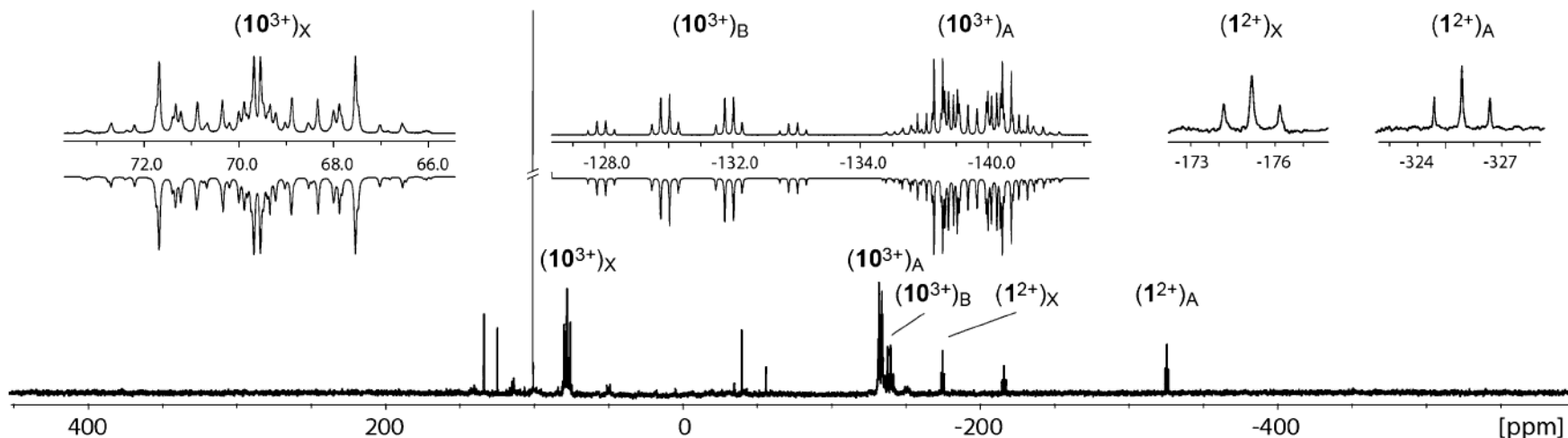


Arsen(V)-Verbindungen als Dechlorinierungsreagenzien

- $\text{Ph}_3\text{As}(\text{OTf})_2$ sehr starke Lewis-Säure, As–Cl Bindung ca. 107 kcal/mol \rightarrow potentielle Dechlorinierungsreagenzien

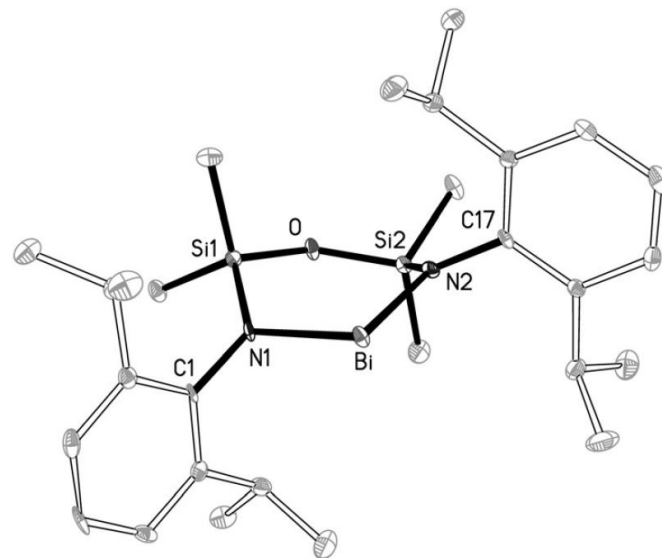
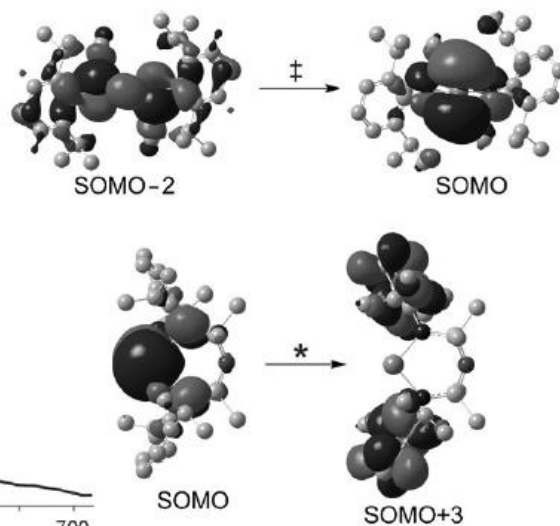
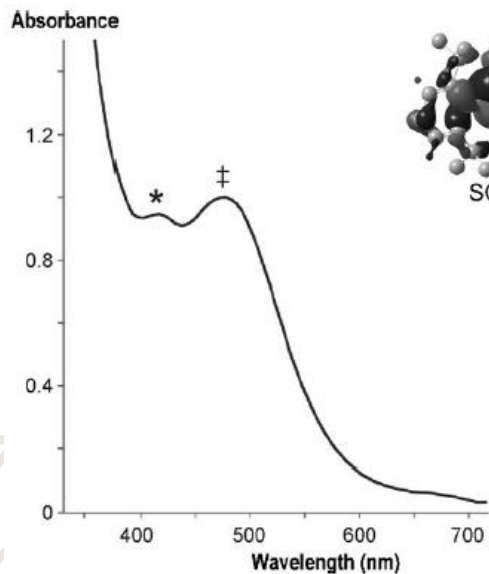
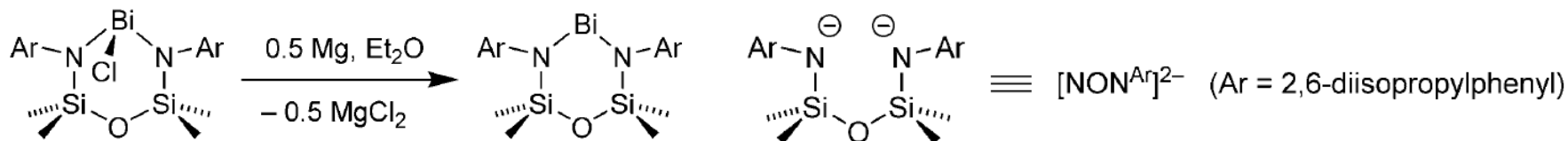


- Gezielte Abstraktion von einem Chlorid-Ion, oftmals schwierig



Bismut in der Oxidationsstufe II

- Reduzierte Formen von Bismut nicht stabil, meist Bildung von Bi(black) (Coles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 127, 10776)



Einige Exoten – Xe-C Verbindungen

- Kohlenstoff-Edelgas Bindungen können realisiert werden

