Pentelide der p-Block-Elemente

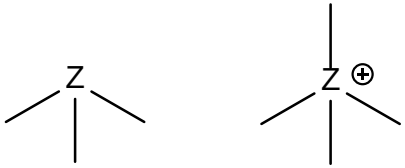
Allgemeines

Formel: E_mZ_n E = Hauptgruppenelement
Z = , P, As, Sb, Bi

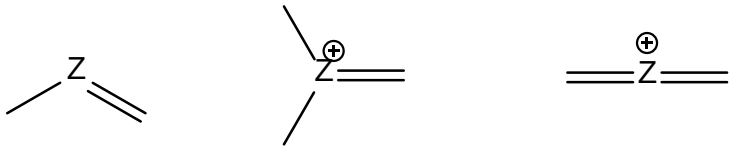
Vielfältigkeit teils größer, teils kleiner als die der HG-Chalkogenide E_mY_n weil

- Z kann drei oder vier kovalente Bindungen ausbilden

Einfachbindungen



Doppelbindungen



Dreifachbindungen

- E- und Z-Clusterbildung (letztere vielseitig z.B. P_n)
- Geringe Tendenz zur Bildung von E in höheren und in verschiedenen Ox.-Stufen

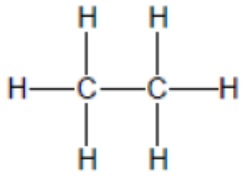
Zunehmende Bedeutung in der Materialforschung (Supraleitung, Keramiken, Halbleiter, etc.) !

Bor-Stickstoff Verbindungen

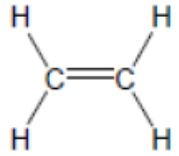
⇒ BN isoelektronisch mit CC ⇒ ‚anorganische Kohlenwasserstoff-Verbindungen'

⇒ Bornitrid, BN; Borazine, $(HBNH)_3$; Amminborane, H_3BNH_3; Aminoborane, $H_2B{=}NH_2$; Iminoborane, $HB{\equiv}NH$

Die Analogie zwischen BN- und CC-Verbindungen

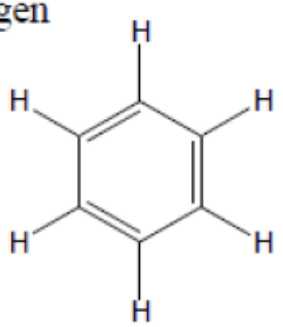


Ethan

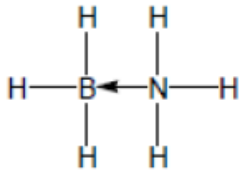


Ethen

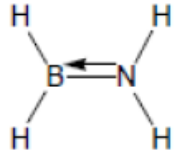
Ethin



Benzol

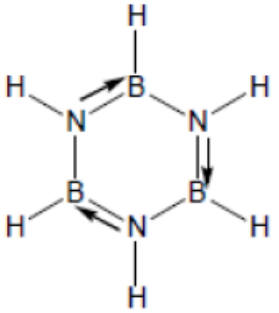


Amminboran



Aminoboran

Iminoboran

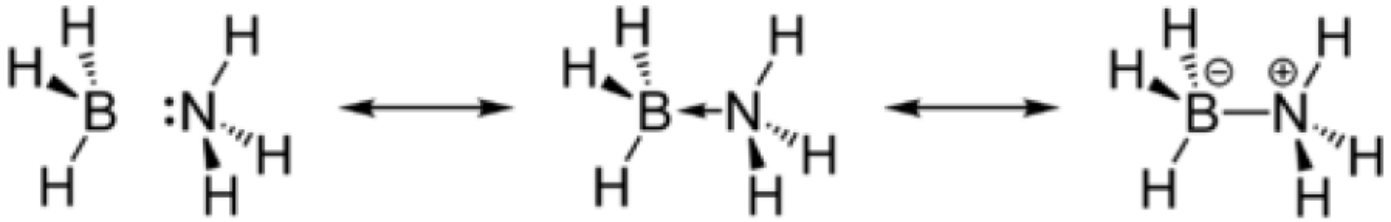


Borazin

H 2,1							**He**
Li 1,0	**Be** 1,5	**B** 2,0	**C** 2,5	**N** 3,0	**O** 3,5	**F** 4,0	**Ne**
Na 0,9	**Mg** 1,2	**Al** 1,5	**Si** 1,8	**P** 2,1	**S** 2,5	**Cl** 3,0	**Ar**

Bor-Stickstoff Verbindungen

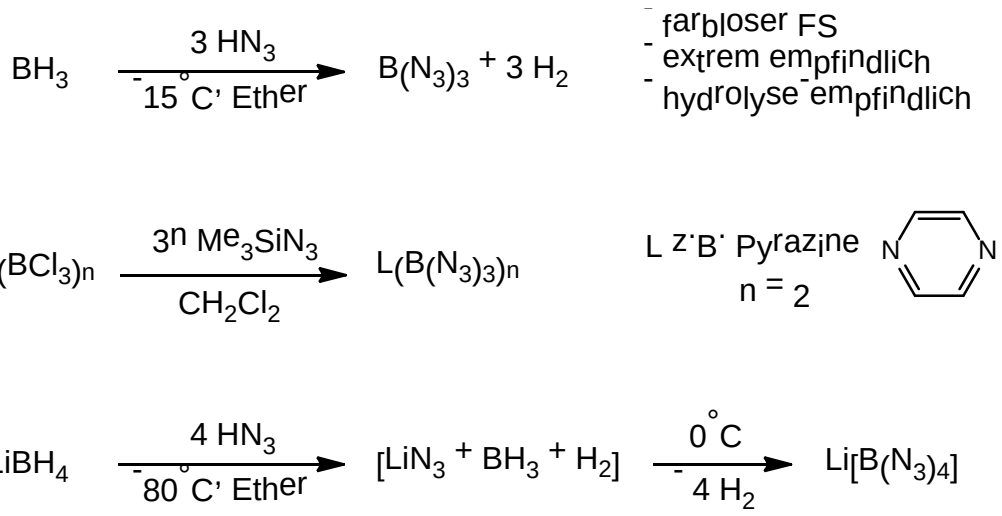
$BH_3.L + NH_3 \rightarrow H_3B.NH_3$



Eigenschaft	$H_3B.NH_3$	C_2H_6
Name	Amminboran	Ethan
Zahl der Valenzelektronen	14	14
d(B-N)/ *d*(C-C) / Å	1.58	1.54
polar/unpolar	polar	unpolar
Zustand bei RT	weißer Feststoff	farbloses Gas
m.p. / °C	104	-183

Bor-Azide

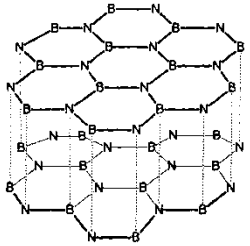
1954, Synthese von Bortriazid durch Egon Wiberg, Fortführung durch Peter Paetzold

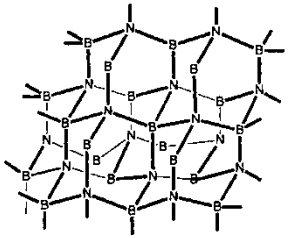


Inorg. Chem. **2001**, *40*, 1334.

- **Egon Wiberg (1901 – 1975)**
  - 1951 Professor und Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der LMU München.
  - Forschung an Be, Mg, **B**, Al
  - 1955 mit A. F. Holleman „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“
- **Nils Wiberg (1934 – 2007)**
  - 1972 apl. Prof. an LMU München
  - Forschung an Diimin und trans-2-Tetrazen
- **Peter Paetzold (1935 –)**
  - Dissertation bei E. Wiberg, Habilitation an LMU, Prof. an RWTH Aachen, Borchemie

Bornitride


α-Bornitrid


β-Bornitrid

Bornitrid (BN), Drei Modifikationen:

1. hexagonales α-BN
graphitähnliche Struktur, Schichten kondensierter $[B_3N_3]$-Ringe.
Graphitschichten ABAB auf Lücke, BN Schichten ABAB auf Deckung B über N
⇒ farblos, nichtleitend, nicht brennbares, hitzebeständiges Schmiermittel.

$B_2O_3 + 2\ NH_3 \rightarrow 2\ BN + 3\ H_2O$ (800 - 1200°C)
$B_2O_3 + 3\ C + N_2 \rightarrow 2\ BN + 3\ CO$ (1800 - 1900°C)
$BBr_3 + 3\ NH_3 \rightarrow 3\ HBr + B(NH_2)_3 \rightarrow BN + 2\ NH_3$


Schleifstifte mit Borazon

2. kubisches β-BN (Borazon)
Zinkblende-Struktur analog Diamant. Zweithärtestes Material nach Diamant jedoch oxidationsbeständiger. ⇒ Schleifmittel

α-BN + 1500-2200°C + 50-90kbar + kat. Li_3N → β-BN

3. metastabile Wurtzit-Struktur γ-BN
Hexagonale Diamantstruktur

Härtegrad nach Knoop	
Diamand	8800
C-BN	4500
SiC	2700
Korund	2200

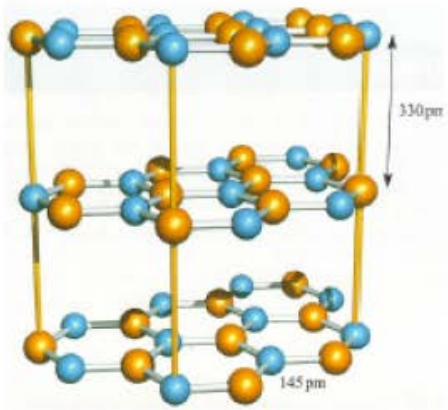
Weitere Härteskalen: Mohs, Vikers, ...

Bornitride

Bornitrid: Anorganisches-Graphit oder –Diamant ?

⇒ BN isoelektronisch mit CC ⇒ ‚anorganische Kohlenwasserstoff-Verbindungen'

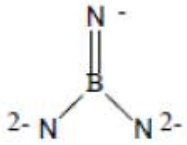
Eigenschaften	α-BN	β-BN
Struktur-Typ	Schichten-Graphit	Diamant
d(B-N) / Å	1.446	1.56
Abstand zwischen Schichte	3.33 Å	-
‚Anorganisches .....?'	‚anorganischer Graphit'	‚anorganischer Diamant'
elektr. Leitfähigkeit ?	Isolator	nein
Trivialname	-	Borazon
Härte	Schmiermittel	Nur Diamant ist härter
Farbe	weiß	



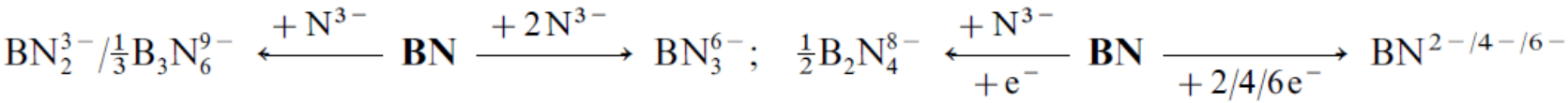
γ-BN ist auch bekannt

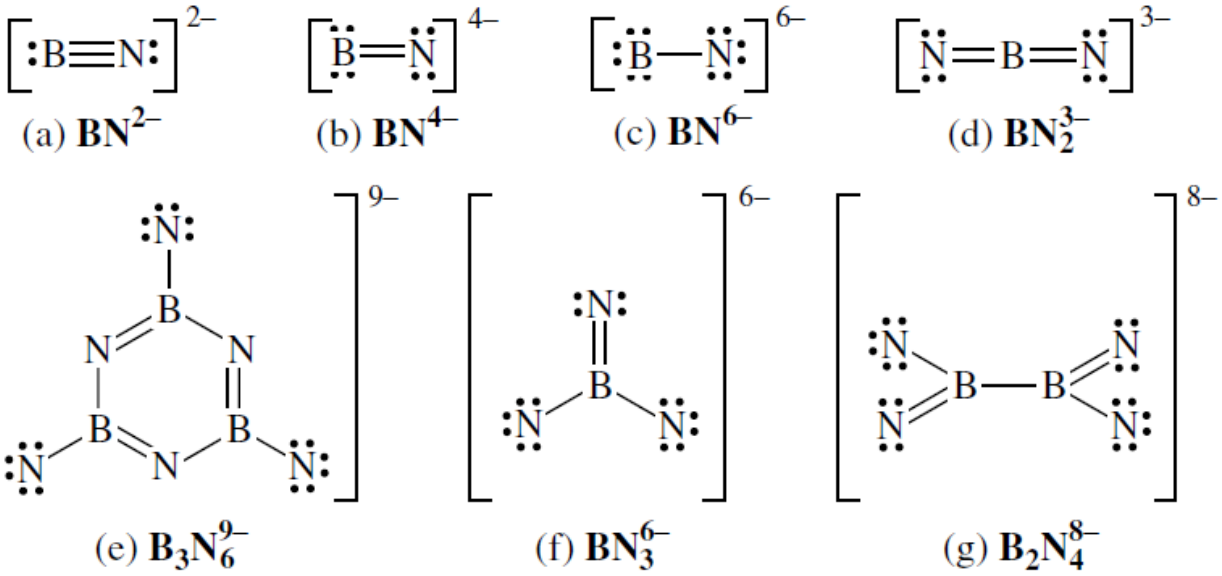
$$2\,Na + NaN_3 + BN \longrightarrow Na_3BN_2 + N_2$$

auch bekannt:
$[BN_3]^{6-}$ und $[B_2N_4]^{8-}$



Nitridoborate



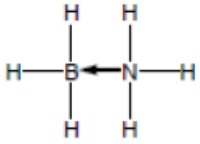
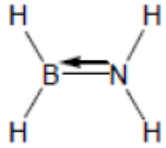


Isoelektronisch zu: BO_3^{3-}, CO_3^{2-} $C_2O_4^{2-}$

Bor-Stickstoff Verbindungen

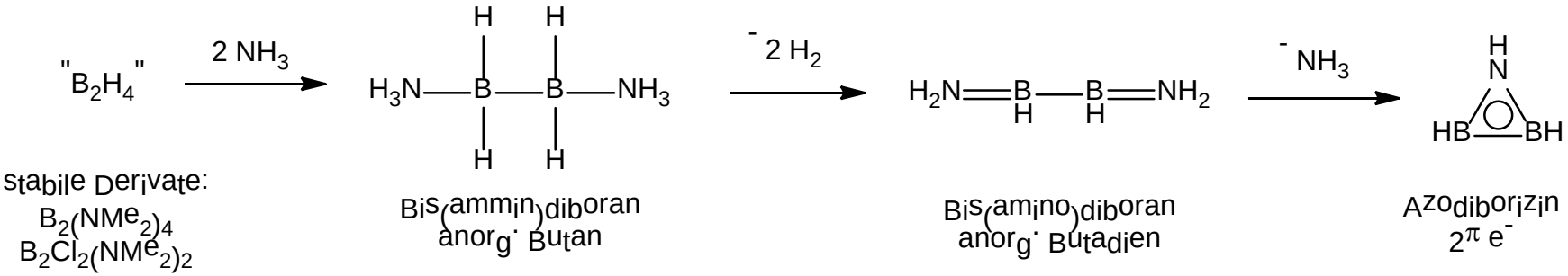
Amminboran, Aminoboran und Iminoboran

⇒ BN isoelektronisch mit CC ⇒ ‚anorganische Kohlenwasserstoff-Verbindungen'

Eigenschaften	Amminboran	Aminoboran	Iminoboran
‚anorganisches.....'	‚anorganisches Ethan'	‚anorganisches Ethen'	‚anorganisches Ethin'
Beispiel	H_3BNH_3	X_2BNR_2	XBNR
Punktgruppe	C_{3v}	C_{2v} (für R = H)	$C_{\infty v}$ (für R = H)
Anordnung der Atome	tetraedrische B-Atome tetraedrische N-Atome	trigonal-planar am B-Atom trigonal-planar am N-Atom	linear
Allgemeine Eigenschaften	farbloser Feststoff	* polymerisiert leicht * H_2BNH_2 als Monomer instabil	*HBNH = sehr instabil *polymerisiert bei RT *kann bicyclische Trimere bilden ‚anorganisches Dewar-Benzol' * normalerweise nicht monomer
Reaktivität		reaktiver als Ethen	reaktiver als Ethin
			

Bor-Stickstoff Verbindungen

Diboran-Abkömmlinge



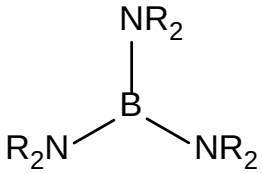
stabile Derivate:
$B_2(NMe_2)_4$
$B_2Cl_2(NMe_2)_2$

Bis(ammin)diboran
anorg. Butan

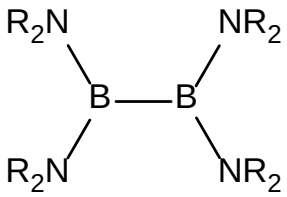
Bis(amino)diboran
anorg. Butadien

Azodiborizin
$2\pi\ e^-$

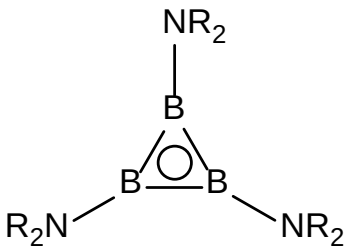
B(III)



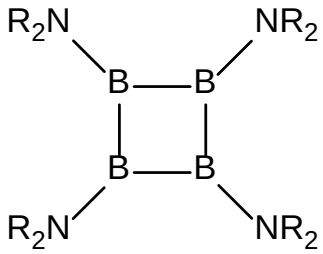
B(II)



B(I)



B(I)

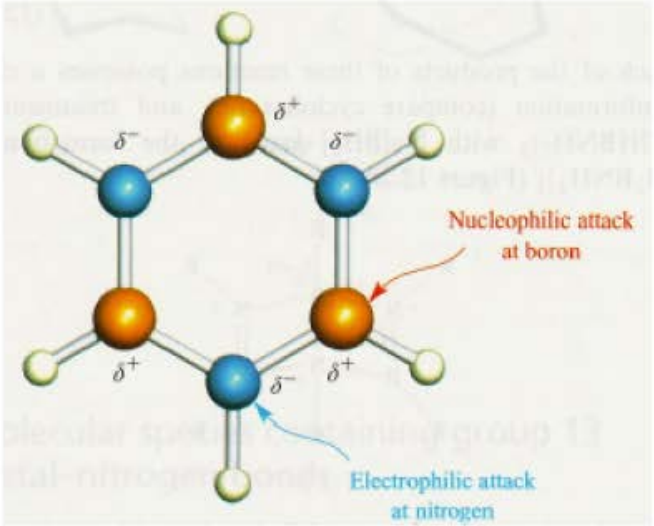


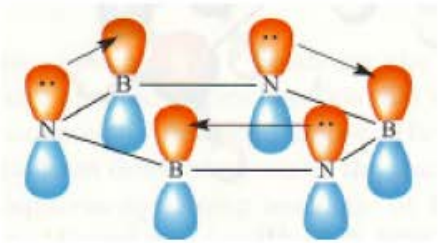
Bor-Stickstoff Verbindungen

Borazin

$$\Rightarrow 3/2\ B_2H_6 + 3\ NH_3 \xrightarrow{250 < T > 300°C} B_3N_3H_6 + 6\ H_2$$

- ⇒ farbloses Flüssigkeit
- ⇒ bpt. = 55°C
- ⇒ planarer 6-Ring
- ⇒ trigonal-planare B-Atome bzw. N-Atome
- ⇒ ähnliche physikalische Eigenschaften wie Benzol
- ⇒ ‚anorganisches Benzol'
- ⇒ alle B-N-Bindungslängen sind gleich im Borazin
- ⇒ *d*(B-N) = 1.436 Å; *d*(C-C) (Benzol) = 1.397 Å
- ⇒ reaktiver als Benzol
- ⇒ isoelektronisch und isostrukturell mit Benzol
- ⇒ addiert leicht 3 äquivalente HX bei RT
  - ⇒ ‚gesättigtes anorganisches Cyclohexan'

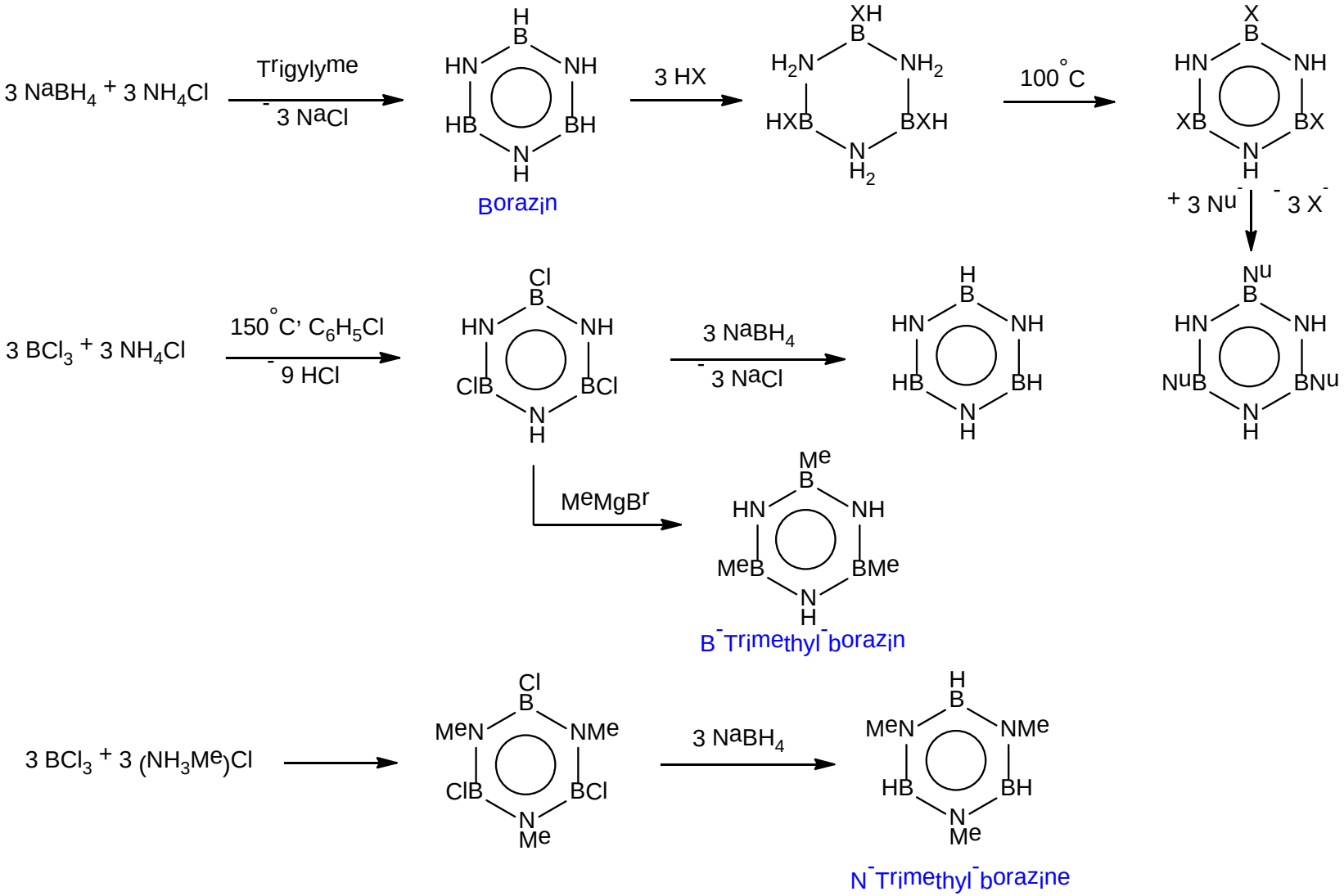




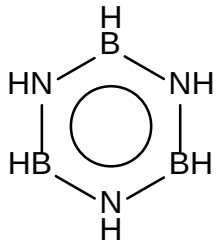
Eigenschaft	$B_3N_3H_6$	C_6H_6
M / g mol^{-1}	80.5	78.1
m.p. / °C	-57	6
b.p. / °C	55	80
ρ / g cm^{-3} (flüssig @ m.p.)	0.81	0.81
Punktgruppe	D_{3h}	D_{6h}
Bindungslängen / Å	B-N 1.44	C-C 1.42
	B-H 1.20	C-H 1.08
	N-H 1.02	

Borazin

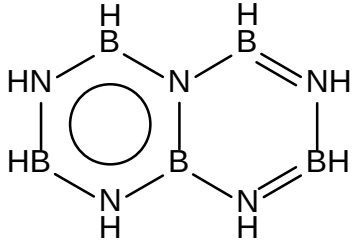
Alternative Synthesen:

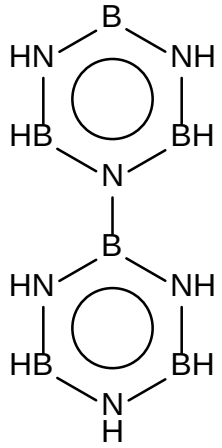


Borazin



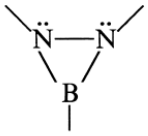
5 Tage, 380 °C



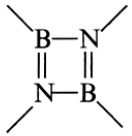


Borazin anorganisches Naphtalin anorganisches Diphenyl

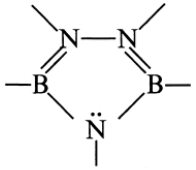
weitere Bor-Stickstoff Heterocyclen:



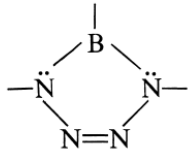
Diazabora-cyclopropane



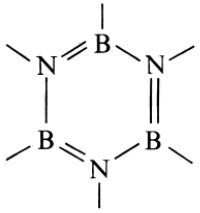
1,3-Diaza-2,4-diboretidine



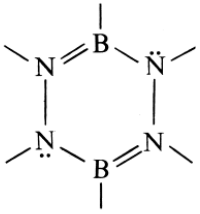
1,2,4-Triaza-3,5-diborolidine



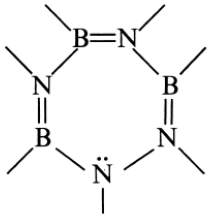
1,4-Dihydro-tetrazaborole



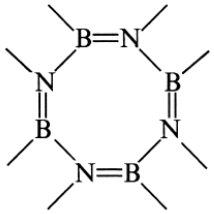
Borazine 1,3,5-Triaza-2,4,6-triborinane



1,2,4,5-Tetraza-3,6-diborinane

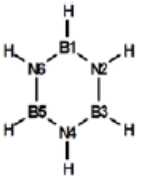


1,2,4,6-Tetraza-3,5,7-triborepane

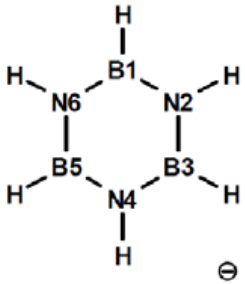


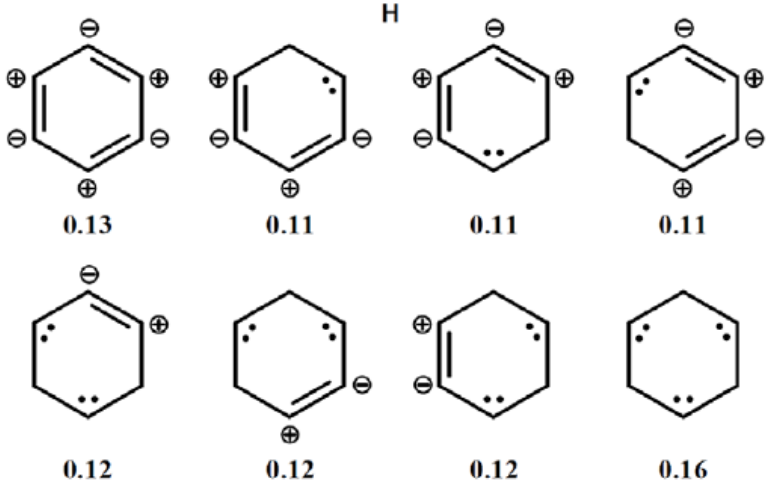
1,3,5,7-Tetraza-2,4,6,8-tetraborocane

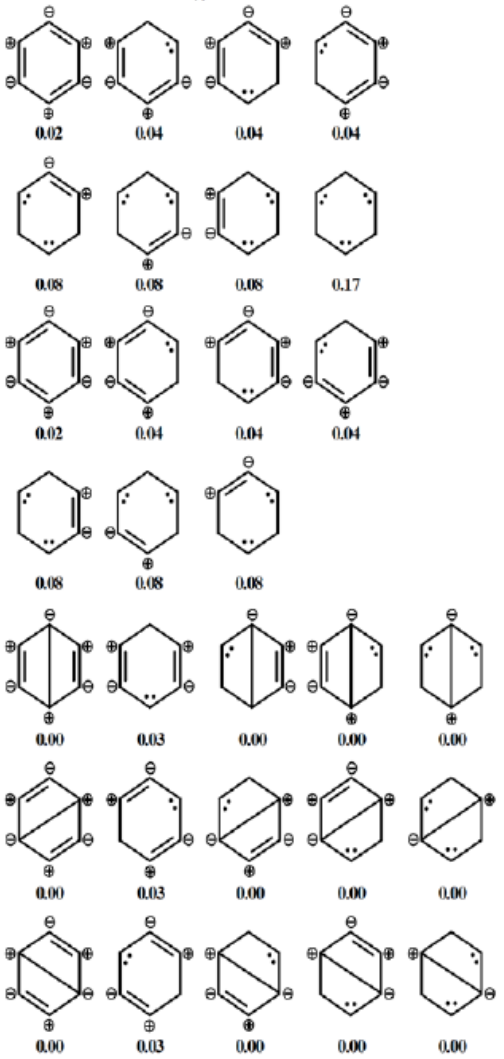
Borazin



Delokalisierte VB-Strukturen für Borazin
(oben: Numerierungsschema,
unten: VB-Strukturen und Hiberty-Gewichte)





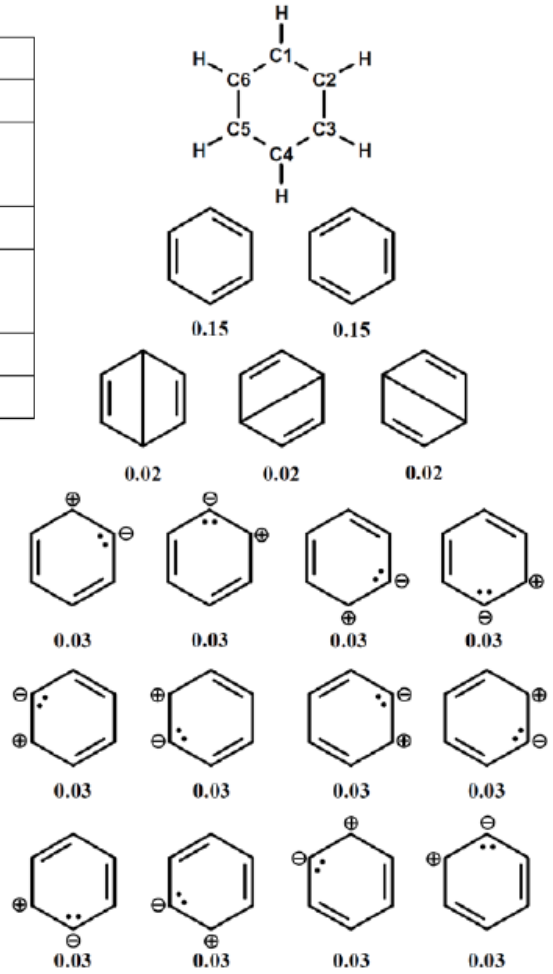


Lokalisierte VB-Strukturen für Borazin
(oben: Numerierungsschema, unten: VB-Strukturen und Hiberty-Gewichte).

Borazin

Stabilisierungsenergien (ASE), $\Delta E = E_{lok.} - E_{delok.}$

	$B_3N_3H_6$	C_6H_6
Anzahl lokalisierter Strukturen	8	15
$-E^{VB}$(lokalisiert) / a.u.	240.988085	230.590891
Anzahl delokalisierter Strukturen	30	55
$-E^{VB}$(delokalisiert) / a.u.	241.074396	230.663981
$\Delta E = ASE$ / kcal mol^{-1}	54.1	45.8



Ausgewählte, wichtige delokalisierte VB-Strukturen für Benzol
(oben: Numerierungsschema, unten: VB-Strukturen und Hiberty-Gewichte).

Borazin

(a) Mulliken (Chirgwin-Coulson): $W_i = \Sigma_j C_j C_i S_{ij}$ (wobei C_i und C_j die Koeffizienten der Wellenfunktionen für die VB-Strukturen **i** und **j** sind, und S_{ij} die Überlappungsintegrale für die Wellenfunktionen dieser Strukturen),

(b) Löwdin: $W_i = (C'_i)^2$ wobei C'_i der Koeffizient der orthonormierten Wellenfunktion für die Struktur **i** ist,

(c) Hiberty: $W_i = C_i^2 / \Sigma\, C_i^2$. Es ist interessant, an dieser Stelle ebenfalls anzumerken, dass auch die Hiberty-Gewichte indirekt die Größe des Überlappungsintegrals S berücksichtigen:

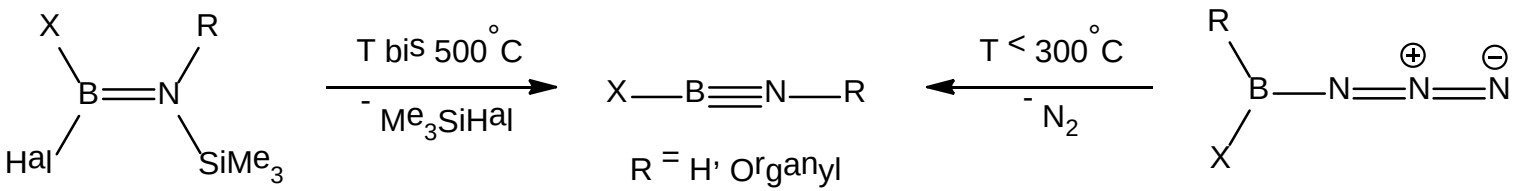
$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

$$C_1^2 + C_2^2 + 2\, C_1\, C_2\, S_{12} = 1$$

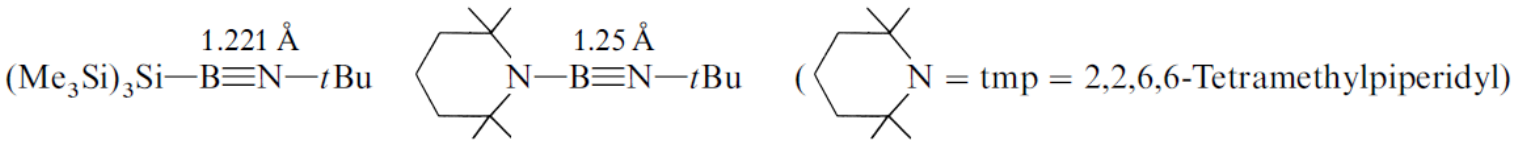
$$C_1^2 + C_2^2 = 1 - 2\, C_1\, C_2\, S_{12}$$

$$w_1 = \frac{c_1^2}{1 - 2c_1c_2S_{12}} \approx c_1^2\,(1 + 2\, c_1\, c_2\, S_{12})$$

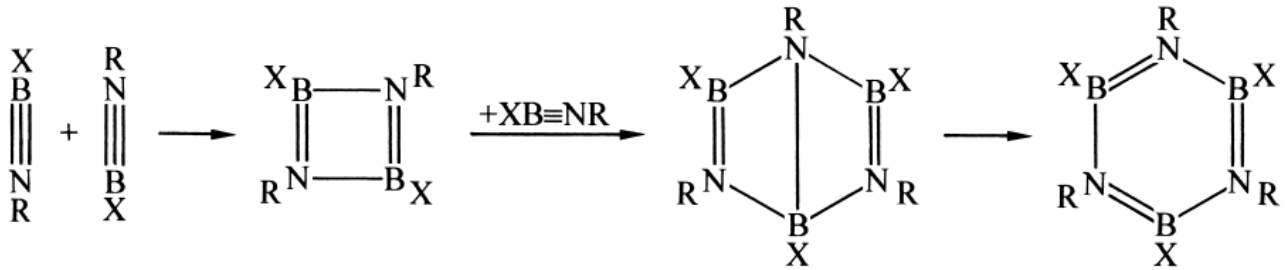
Iminoborane



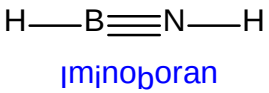
Beispiele:



Oligomerisierung: Thermische Stabilisierung falls Substituenten nicht zu sperrig (Me, Et, iPr)

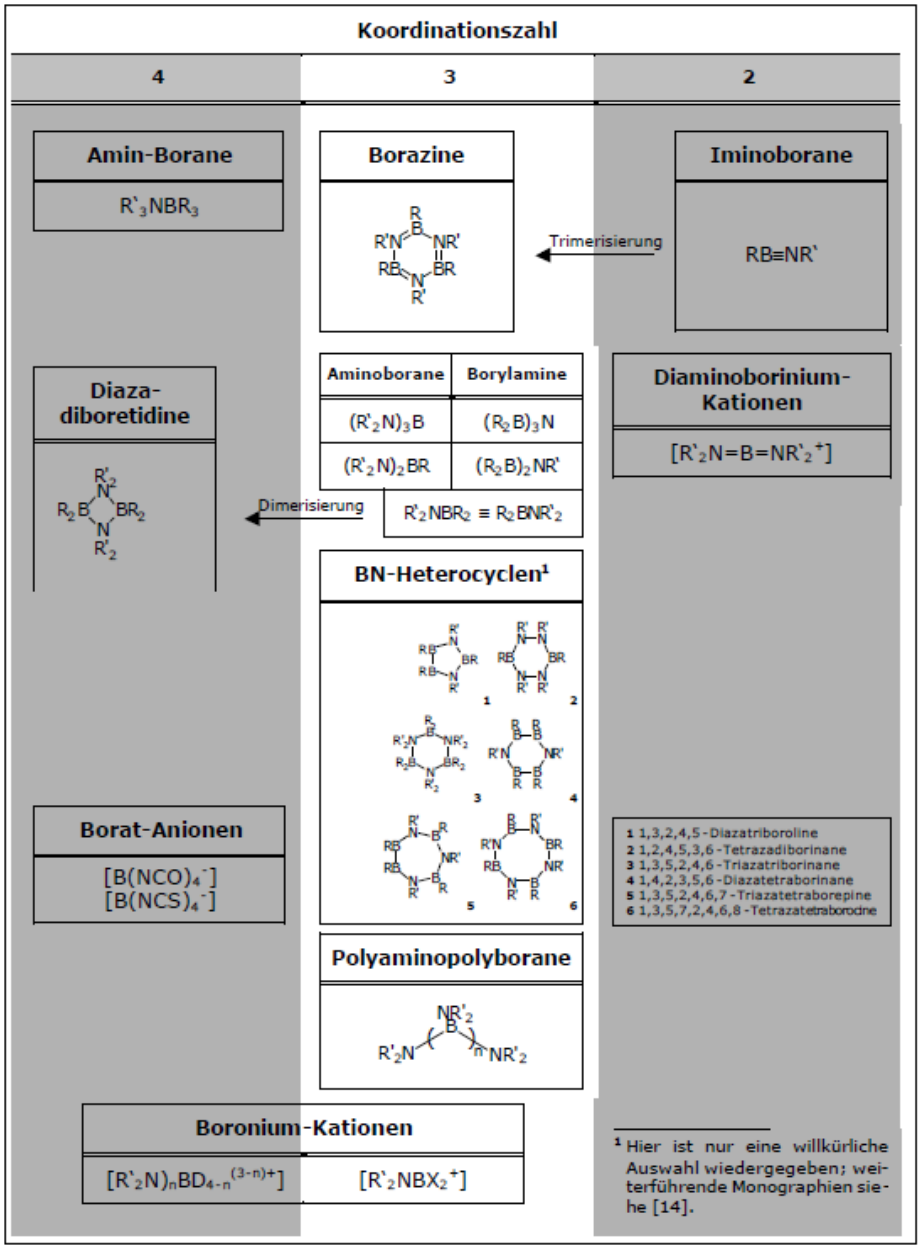


(l) $B_2N_2R_2X_2$ (m) $B_3N_3R_3X_3$ (n) $B_3N_3R_3X_3$



Monomeres Iminoboran wurde in der Matrix durch Photolyse von Amminboran und Abkühlen durch fl. Helium isoliert.

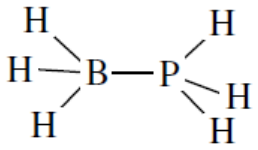
Bor-Stickstoff Zusammenfasssung



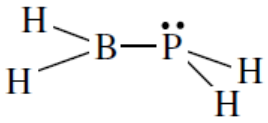
Bindung	d [pm]	%	Bindung	d [pm]	%
C—C	154	0	B—N	158	0
C⋯⋯C[1]	140	8	B⋯⋯N[1]	144	9
C═C	133	13	B═N	141	11
C≡C	118	23	B≡N[2]	126	29

Bor-Phosphor Verbindungen

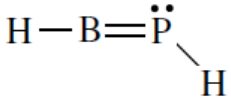
Gleiche Elektronegativitäten (EN B/N/P = 2.0/3.0/2.1) → weniger polare Bindungen!



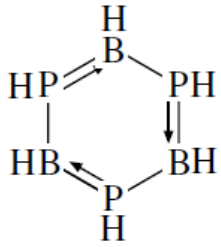
Phosphanboran
(d_{BP} = 1.93 Å)



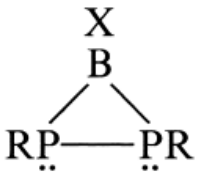
Phosphinoboran
(„*Phosphanylboran*“)
(d_{BP} = 1.89 ± 0.05Å)



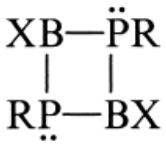
Phosphiminoboran
(„*Phosphandiylboran*“)
(d_{BP} ca. 1.75 Å)



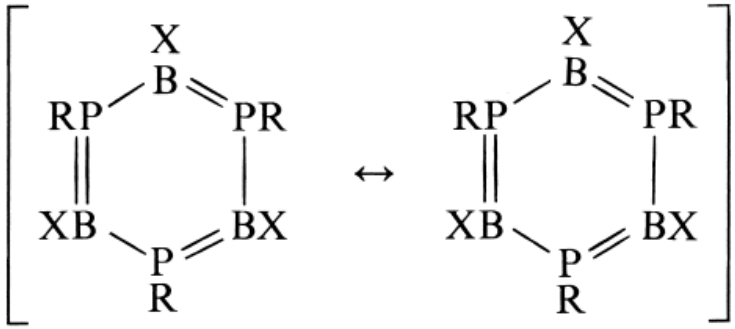
Borphosphin
(d_{BP} ca. 1.84 Å)



Diphosphaborirane



Diphosphadiboretane

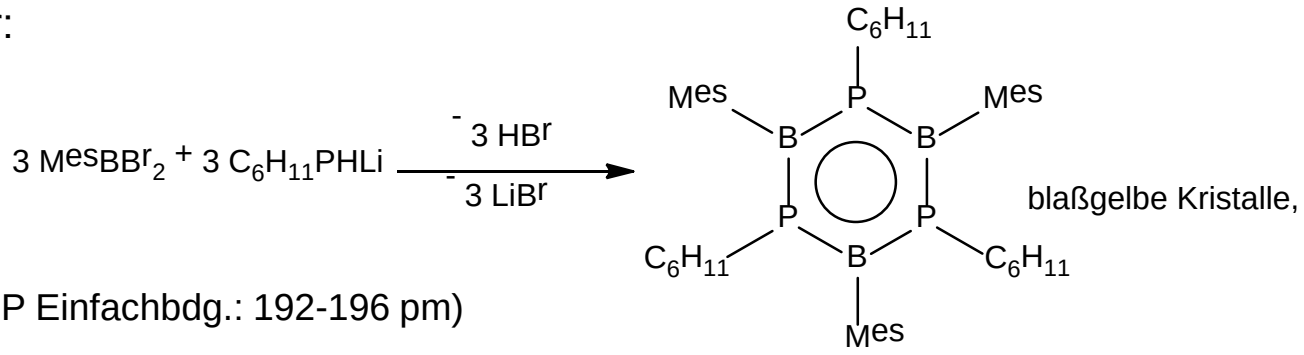


Borphosphine („Triphosphatriborine“)

z.B. R = Ph, X = Mes

Bor-Phosphor Verbindungen

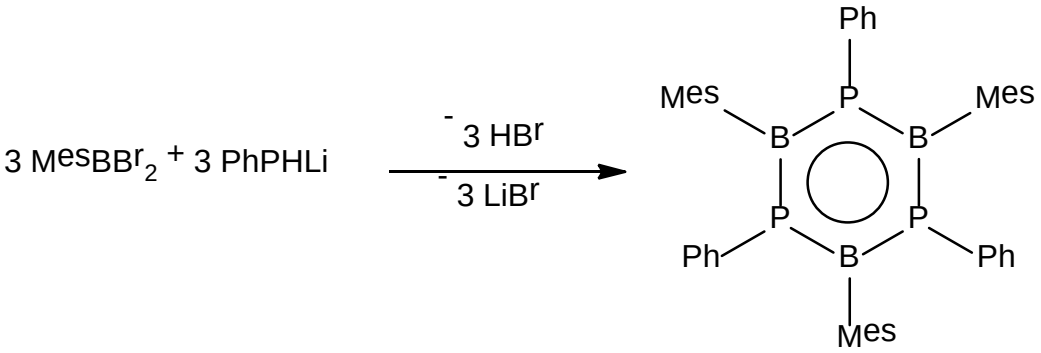
1987, Philip Power:



blaßgelbe Kristalle,

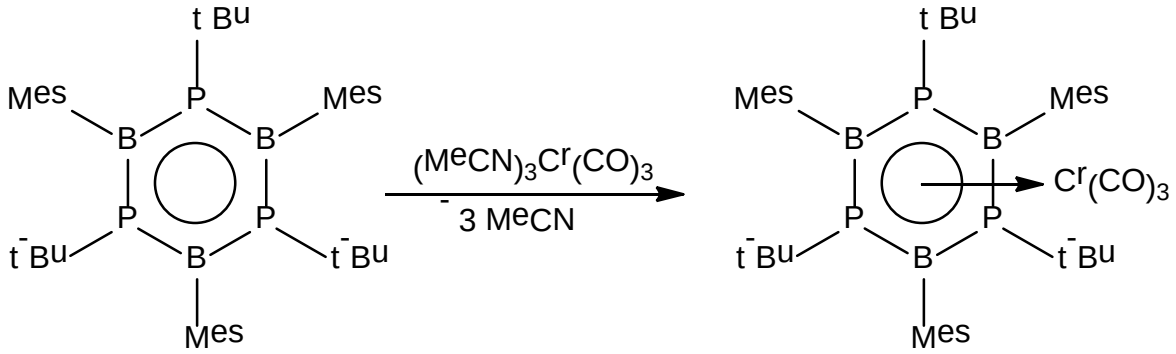
- planar
- d(B-P) = 184 pm (B-P Einfachbdg.: 192-196 pm)
- $\delta^{31}P$ = 51.9 ppm
- $\delta^{11}B$ = 52.6 ppm (breit)

1989

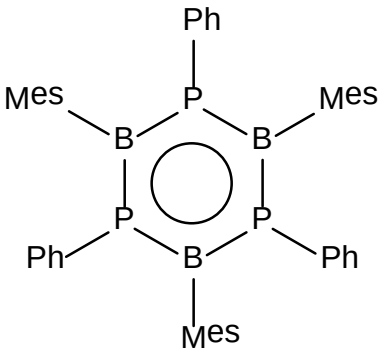


gelbe Kristalle,
Smp.: >275°C

1993, Nöth/Paine:



goldgelbe Nadeln,
NMR Beweis für
hexahapto-
Koordination



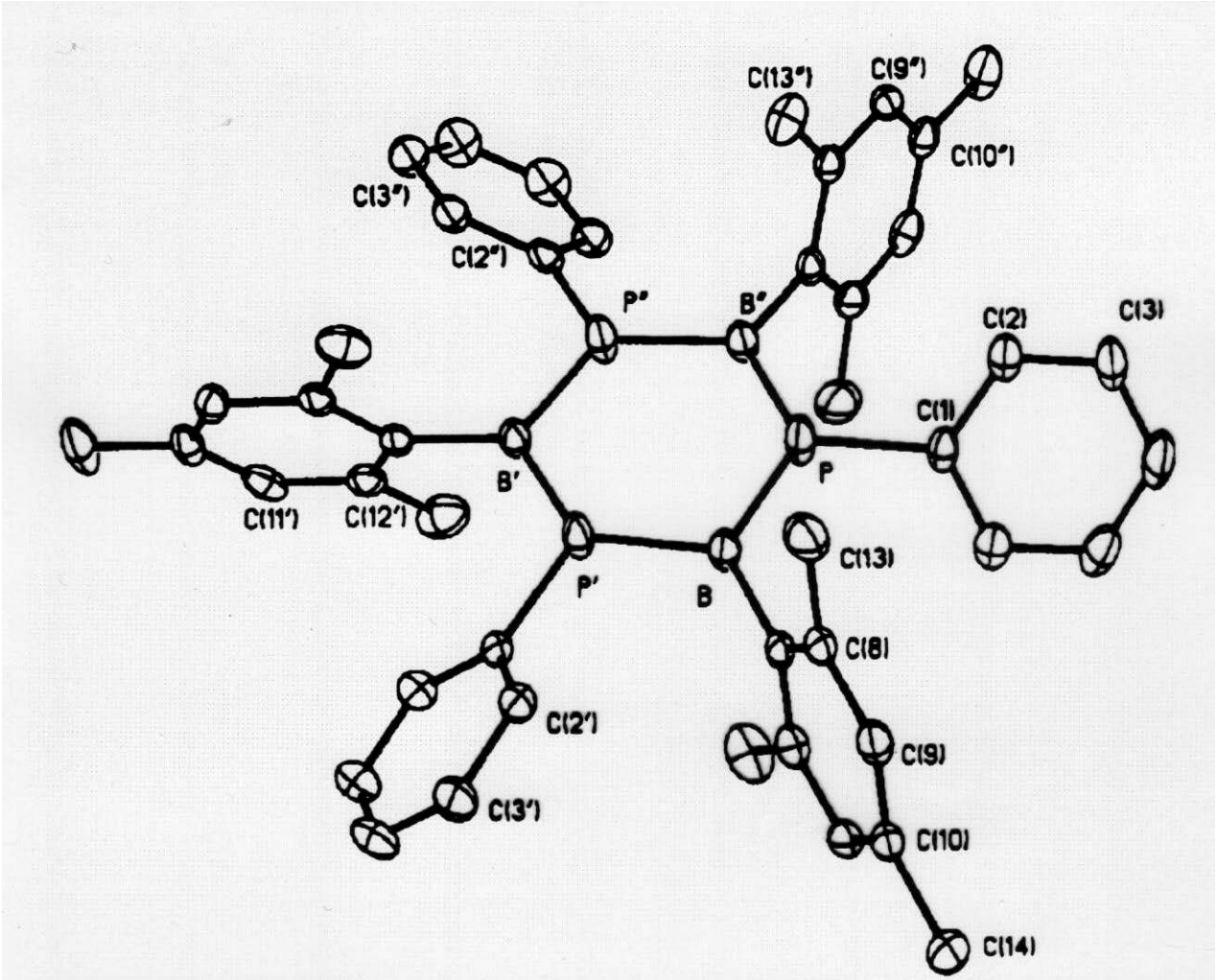
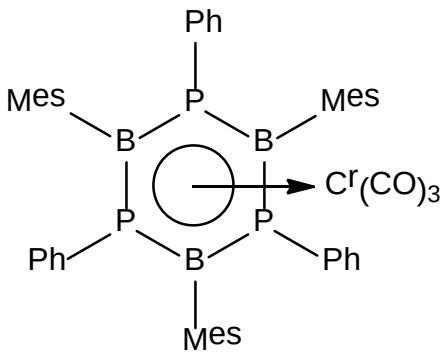
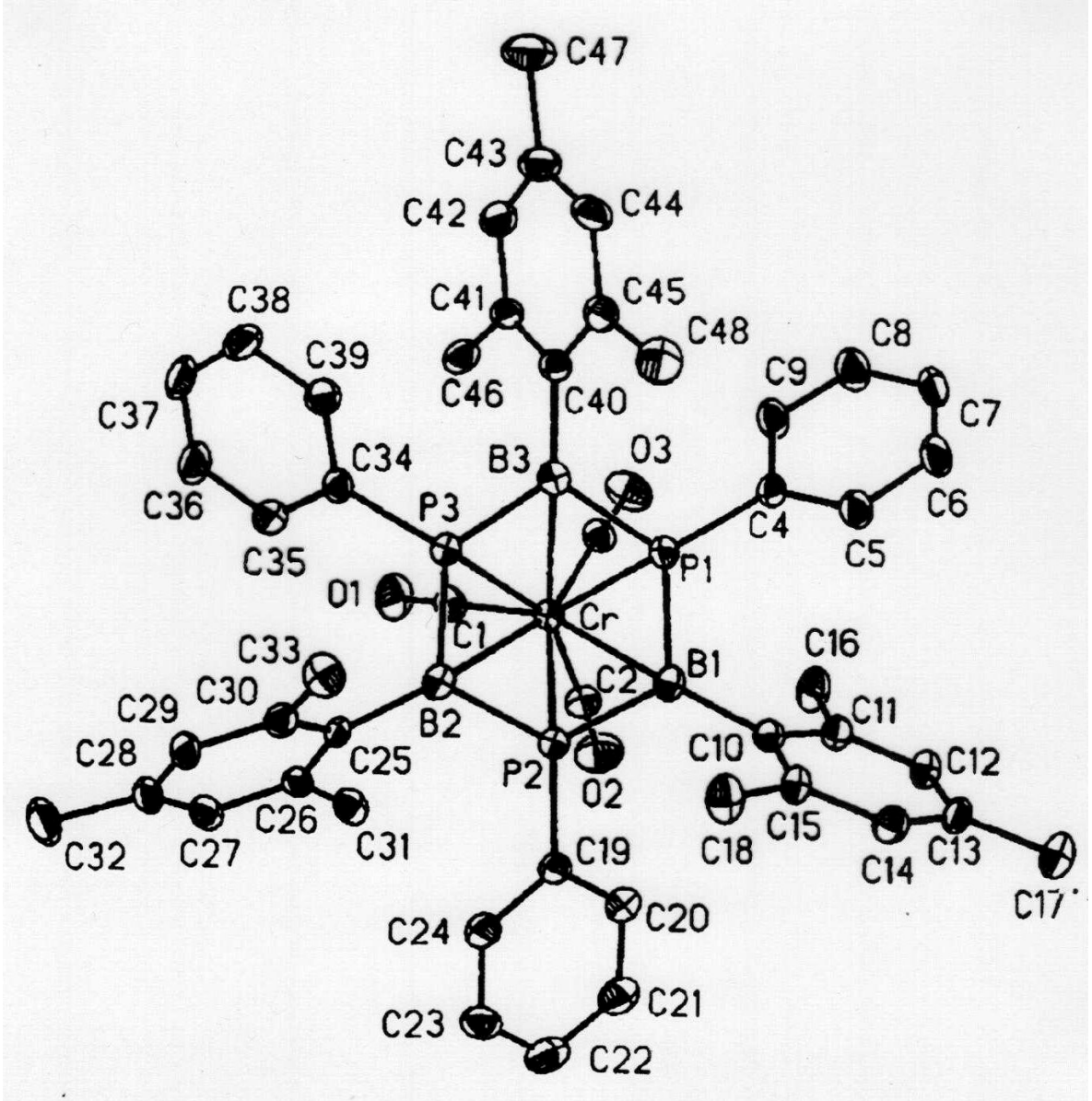


Figure 1. Computer-generated thermal ellipsoid plot of **1** (at 30% probability level). Important bond distances (Å) and angles (deg) are P–B = 1.839 (3), P–B″ = 1.845 (2), B–P′ = 1.844 (4), P–C(1) = 1.802 (3), B–C(7) = 1.567 (3), B–P–B″ = 124.5 (2), B–P–C(1) = 118.3 (1), C(1)–P–B″ = 115.5 (1), P–B–P′ = 114.9 (1), C(7)–B–P′ = 122.0 (2), and P–B–C(7) = 123.1 (2).

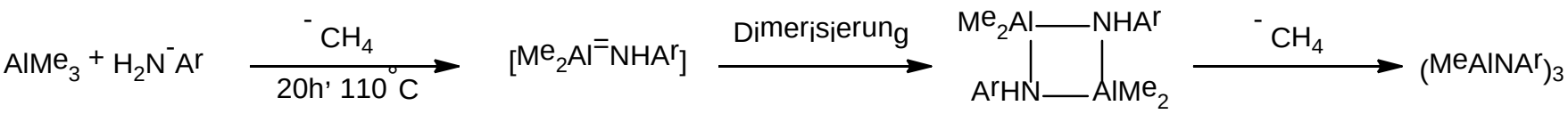
Bor-Phosphor Verbindungen

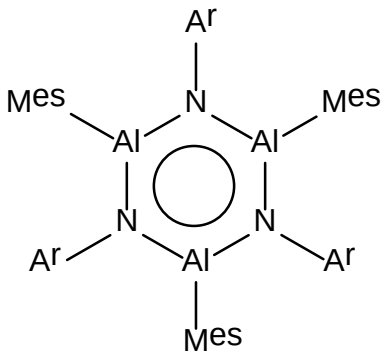


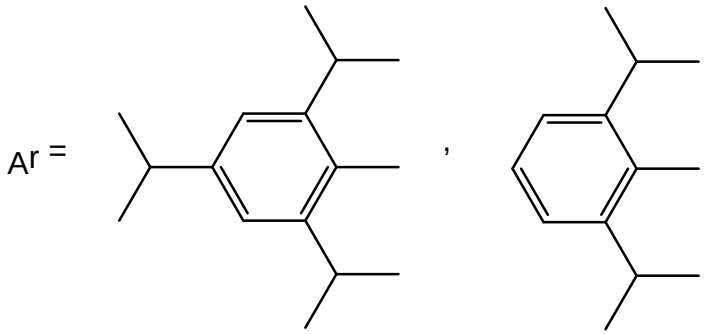


Aluminium-Stickstoff Verbindungen

Iminoalane bilden in der Regel Käfigverbindungen, aber bei Wahl des richtigen Substituenten einen 6-gliedrigen Ring







- planar
- Al-N: 170 pm
- <(NAlN): 115°
- <(AlNAl): 125°

Aluminiumnitrid (AlN)

ist ein weißer brennbarer, aber schwer entzündbarer pulverförmiger Feststoff mit ammoniakartigem Geruch, der sich in Wasser zersetzt. Er kristallisiert in der Wurtzit-Struktur und ist ein III-V Halbleiter.

$Al_2O_3 + 9\ C + 4\ NH_3 \rightarrow AlN + 3\ CH_4 + 6\ CO$

Silicium-Stickstoff Verbindungen

Siliciumazide

1954:

$$SiCl_4 \xrightarrow[\text{Benzol}]{NaN_3\ (ex.)} Si(N_3)_4 \qquad T_{dec.}: 0^\circ$$

$LiAlH_4$
20-30h
90%

$H_3Si(N_3)$ sonst nur organische Silane z.B. $TMSN_3$

2002:

$$SiCl_4 \xrightarrow[0^\circ C,\ MeCN]{PNP(N_3)\ ex.} (PNP)_2[Si(N_3)_6]$$

Hexaazido-silikat Anion

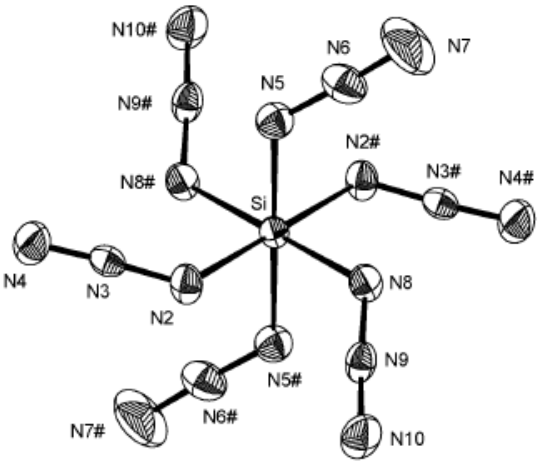


Figure 1. DIAMOND plot of the anion $[Si(N_3)_6]^{2-}$ in **1** (view down the pseudo-S_6 axis). Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): Si−N2 1.866(1), Si−N5 1.881-(1), Si−N8 1.867(1), N2−N3 1.198(2), N3−N4 1.144(2), N5−N6 1.201-(2), N6−N7 1.144(2), N8−N9 1.207(2), N9−N10 1.146(2), Si−N2−N3 126.5(1), Si−N5−N6 122.6(1), Si−N8−N9 121.9(1), N2−Si−N5 90.16-(6), N2−Si−N8 89.32(6), N5−Si−N8 90.30(6), N2−N3−N4 175.3(2), N5−N6−N7 176.4(2), N8−N9−N10 176.1(2).

Filippov et al., *JACS*, **2002**, *124*, 12396

Silicium-Stickstoff Verbindungen

Siliciumnitrid

Nitridierungsverfahren:

$$3\,Si + 2\,N_2 \xrightarrow{1100\text{-}1400\,^{\circ}C} Si_3N_4$$

Carbothermisches Reduktionsverfahren:

$$3\,SiO_2 + 6\,C + 2\,N_2 \xrightarrow[6\,CO]{} Si_3N_4$$

Diimidverfahren:

$$3\,SiCl_4 + 4\,NH_3 \xrightarrow[12\,HCl]{} Si_3N_4$$

Gasphasenabscheidung:

$$3\,SiH_4 + 4\,NH_3 \xrightarrow[12\,H_2]{} Si_3N_4$$

DT Swiss Kugellager basierend auf dem nicht-oxidischen keramischen Material Silicium Nitrid (Si_3N_4) welches extrem widerstandfähig, abnutzungs- und korrosionsresistent ist.

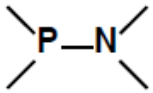
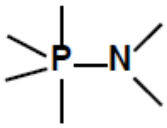
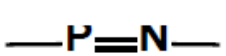
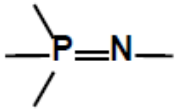
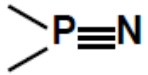
- Beständig gegen viele Metallschmelzen, Säuren (Ausnahme HF).
- Basen greifen Si_3N_4 unter NH_3 Bildung an
- Passivierung durch Sauerstoff (→SiO_2) bei höheren Temperaturen

α-Si_3N_4	β-Si_3N_4	γ-Si_3N_4
trigonal, 3.17 g ccm^{-1}	hexagonal, 3.20 g ccm^{-1}	kubisch, technisches Endprodukt
< 1500 °C	> 1500 °C	~3.90 g ccm^{-1}
		Sintern bei N2 Überdruck (2000bar)

Phosphor-Stickstoff Verbindungen

Bekannte binäre P-N-Verbindungen:

P_3N_5, $P(N_3)_3$, $P(N_3)_5$, P_3N_{21}, $N_5^+P(N_3)_6^-$, $P(N_3)_4^+$ und $P(N_3)_6^-$

P-N single bonds		**P=N double bonds**		**P≡N triple bonds**	
phosphazanes		phosphazenes		phosphazines	
P(+3)	P(+5)	P(+3)	P(+5)	P(+3)	P(+5)
Amino-phosphane	Amino-phosphorane	Imino-phosphane	Imino-phosphorane	Nitrido-phosphane	Nitrido-phosphorane
e.g. 	*e.g.* 	*e.g.* 	*e.g.* 	*e.g.* 	*e.g.* 

Nitridophosphate z.B. Li_7PN_4, Ca_2PN_3: → AK Schnick

Phosphor-Stickstoff Verbindungen

P_3N_5

- Triphosphorpentanitrid ist das Endglied der Kondensation von Nitridophosphaten
- unlöslicher, farbloser, geschmackloser Feststoff
- 2 Modifikationen (α moniklin, γ orthorhombisch Hochdruck- und Hochtemperaturform)

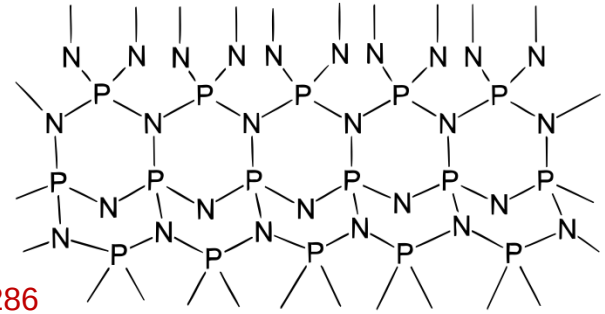
Synthesen:

- $3\ PCl_5 + 5\ NH_4Cl \rightarrow P_3N_5 + 20\ HCl$
- Pyrolyse von $[P(NH_2)_4]I$ bei 825°C

  $[P(NH_2)_4]I \rightarrow P_3N_5 + 3\ NH_4I + 4\ NH_3$
- Hydrolyse bei 250°C:

  $P_3N_5 + 12\ H_2O \rightarrow 3\ H_3PO_4 + 5\ NH_3$
- Thermolyse >800°C:

  $P_3N_5 \rightarrow 3\ PN$ (metastabil) + N_2



W. Schnick et al, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 281–286

Phosphor-Stickstoff Verbindungen

Phosphorazide

Buder, *ZAAC*, **1975**, *415*, 263:

			^{31}P NMR
PCl_3	$\xrightarrow[SO_2,\ 0\ ^\circ C]{3\ NaN_3}$	$P(N_3)_3 + 3\ NaCl$	16 ppm
$OPCl_3$	$\xrightarrow[SO_2\ od.\ MeCN]{3\ NaN_3}$	$OP(N_3)_3 + 3\ NaCl$	0.8 ppm
PCl_5	$\xrightarrow[MeCN,\ <-20\ ^\circ C]{5\ NaN_3}$	$P(N_3)_5\ ? + 5\ NaCl$	184 ppm
		$\xrightarrow{\Delta T}\ P(N_3)_3 + 3\ N_2$	

anionisch:

$$PCl_5 \xrightarrow[MeCN,\ <-20\ ^\circ C]{10\ NaN_3} Na[P(N_3)_6] + 5\ NaCl / 4NaN_3$$

hochexplosiv !

Hexaazido-phosphat

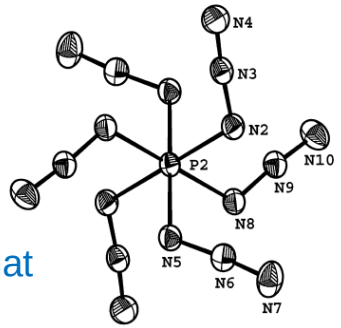


Figure 2. Projection of the $[P(N_3)_6]^-$ anion in **2** down the S_2 axis. The P2 atom is located at a center of inversion. Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. Bond lengths (Å) and angles (deg): P2−N2 1.8121(12), P2−N5 1.8040(12), P2−N8 1.8071(12), N2−N3 1.2290(18), N5−N6 1.2254(17), N8−N9 1.2282(17), N3−N4 1.1325(18), N6−N7

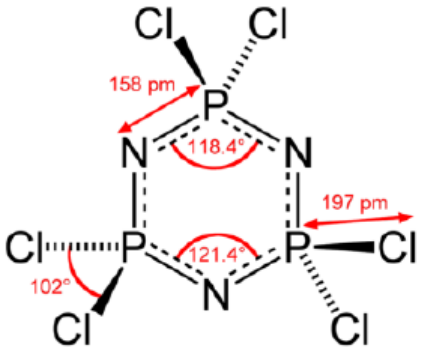
Mittlerweile: $N_5[P(N_3)_6]$ *91% N !!!*

Angew. Chem. **2004**, *116*, 5027

Portius et al., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12004.

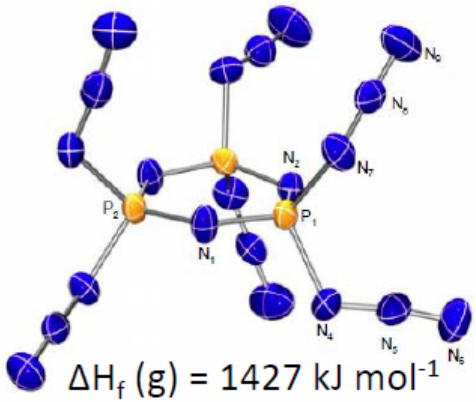
Phosphor-Stickstoff Verbindungen

$$n\,PCl_5 + n\,NH_4Cl \xrightarrow{120°C} (NPCl_2)_n + 4n\,HCl$$

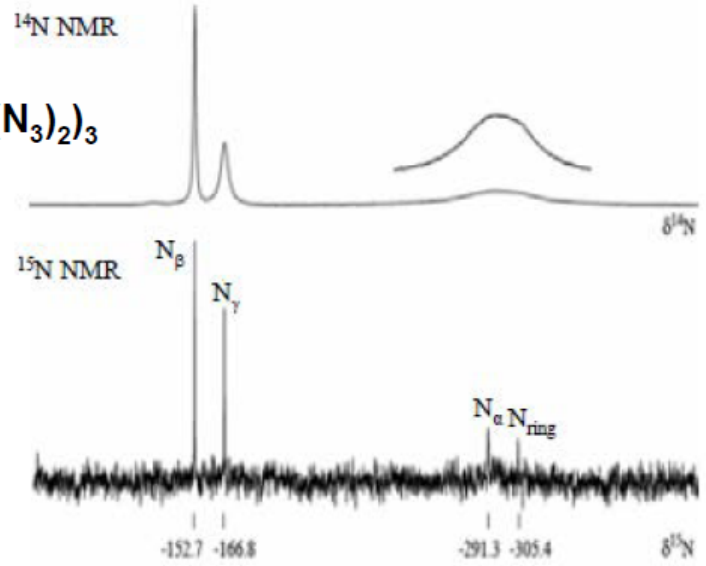


Phosphornitrilchlorid-Trimer, $(NPCl_2)_3$

$$(NPCl_2)_3 + 6\,Me_3SiN_3 \xrightarrow{-\,6\,Me_3SiN_3} (NP(N_3)_2)_3$$



ΔH_f (g) = 1427 kJ mol^{-1}



Angew. Chem. Int. Edn. **2006**, *45*, 6037-6040.