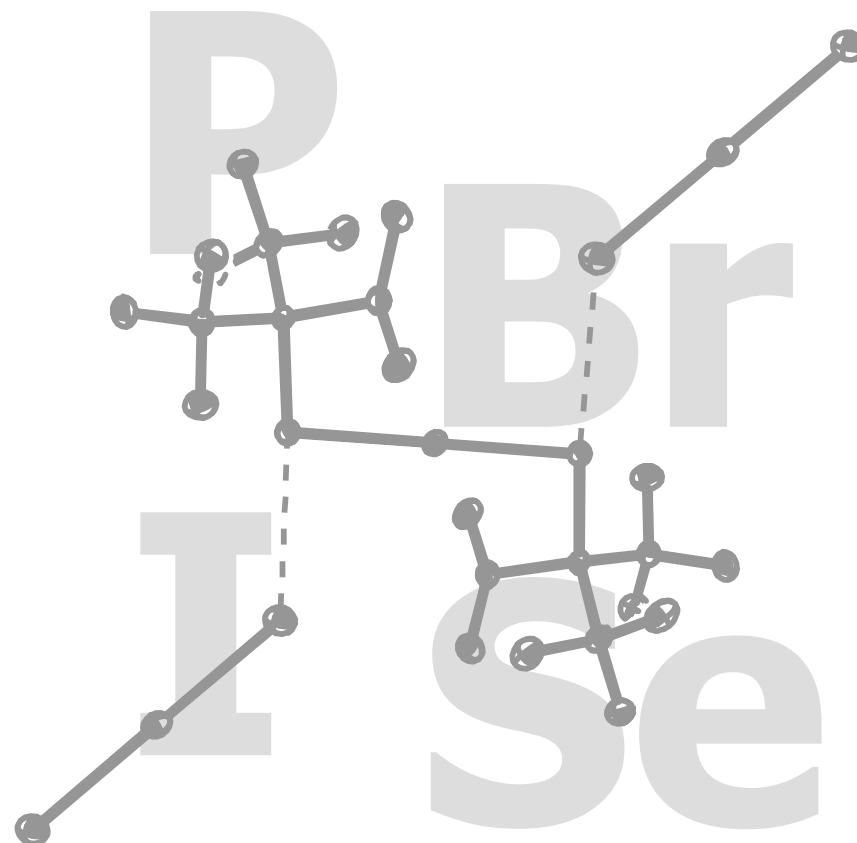




- Einleitung: Selen und Iod
- Phosphanselenide und Iod
- Selen und Brom
- Phosphanselenide und Brom
- Zusammenfassung





- Selen und Iod:

- ähnliche Elektronegativität, aber  $I < Se$

- Reaktionen von Selen(iden) und Iod:

- selten "echte" Oxidation am Selen

- Selen:

- keine binären Verbindungen in Reinform (z.B. **SeI<sub>2</sub>**)

- Selenide:

- meist Bildung von stabilen "1:1-Addukten" (z.B. **Ph<sub>3</sub>PSeI<sub>2</sub>**) <sup>[1,2]</sup>

Se 2.5	Br 2.7
Te 2.0	I 2.2

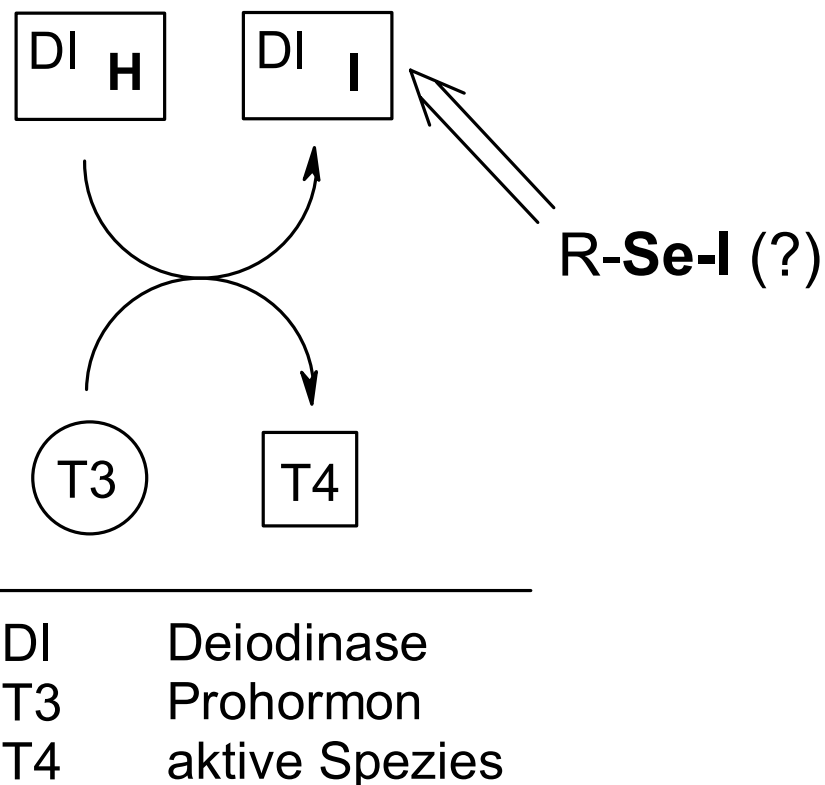
(EN: Allred/Rochow)

[1] R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 771; [2] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4499.



- Aktuelle Forschung:

- Selen und Iod haben eine gemeinsame biologische Rolle in der **Schilddrüse**
- Postulierte *kovalente* Se-I-Spezies im Zusammenhang mit der Deiodinierung von Prohormonen [3,4]



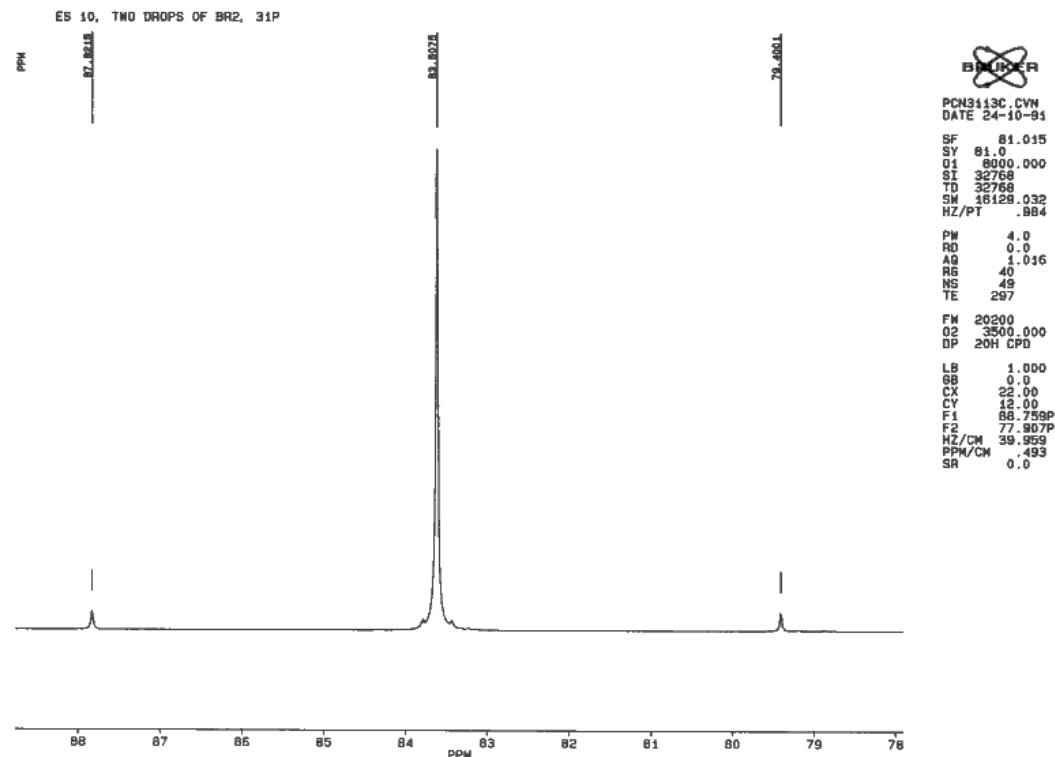
[3] M. J. Berry, L. Banu, P. R. Larsen, *Nature*, 1991, **349**, 438; [4] M. J. Berry, D. D. Kiefer, J. W. Harney, P. R. Larsen, *J. Biol. Chem.*, 1991, **266**, 14155.



- Phosphanselenide:

- $^{31}\text{P}$ -Kern bzw.  $^{31}\text{P}/^{77}\text{Se}$ -Kopplung als empfindliche NMR-Sonde ( $\sim 700\text{-}500\text{ Hz}$ )
- $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$  verhält sich als *Donor* gegenüber Dihalogenen
- $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$  mit  $\text{I}_2$  seit langem bekannt <sup>[1,5]</sup>

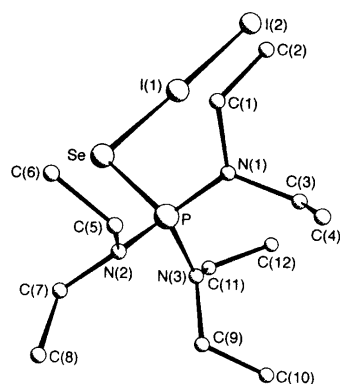
[5] W.-W. du Mont, *Main Group Chem. News*, 1994, **2**, 18.



## • Struktur im Festkörper:

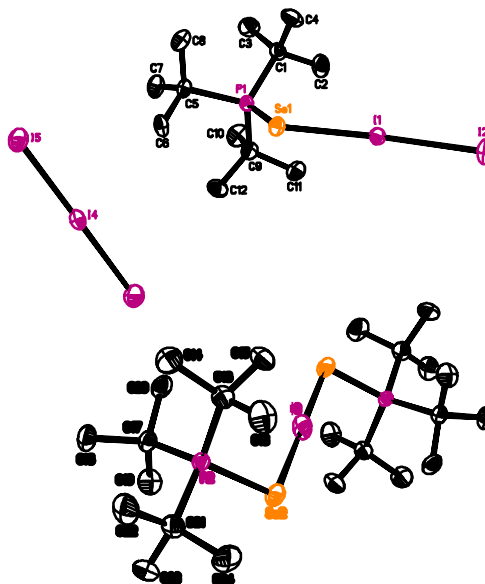
- erst seit Mitte 90'er Jahre für die 1:1-Addukte bekannt

*molekular*



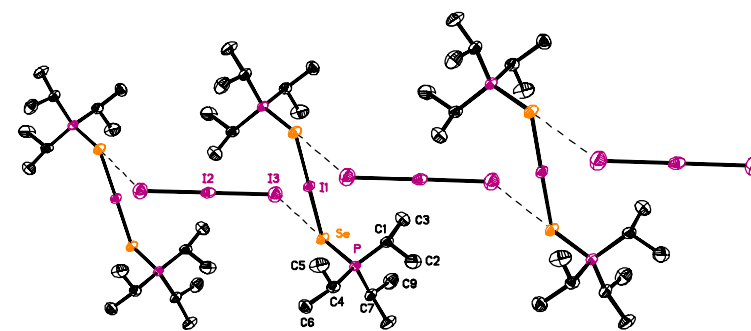
$(\text{NEt}_2)_3\text{PSeI}_2$  [2]

*molekular/ionisch*



$\text{tBu}_3\text{PSeI}_2$  [5]

*ionisch*



$\text{iPr}_3\text{PSeI}_2$

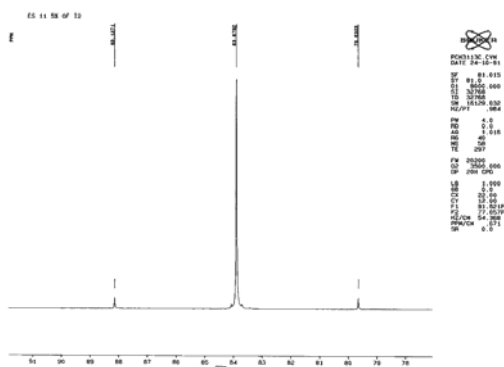
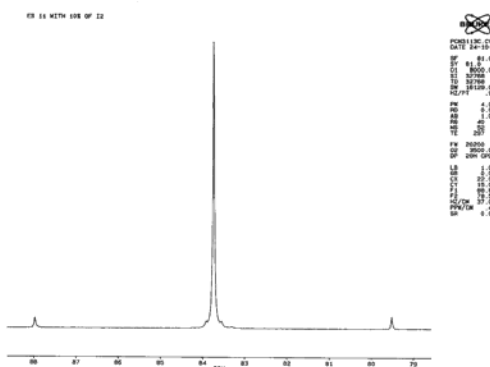
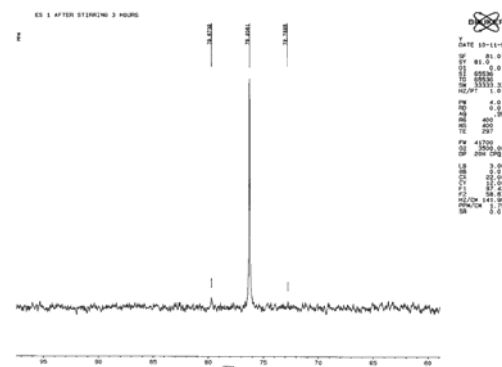
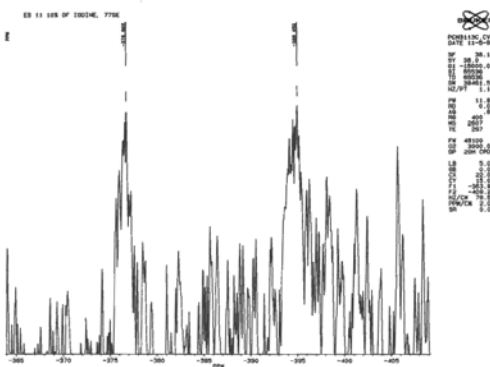
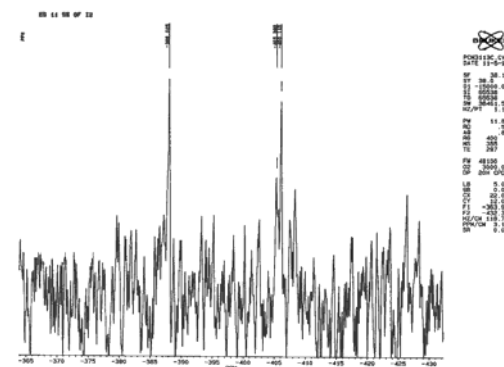


- Struktur in Lösung:

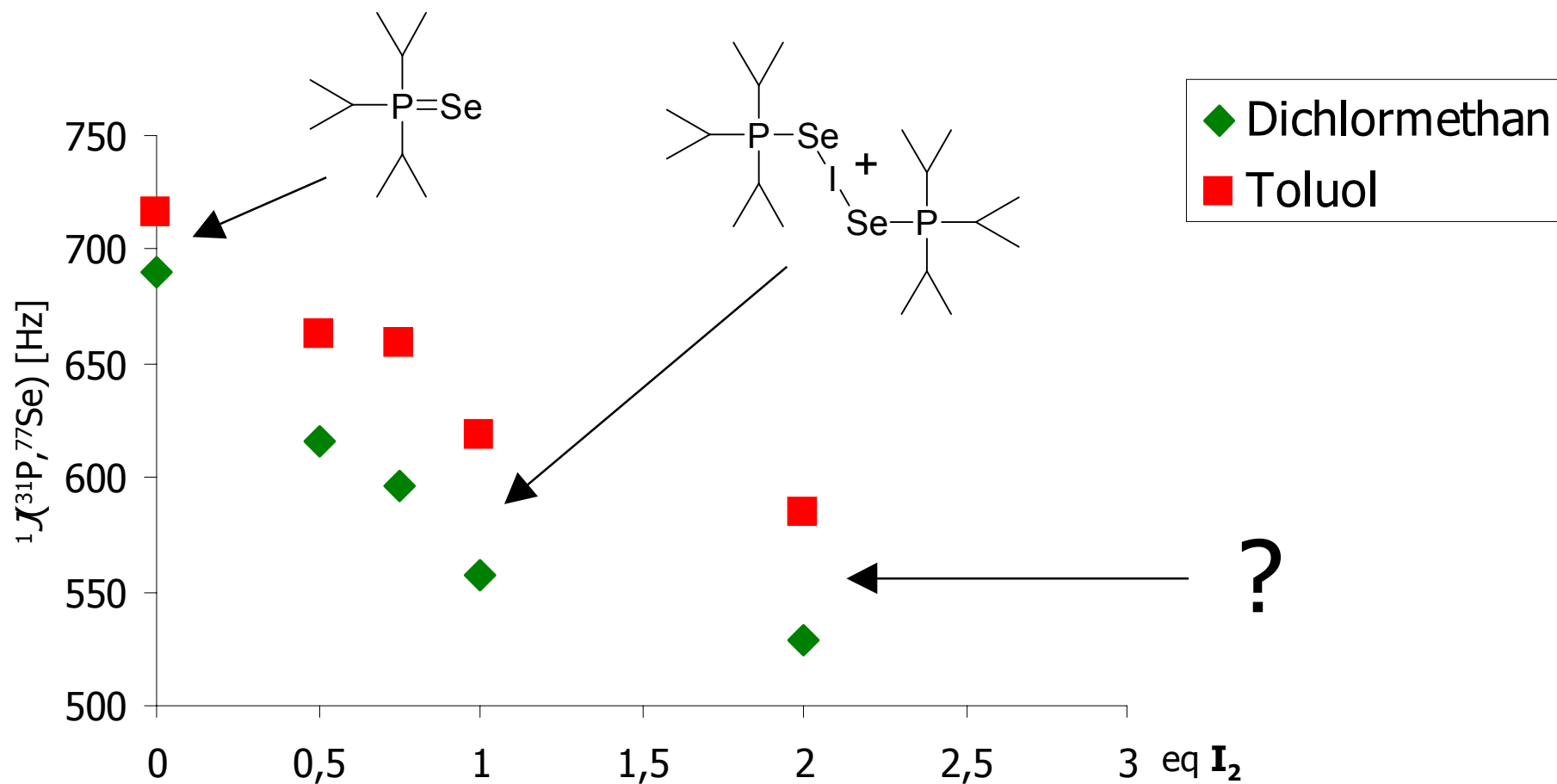
- (Austausch-)Gleichgewichte verschiedener Spezies in Lösung
- sehr schnell auf der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Zeitskala
- schon bei Zugabe von wenigen mol%  $\text{I}_2$  kein  $^{77}\text{Se}$ -Signal mehr detektierbar
- $^{31}\text{P}/^{77}\text{Se}$ -Kopplung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment immer sichtbar
- Se-I Bindungsbruch, kein P-Se Bindungsbruch
- $^{31}\text{P}/^{77}\text{Se}$ -Kopplung abhängig vom  $\text{I}_2$ -Gehalt



- $^t\text{Bu}_2\text{iPrP}=\text{Se}$  und  $\text{I}_2$ :

5 mol%  $\text{I}_2$ 10 mol%  $\text{I}_2$ 100 mol%  $\text{I}_2$  $^{31}\text{P}$  $^{77}\text{Se}$

• "NMR-Titration" von  $i\text{Pr}_3\text{P}=\text{Se}$ :

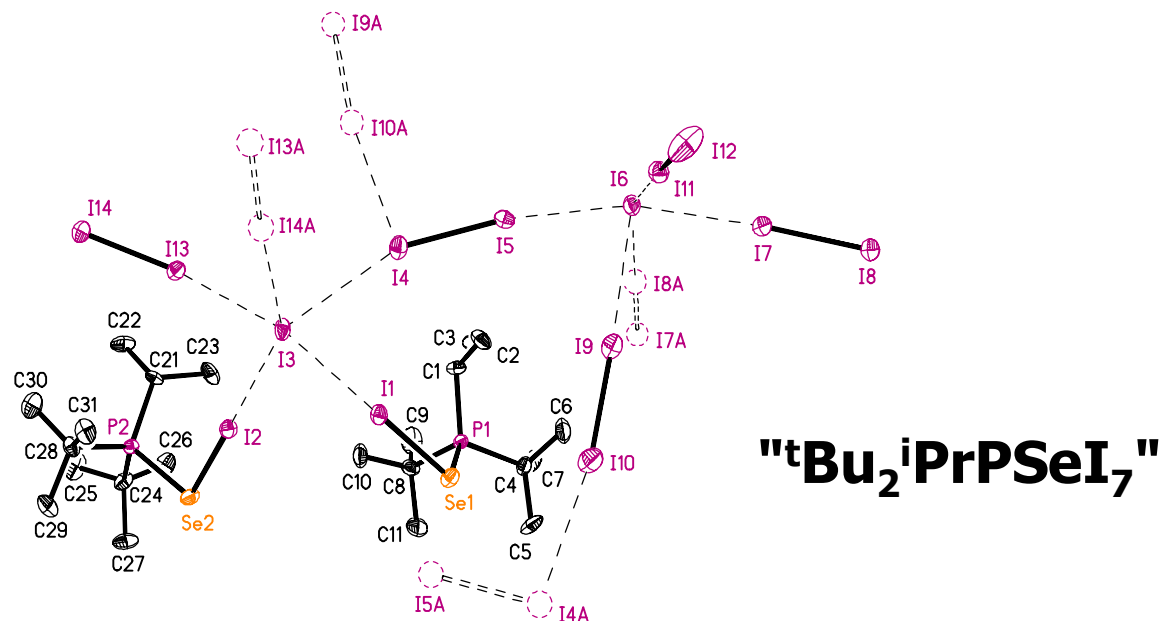






- Überschuß an Iod:

- keine höheren "Polyiodide" ( $\text{I}_5^-$  o.ä.) von  $[\{(\text{R}_3\text{PSe})_2\text{I}^+\}\text{I}_3^-]$
- vielmehr die ersten Beispiele "freier"  $\text{R}_3\text{P-Se-I}^+$ -Ionen [6]



[6] E. Seppälä, F. Ruthe, J. Jeske, W.-W. du Mont, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 1471.



- Selen und Brom:

- ähnliche Elektronegativität, aber  $\text{Br} > \text{Se}$

- Reaktionen von Selen(iden) und Iod:

- Oxidation am Selen

- Selen:

- binäre Verbindungen bekannt (z.B.  **$\text{SeBr}_4$** )

- Selenide:

- (bisher) molekulare 1:1 Addukte [2,7]

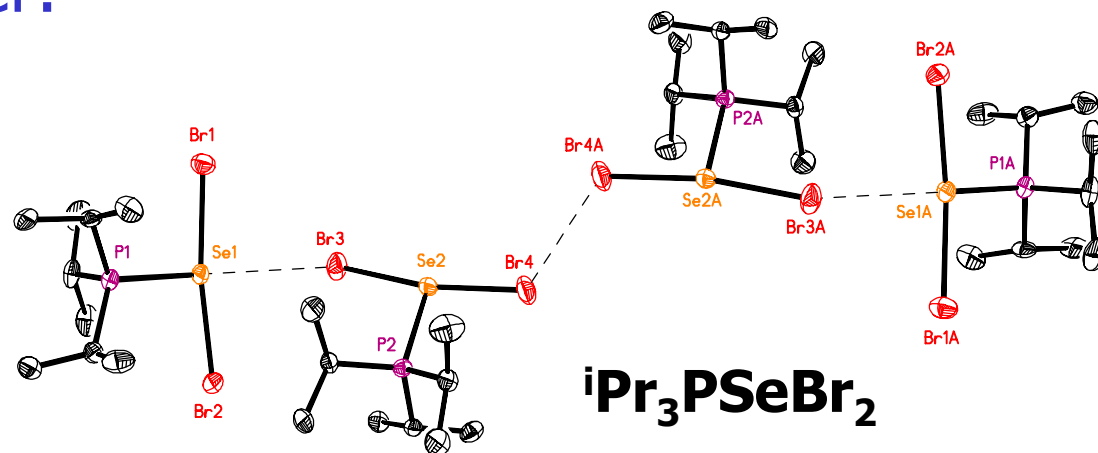
Se 2.5	Br 2.7
Te 2.0	I 2.2

(EN: Allred/Rochow)

[7] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 4201.

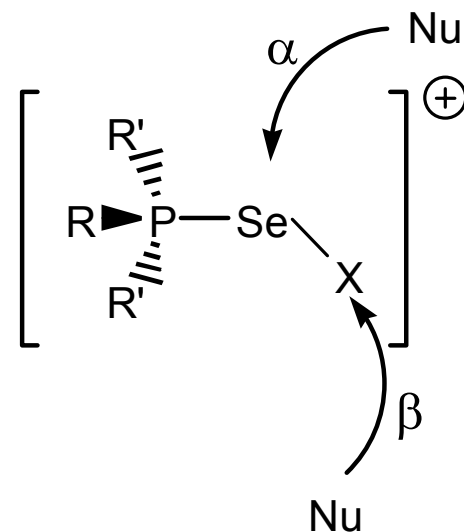
## • Struktur im Festkörper:

- *molekularer* 3c-4e-Komplex mit T-Struktur (10-Se-3)



## • Nukleophiler Angriff:

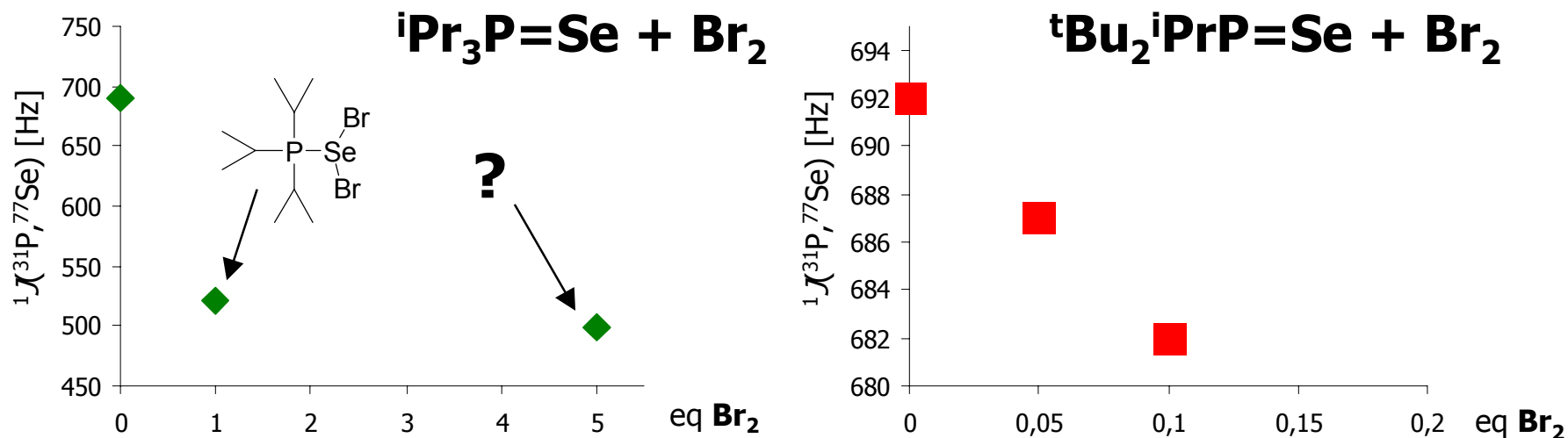
- $\alpha$ - oder  $\beta$ -gerichtet an " **$\text{R}_3\text{P-Se-X}^+$** "



$\text{X} = \text{I}, \text{Br}$

$\text{Nu} = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{I}_x^-, \text{R}_3\text{P=Se}$

## • "NMR-Titrationsen" von $R_3P=Se$ :



## • Überschuß an Brom:

- Unselektive Reaktionen
- Oxidation des Selen (Bildung von z.B.  $R_3PBr^+$  und  $SeBr_6^-$ )



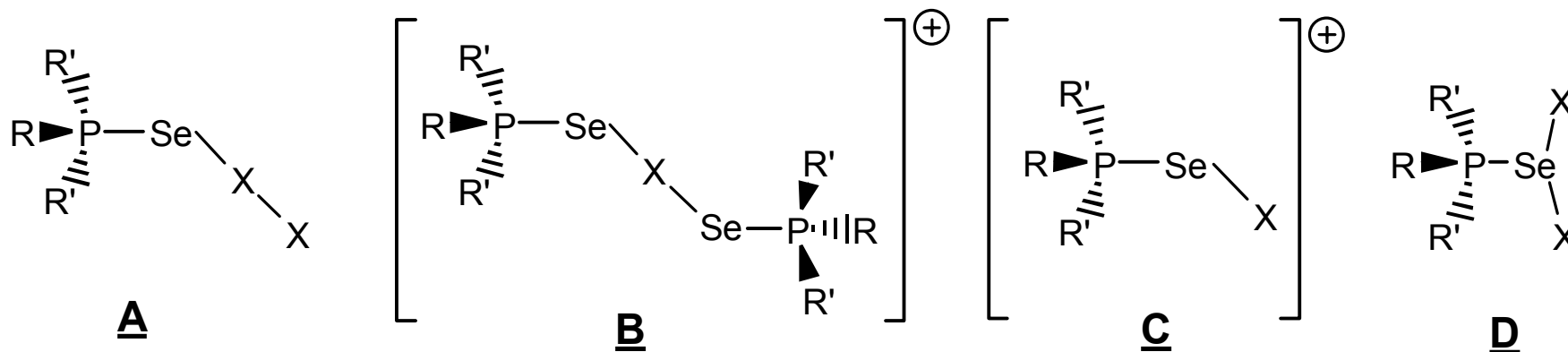
- **Zusammenfassung:**

- im Festkörper 4 Strukturtypen identifiziert:

*molekularer* Typ A, *ionische* Typen B und C für  $X = \mathbf{I}$ ,

*molekularer* Typ D für  $X = \mathbf{Br}$

- in Lösung hochdynamische Systeme
- Reaktionen mit Überschuß **Br** nicht vollständig geklärt





Prof. Dr. W.-W. du Mont

Dr. J. Jeske

Prof.Dr. P. G. Jones

Dr. M. Bätcher

Dr. C. Druckenbrodt

Dipl.-Chem. E. Seppälä

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Technische Universität Braunschweig

Fonds der Chemischen Industrie

Gesellschaft Deutscher Chemiker