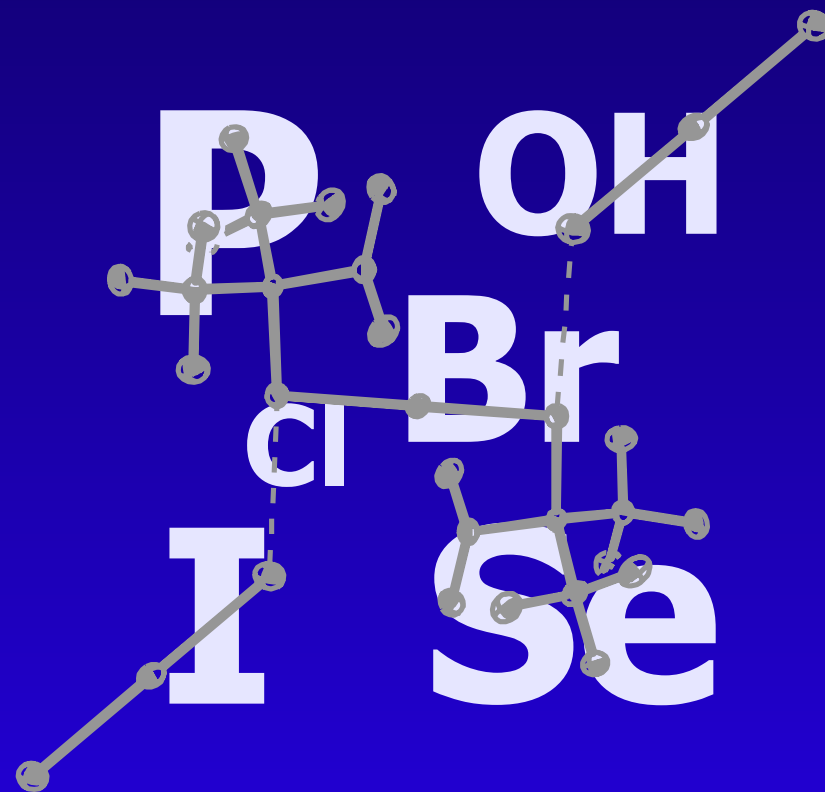


Kation-Anion-Wechselwirkungen in Halogeno-, Halogenoseleno- und Hydroxy-Phosphoniumsalzen

Dipl.-Chem. Frank Ruthe

Institut für Anorganische
und Analytische Chemie

Disputation 15. März 2004





- Das System Dihalogen-Trialkylphosphan
- Die Solvolyse von Halogeno-Trialkylphosphoniumionen
- Das System Dihalogen-Trialkylphosphanselenid
- Zusammenfassung

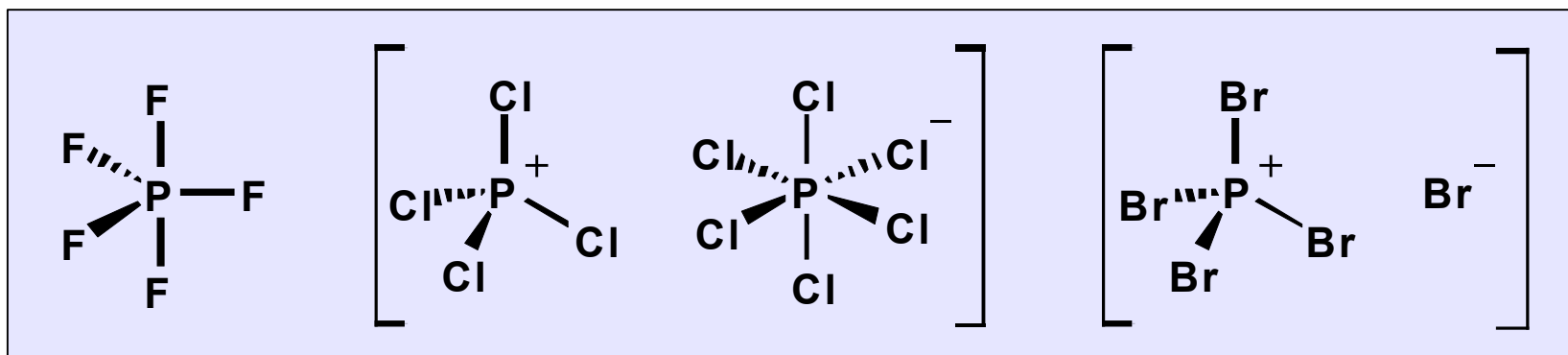
• Phosphor und Halogen:

- Oxidation am Phosphor unter Bildung von Phosphanen **PX₃** (P^{III}) und »Phosphoranen« **PX₅** (P^V)
- Binäre P^V-Verbindungen sind für X = F, Cl und Br bekannt
- Bisher keine eindeutige Evidenz für »PI₅«

	O 3.5	F 4.1
P 2.1		Cl 2.8
	Se 2.5	Br 2.7
		I 2.2

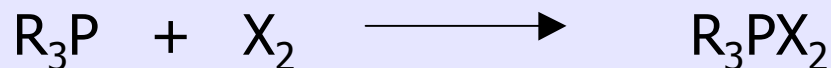
• Festkörperstrukturen:

- *Molekulare* (X = F) und *ionische* Strukturen (X = Cl, Br)



- »Dihalogenphosphorane« R_3PX_2 :

- Darstellung über die direkte Oxidation der Triorganylphosphane R_3P mit X_2 :



(R z.B. Aryl, Alkyl; X = Cl, Br, I)

- Verbindungsklasse seit langem bekannt ^[1]; u.a. als Reagenz in der organischen Synthese (z.B. Ph_3PCl_2 als Chlorierungsmittel ^[2])
- Welche Strukturen in Lösung bzw. Festkörper (ionisch, molekular oder...)?

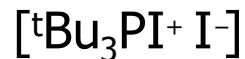


	O 3.5	
P 2.1		Cl 2.8
	Se 2.5	Br 2.7
		I 2.2

[1] A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, 1876, **181**, 265; [2] L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 1959, **626**, 26.

• Iodo-Phosphoniumiodide R_3PI_2 :

- ^{31}P -NMR-Verhalten von $[tBu_3PI^+]$ -Salzen [3]:

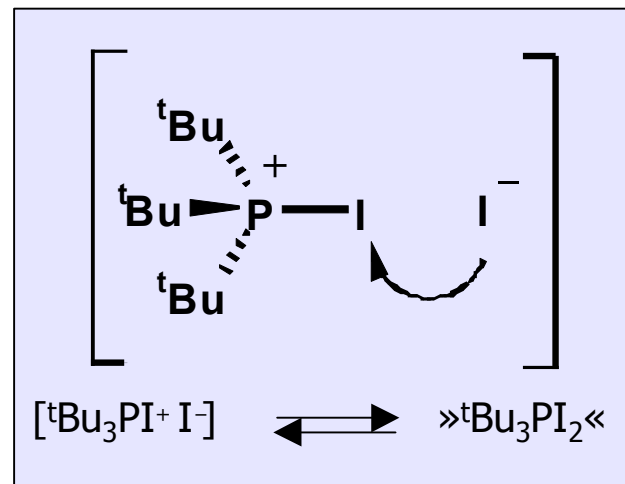


$$\delta^{31}P = \mathbf{80.8} \text{ ppm}$$

vs.



$$\delta^{31}P = \mathbf{114.9} \text{ ppm}$$



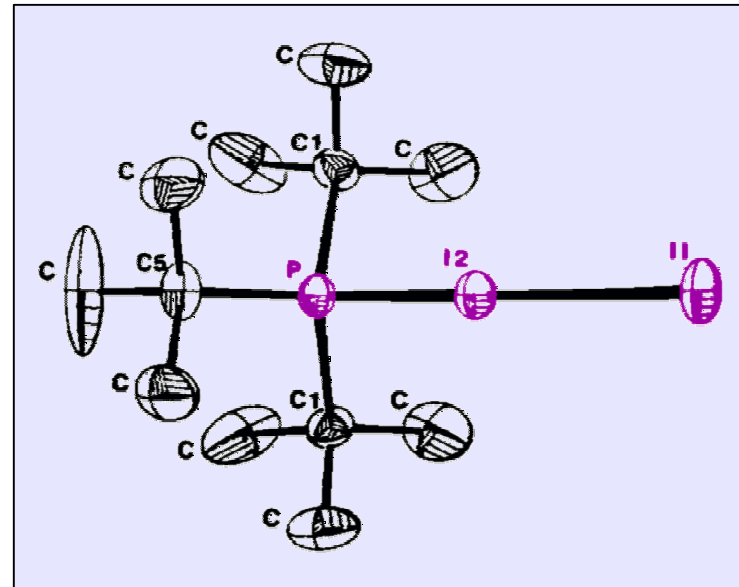
	O 3.5	
P 2.1		Cl 2.8
	Se 2.5	Br 2.7
		I 2.2

- Postulat: $n \rightarrow \sigma^*$ -Angriff des Iodides an der P–I-Bindung, d.h. $[R_3PI^+]$ -Iodatome wirken als Elektrophile gegenüber Donoren (hier: I^-)

[3] M. Bätcher, *Dissertation*, Universität Oldenburg, 1989.

- Festkörperstruktur ${}^t\text{Bu}_3\text{PI}_2$ [4]:

P–I2	246.1(2) pm
I1–I2	332.6(1) pm
P–I2–I1	177.6(1)°



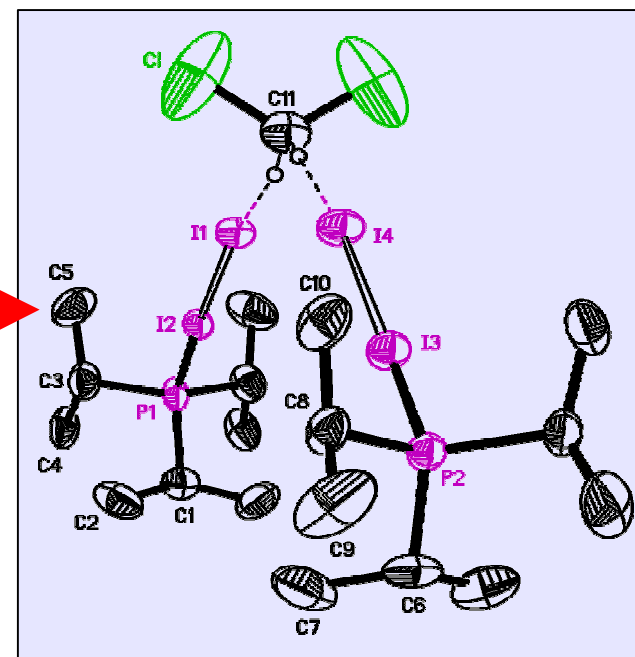
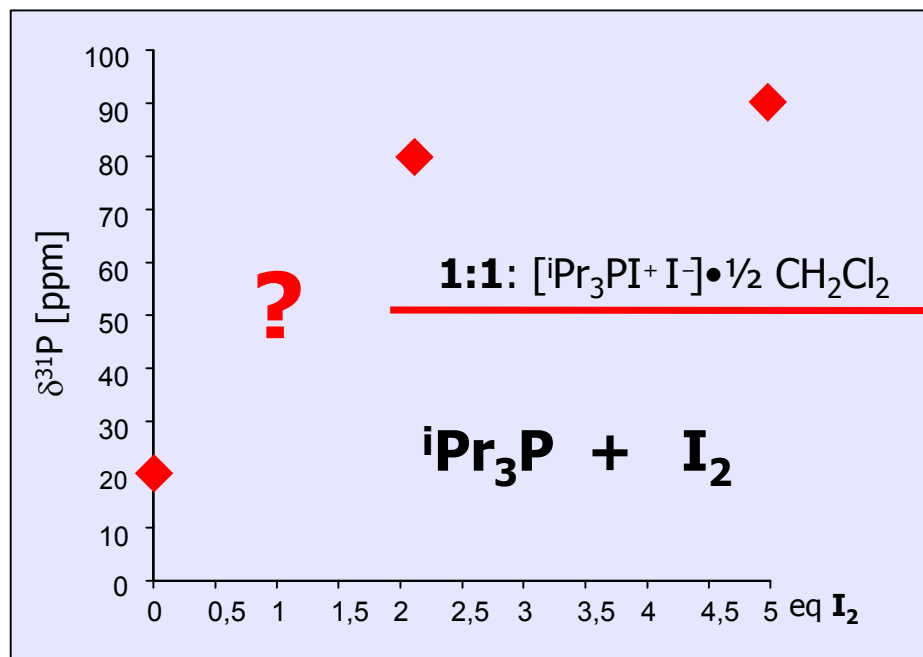
- Topologisch identisch mit dem *charge-transfer*-Komplex $\text{Ph}_3\text{As}\cdot\text{I}_2$ [5]
- Signifikante $\text{I}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkung: »spoke«-Struktur

[4] W.-W. du Mont, M. Bätcher, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 945; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 912; [5] C. A. McAuliffe, B. Beagley, G. A. Gott, A. G. Mackie, P. P. McRory, R. G. Pritchard, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 237; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 264.

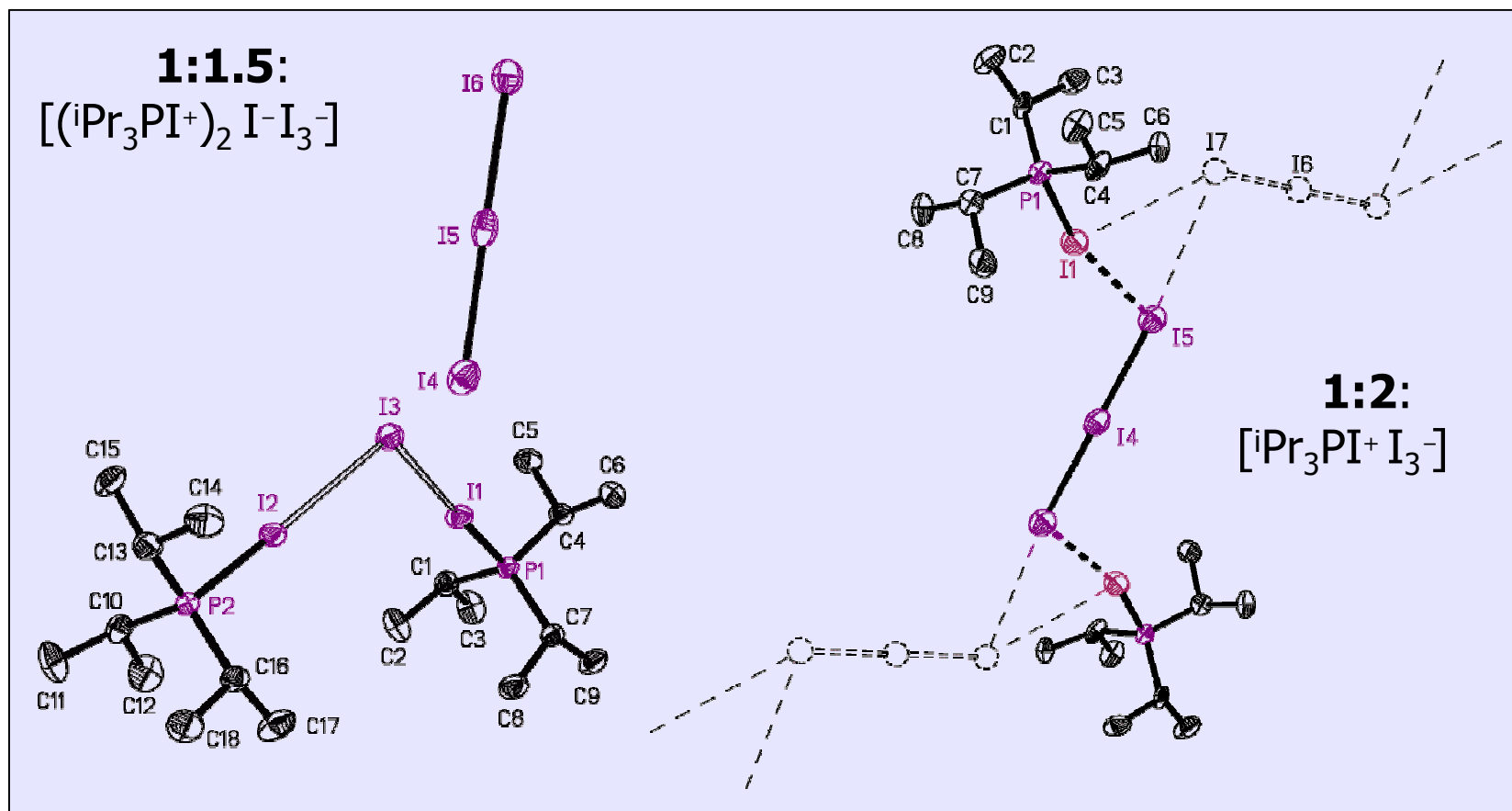
• Modellsystem $i\text{Pr}_3\text{P}/\text{I}_2$:

- 1:1-Produkt: überraschende Schwerlöslichkeit
- Widersprüchliche ^{31}P -NMR-Daten ($\delta^{31}\text{P} \approx 77.0\text{-}94.0$ ppm)

• »NMR-Titration« von $i\text{Pr}_3\text{P}$ mit I_2 :



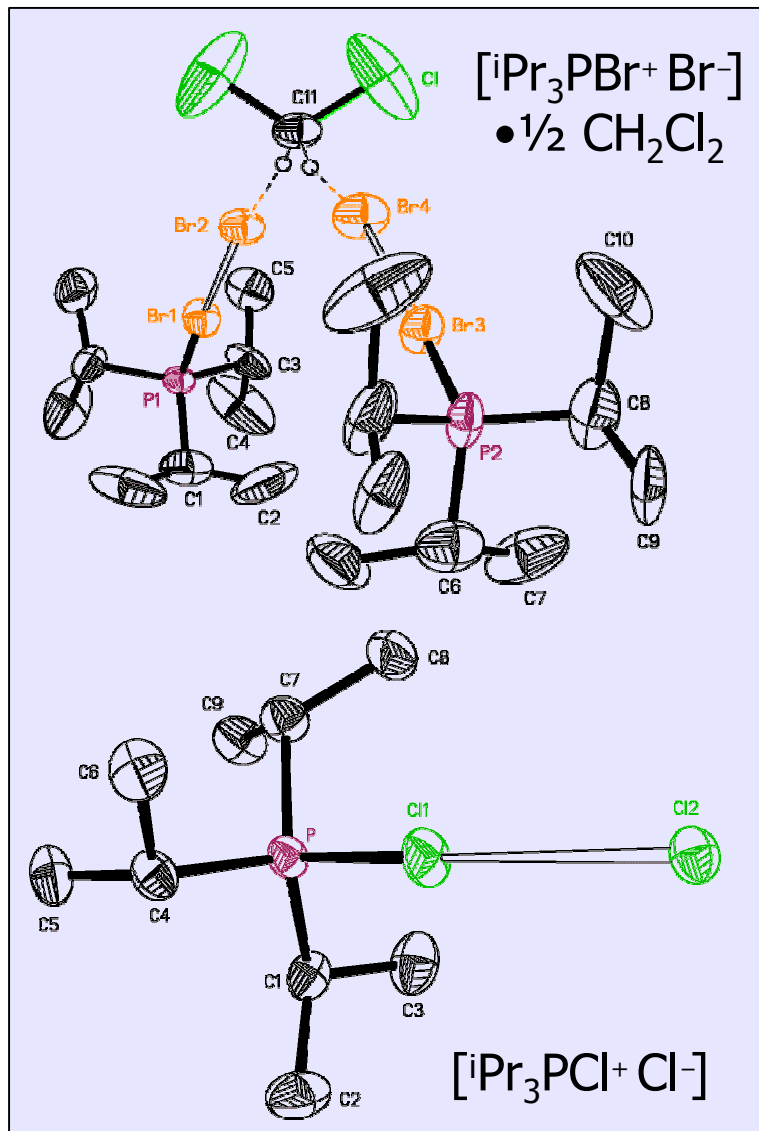
• Weitere Festkörperstrukturen für $i\text{Pr}_3\text{P}/\text{I}_2$:



- Topologie der $\text{P}-\text{I} \cdots \text{I}$ -Kontakte bleibt grundsätzlich erhalten

• Modellsysteme $i\text{Pr}_3\text{P}/\text{X}_2$ (X = Br, Cl):

	O 3.5	
P 2.1		Cl 2.8
	Se 2.5	Br 2.7
		I 2.2



• ^{31}P -NMR-Daten (1:1):

$$\delta^{31}\text{P} = 114.9 \text{ ppm (X = Br)}$$

$$\delta^{31}\text{P} = 120.9 \text{ ppm (X = Cl)}$$

- $[\text{iPr}_3\text{PBr}^+ \text{Br}^-] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist isostrukturell zu $[\text{iPr}_3\text{PI}^+ \text{I}^-] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$

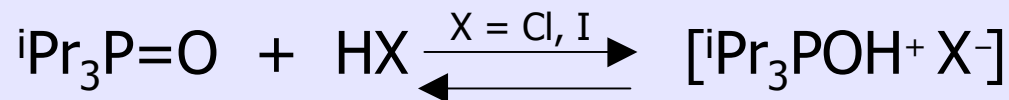
- Sekundäre Kation-Anion-Kontakte mit »spoke«-Topologie

- Hydrolyse im System $i\text{Pr}_3\text{P}/\text{I}_2$:

- Stammen die mutmaßlichen ^{31}P -NMR-Daten für das $i\text{Pr}_3\text{P}/\text{I}_2$ -1:1-Produkt wirklich von **$[i\text{Pr}_3\text{PI}^+]$ -Ionen** ($\delta^{31}\text{P} \approx 77.0\text{-}94.0$ ppm) oder von Hydrolyseprodukten wie **$[i\text{Pr}_3\text{POH}^+]$** ?

- NMR-Verhalten bei Solvolyse:

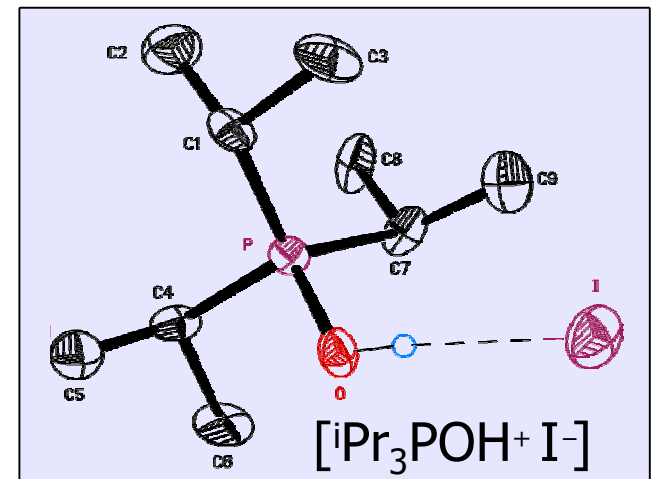
- Dynamisches System für $[\text{R}_3\text{POH}^+]$ -Ionen?
- Protonierungsgleichgewicht in Lösung:



- | | | |
|-----------------|------------------|------------------|
| | O
3.5 | |
| P
2.1 | | Cl
2.8 |
| | Se
2.5 | Br
2.7 |
| | | I
2.2 |



- Im Festkörper:



Se 2.5	Br 2.7
	I 2.2

- Selen und Halogen:

- Ähnliche Elektronegativitäten, aber:



- Reaktionen von Selen(iden) und Halogenen:

- Für **I** selten »echte« Oxidation am Selen

- Selen:

- Für **I** keine binären Verbindungen in Reinform (wie z.B. **SeI₂**)
- Für **Br** sind binäre Verbindungen bekannt (z.B. **SeBr₄**)

- Selenide:

- Für beide ist die Bildung von stabilen »1:1-Addukten« nachgewiesen (z.B. **Ph₃PSeI₂**)^[6-8]

[6] R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 771; [7] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4499; [8] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 4201.

• Phosphanselenide und Halogene:

- $R_3P=Se$ verhält sich als

Donor gegenüber

Dihalogenen [6,8,9]

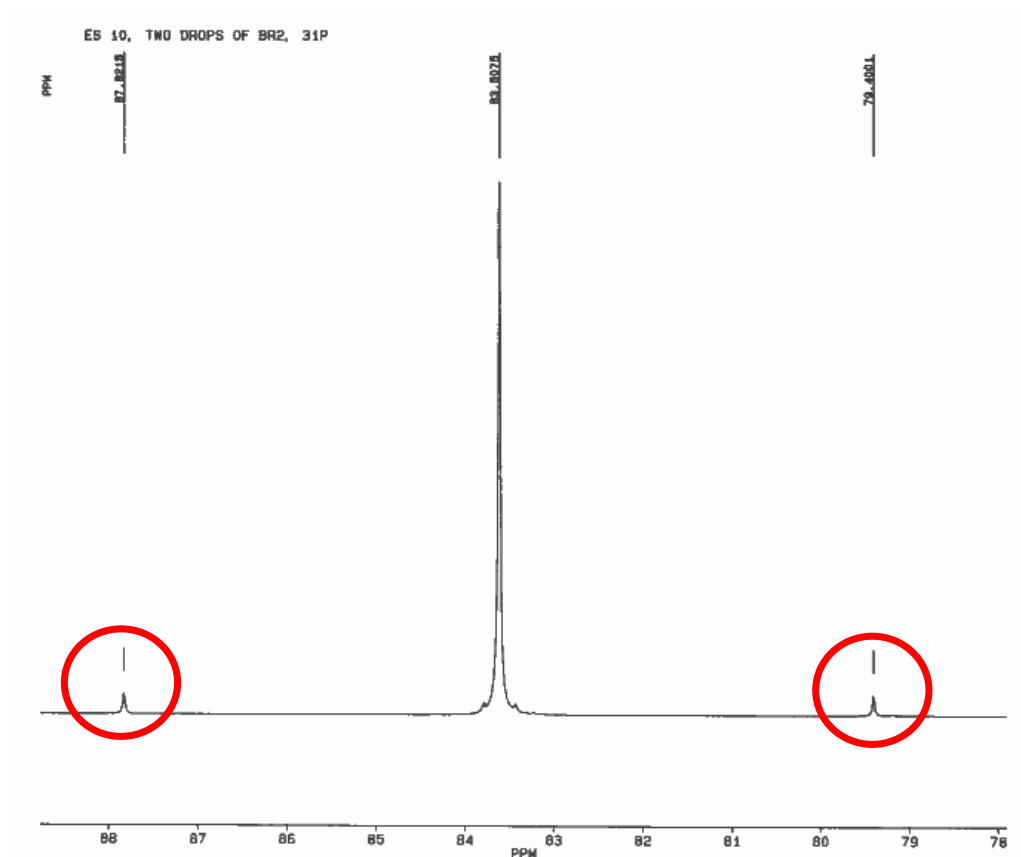
- ^{31}P -Kern bzw. ^{31}P ,

^{77}Se -Kopplung als

empfindliche NMR-

Sonde: $^1J(^{31}P, ^{77}Se)$

~ 500 - 700 Hz

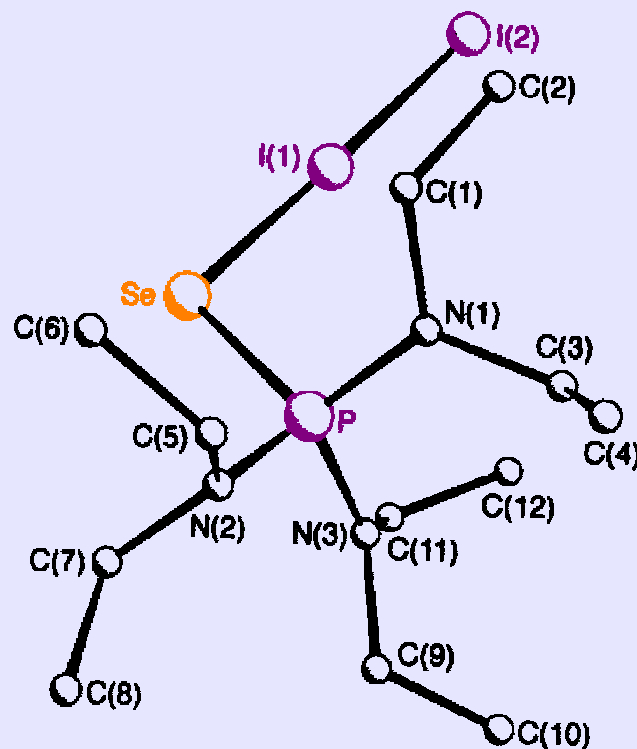
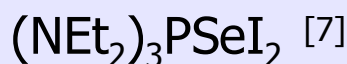


[6] R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 771; [8] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 4201; [9] W.-W. du Mont, *Main Group Chem. News*, 1994, Vol. 2, **3**, 18.

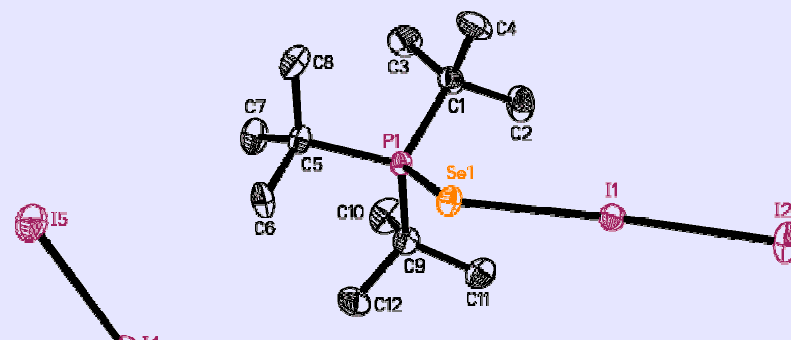
• Strukturen für $R_3P=Se/I_2$ im Festkörper:

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

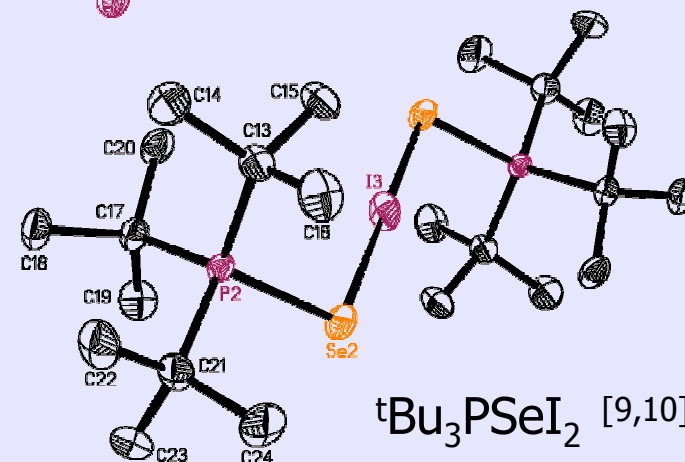
Se 2.5	Br 2.7
I 2.2	



molekular (c.-t., »spoke«)



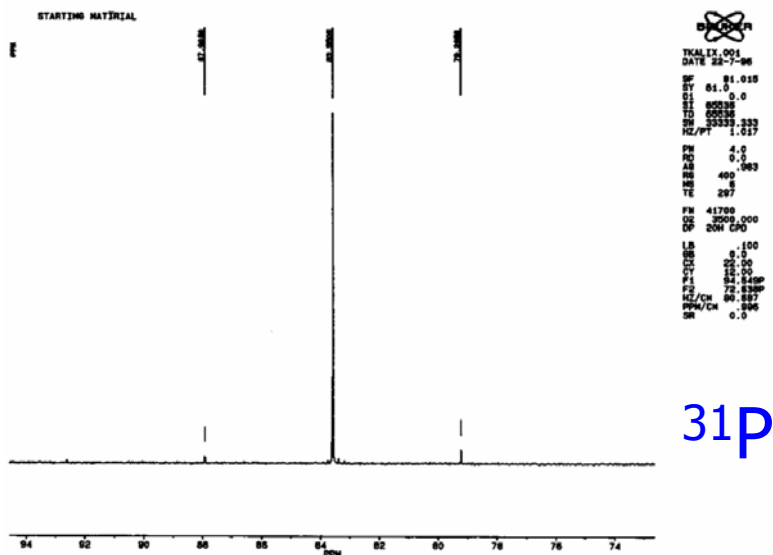
molekular & ionisch



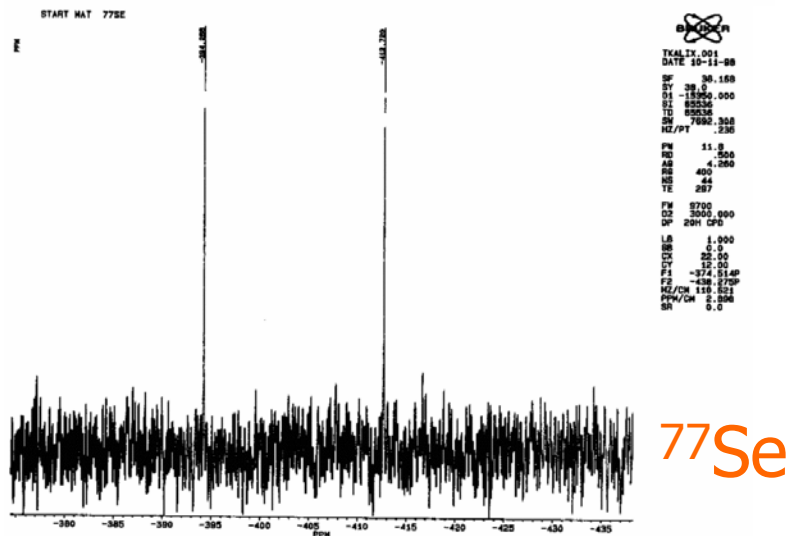
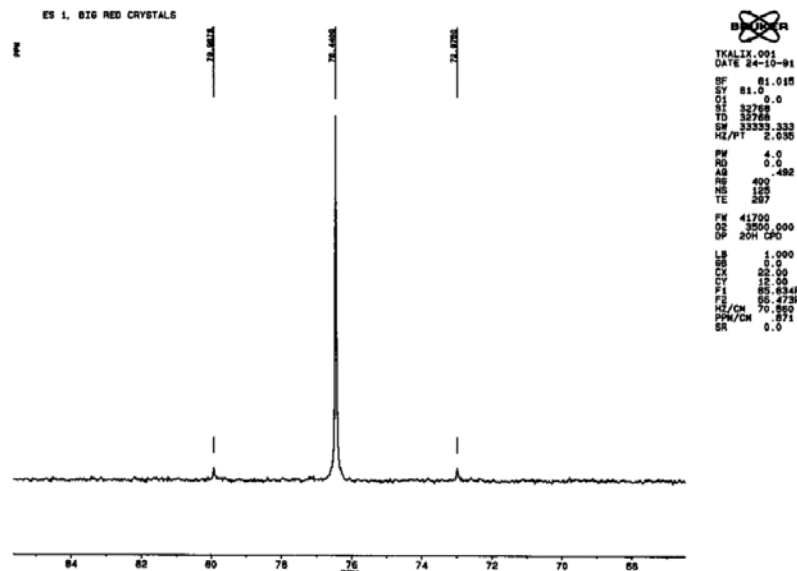
[7] S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4499; [9] W.-W. du Mont, *Main Group Chem. News*, 1994, Vol. 2, **3**, 18; [10] J. Jeske, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1997.

• Modellsystem $t\text{Bu}_2^i\text{PrP}=\text{Se}/\text{I}_2$:

Startmaterial (0 mol% I_2)



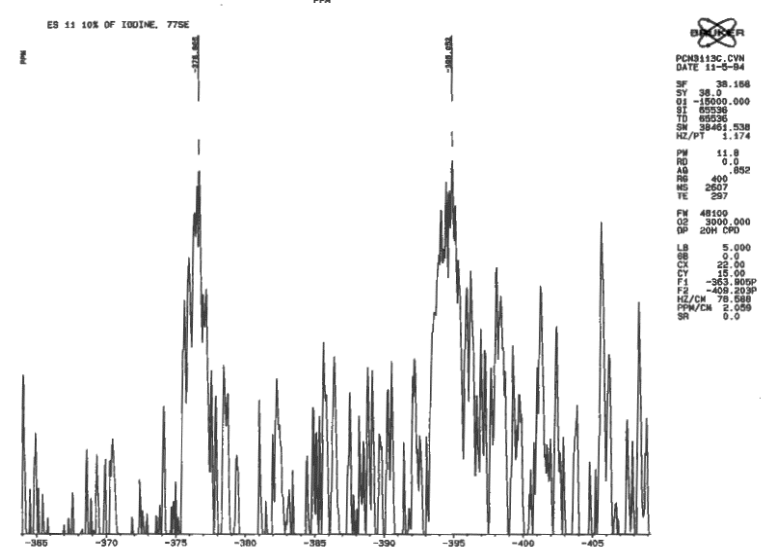
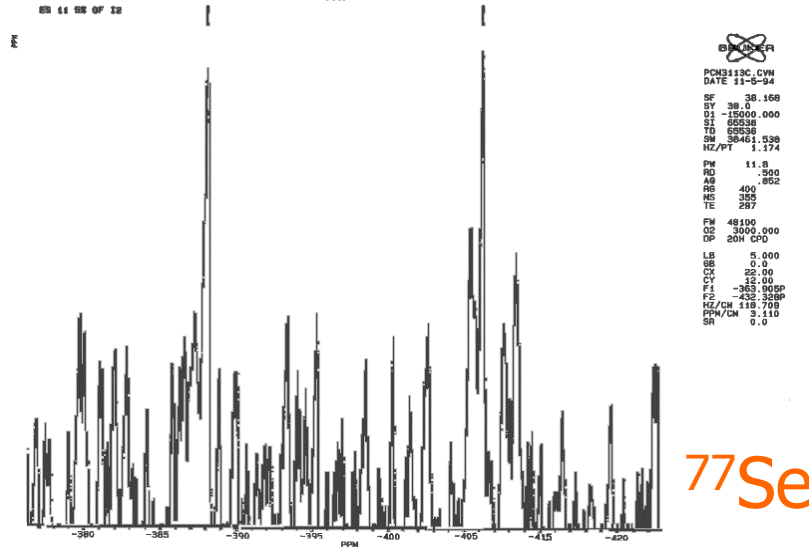
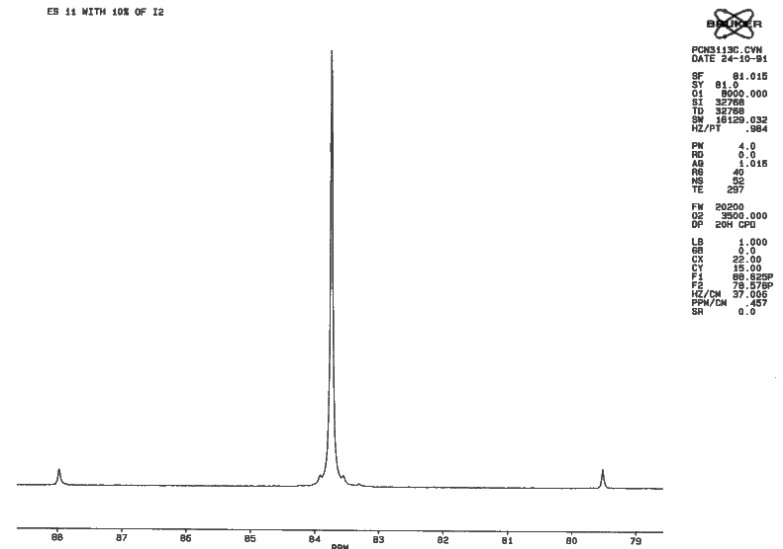
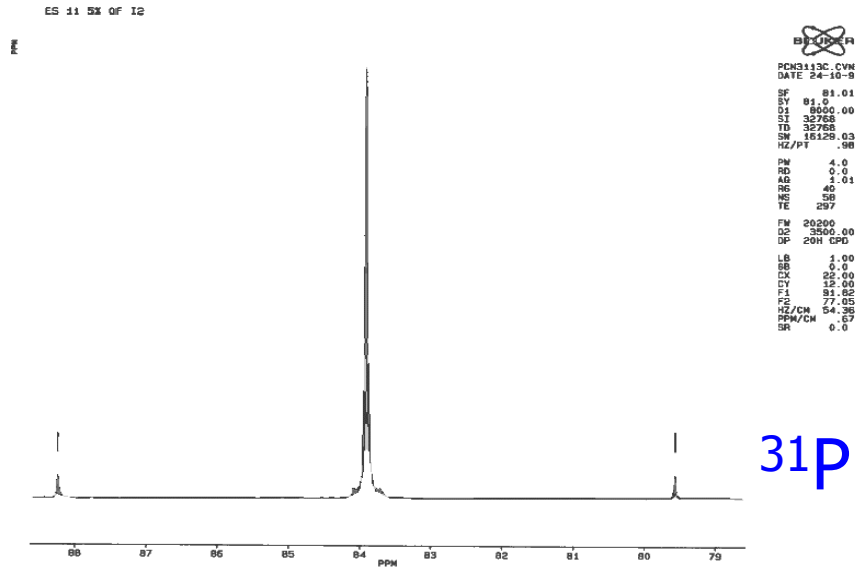
1:1-Produkt (100 mol% I_2)



• Modellsystem $t\text{Bu}_2\text{iPrP}=\text{Se}/\text{I}_2$:

5 mol% I_2

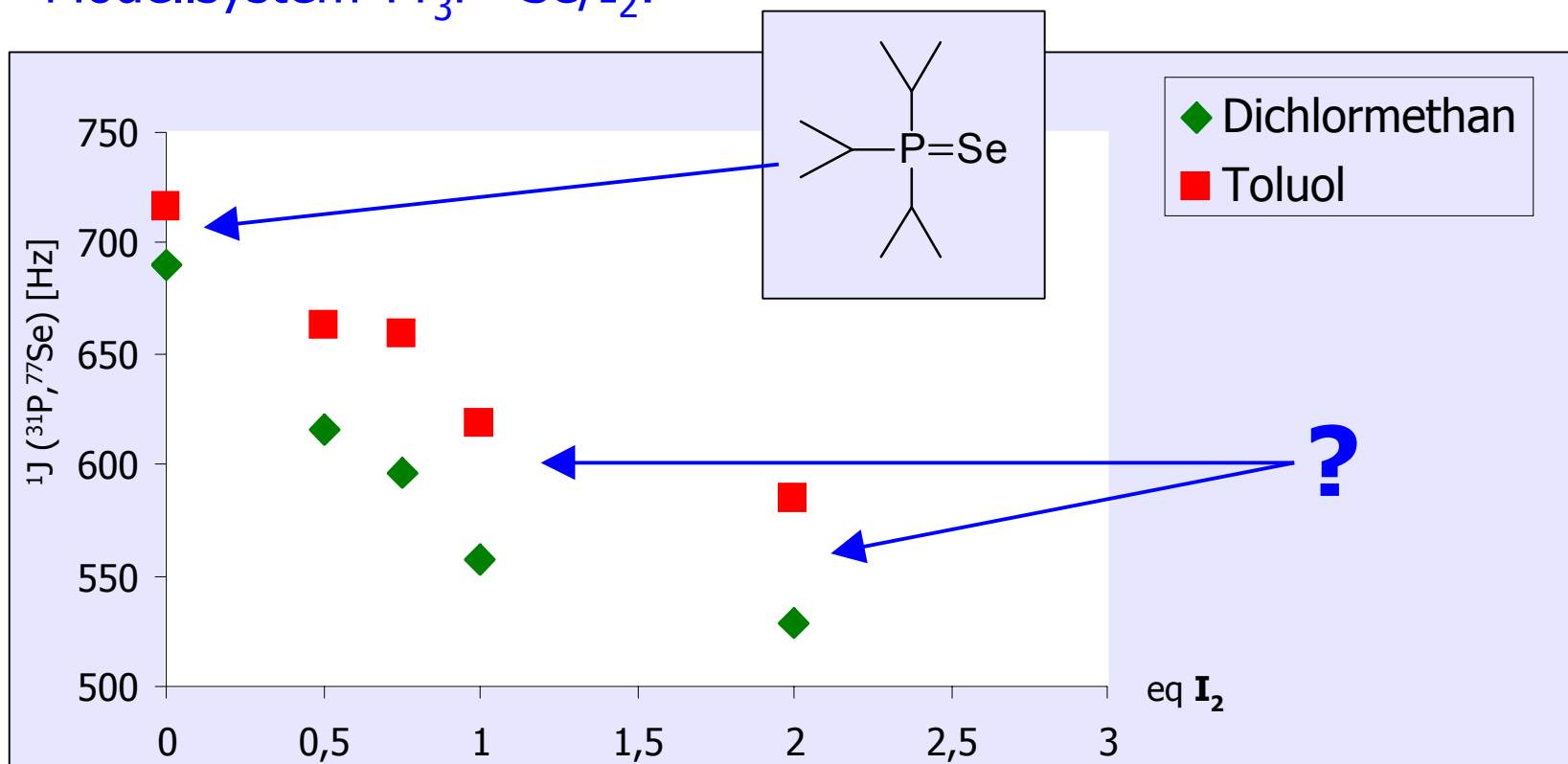
10 mol% I_2



- Modellsystem $tBu_2iPrP=Se/I_2$:

- Se–I-Bindungsbruch (im ^{77}Se -NMR-Koaleszenzbereich),
kein P–Se-Bindungsbruch (^{31}P -NMR-Satelliten!)

- Modellsystem $iPr_3P=Se/I_2$:



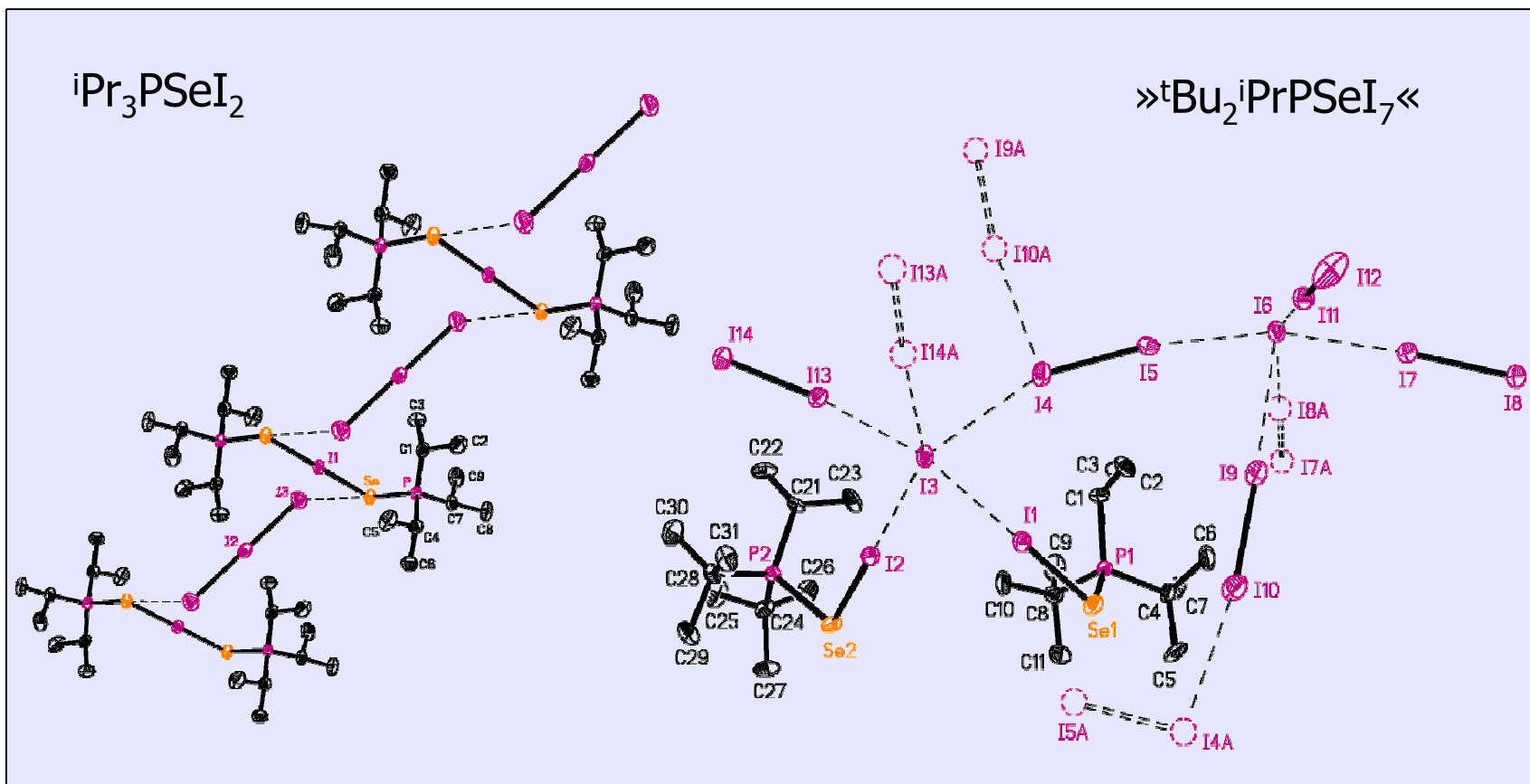
- ^{31}P , ^{77}Se -Kopplung stark abhängig vom I_2 -Gehalt

• 1:1-Produkt:

- Erste rein ionische
Festkörperform

• Überschuß an Iod:

- Eines der ersten Beispiele
»freier« $[R_3P-Se-I^+]$ -Ionen ^[11]

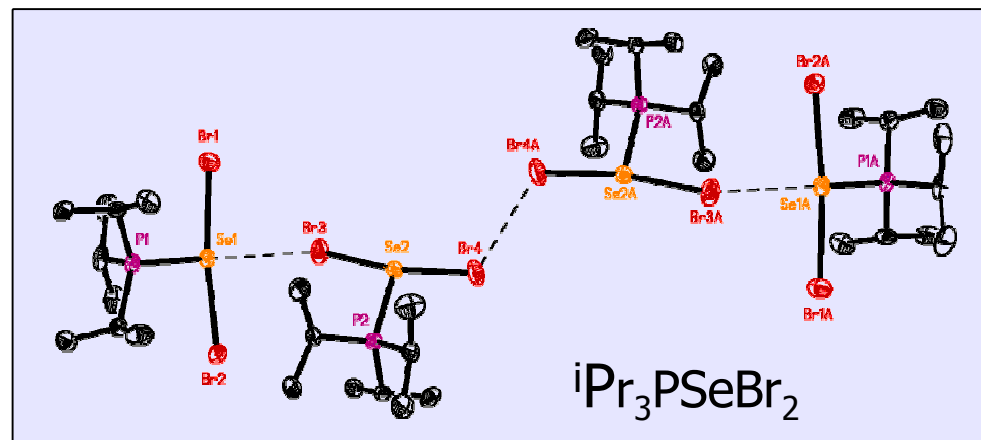


[11] E. Seppälä, F. Ruthe, J. Jeske, W.-W. du Mont, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999, 1471.

Se 2.5	Br 2.7
	I 2.2

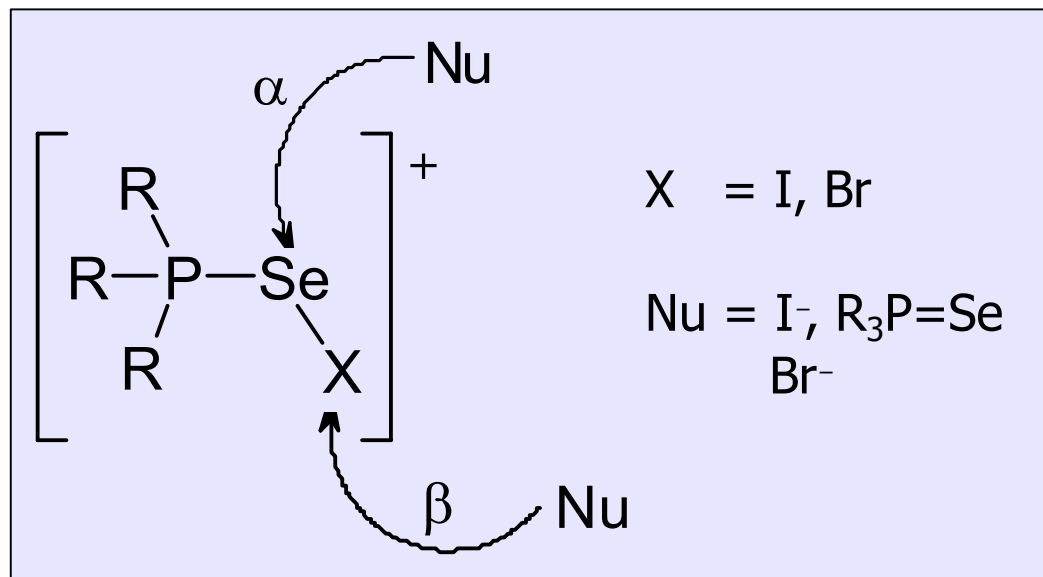
• Struktur für R_3PSeBr_2 im Festkörper:

- *Molekulares 3c-4e-Addukt mit T-Struktur (10-Se-3)*

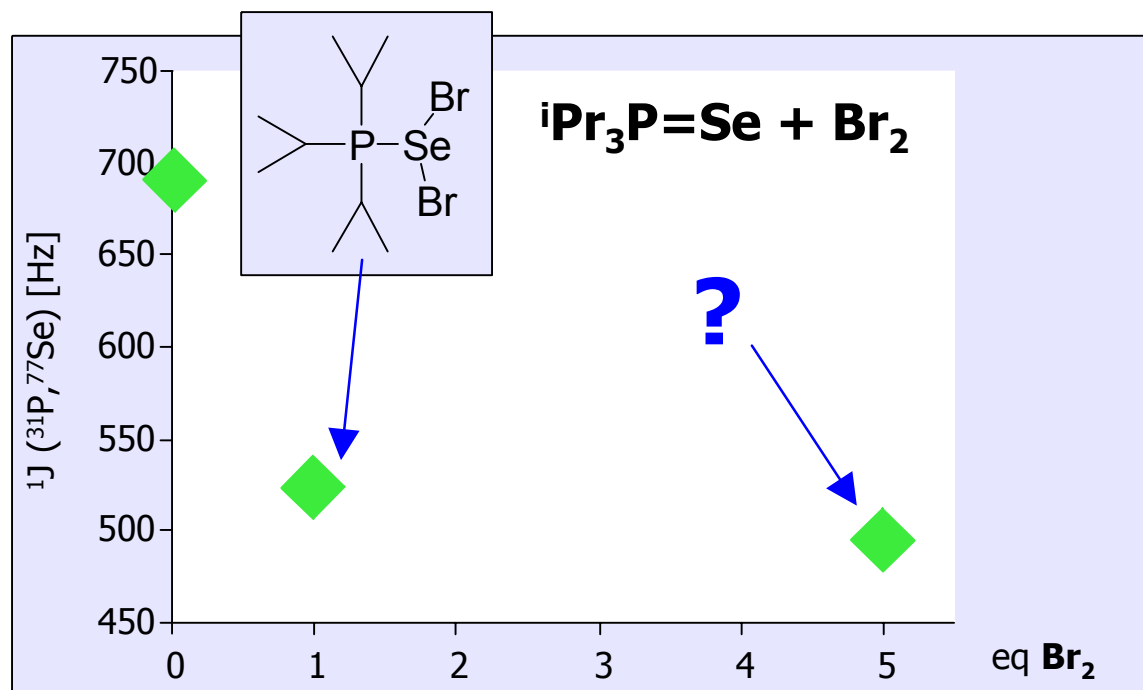


• Nukleophiler Angriff:

- α - oder β -gerichtet
an » $R_3P-Se-X^+$ «



• »NMR-Titration« von $R_3P=Se$ mit Br_2 :

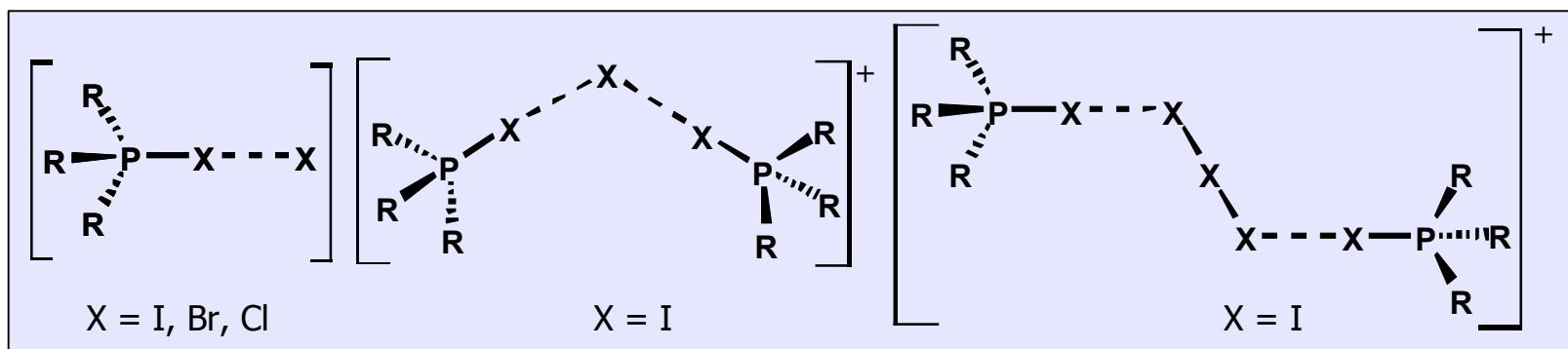


• Überschuß an Brom:

- Unselektive Reaktionen, u.a. mit weitergehender Oxidation am Selen unter Bildung von $[R_3PBr^+]$ und $[SeBr_6^{2-}]$

• Das System Dihalogen-Trialkylphosphan:

- Festkörper: **Kation-Anion-Kontaktsysteme** mit linearer **P-X-X**-Anordnung ($X-X = I_2, Br_2, Cl_2, I/I_3^-$)



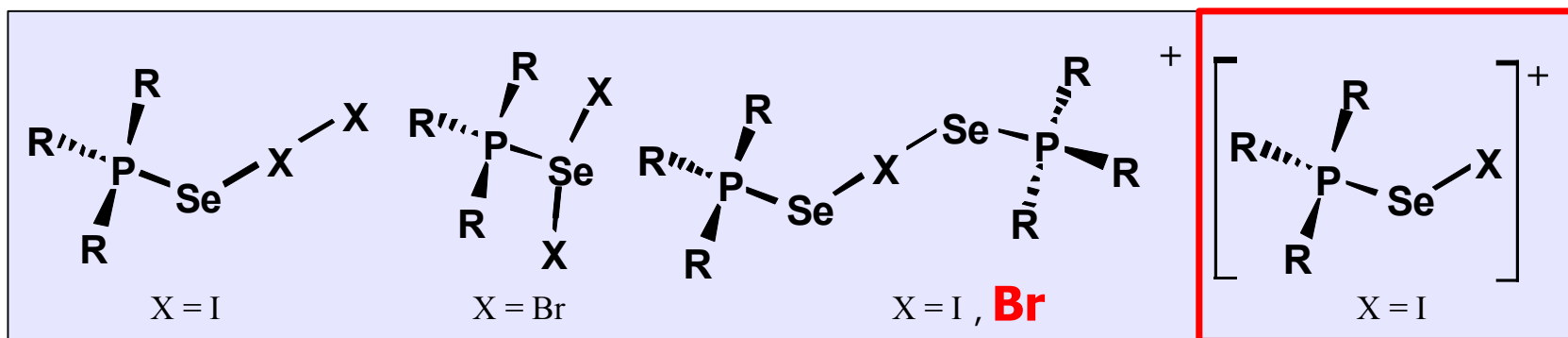
- Unabhängig von: Solvatation, Halogen und Alkylrest

• Solvolyse:

- » R_3PX_2 « sehr Hydrolyse-empfindlich (außer » tBu_3PI_2 «)
- Lösung: dynamische Systeme (beide!)

• Das System Dihalogen-Trialkylphosphanselenid:

- Festkörper: nun 4 Strukturtypen identifiziert
- Zwei **molekulare** und zwei **ionische** Strukturtypen



- Stammsystem $[R_3P-Se-X^+]$ im Festkörper stabil und isolierbar
- Lösung: dynamische Systeme
- Reaktionen mit **Br** bzw. Überschuß **Br** nehmen anderen Verlauf und sind z.T. nicht vollständig geklärt



Prof. Dr. P. G. Jones

Dipl.-Chem. C. Wismach

AK du Mont, Streubel, Jones

Gesellschaft Deutscher Chemiker