

Bildung und NMR-spektroskopische Charakterisierung der Fluorophosphoniumkationen $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ ($n = 1-4$)

Formation and NMR Spectroscopic Characterization of the Fluorophosphonium Cations, $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ ($n = 1-4$)

Rolf Minkwitz* und Andreas Liedtke

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Herrn Prof. Dr. Friedo Huber zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 679–682 (1989); eingegangen am 15. August 1988

Fluorophosphonium Salts, Formation, NMR Spectra

The preparations of the salts $\text{PH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ and $\text{PHF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ are reported. All fluorophosphonium cations $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ are characterized by multinuclear (^1H , ^{19}F , ^{31}P) NMR spectroscopy. For $n > 1$ these salts are easily accessible by fluoride abstraction from fluorohydridophosphates(V). $\text{PH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$, however, is obtained in the reaction of PH_3F_2 with SbF_5 .

Einleitung

Eines der vielseitigsten Verfahren zur Synthese neuer Ammonium- und Phosphoniumsalze ist die Protonierung von Aminen und Phosphanen mit Mineralsäuren oder supersauren Systemen. Beispielhaft genannt seien die Bildung von $\text{NH}_2\text{F}_2^+\text{AsF}_6^-$ [1] und $\text{C}_6\text{F}_5\text{PHF}_2^+\text{SO}_3\text{F}^-$ [2] durch Protonierung von NHF_2 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{PF}_2$. Nicht zum Erfolg führt diese Methode dann, wenn die Basizität der eingesetzten Amine und Phosphane durch elektronegative Substituenten zu stark herabgesetzt ist; die Brønsted-Basizität von NF_3 und PF_3 konnte daher nicht nachgewiesen werden [3, 4]. Eine weitere Einschränkung besteht, wenn die zu protonierenden Edukte Solvolyse wie im Fall von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{PH}$ [5] erleiden oder eine Redoxreaktion mit einem Bestandteil des verwendeten supersauren Systems eingehen. Dies wird z. B. für PF_3 und SbF_5 beobachtet [6]. Letztlich sind die gewünschten Edukte oftmals nicht verfügbar. So konnten die von uns untersuchten Monofluorammoniumsalze $\text{NH}_3\text{F}^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{SO}_3\text{Cl}^-$, SbF_6^- , H_3F_4^- , etc.) nicht aus dem bis dahin unbekanntem NH_2F erhalten werden, vielmehr erwiesen sie sich als geeignete Edukte zu dessen Synthese [7–10].

In der Reihe der Fluorophosphoniumsalze $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+\text{X}^-$ ($n = 1-4$) sind bislang $\text{PH}_2\text{F}_2^+\text{AsF}_6^-$ [11] und $\text{PF}_4^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ [16] bekannt, ihre Charakterisierung erfolgte nur unvollständig anhand einiger

Schwingungsfrequenzen. Die Komplettierung dieser Reihe durch Protonierung der entsprechenden Phosphane scheidet jedoch an den oben genannten Gründen, obwohl die noch fehlenden Glieder $\text{PH}_3\text{F}^+\text{X}^-$ und PHF_3^+X^- durchaus existenzfähig sein sollten. So sind organosubstituierte Monofluorophosphoniumsalze seit längerem bekannt und auch bei R.T. stabil [12]. Durch Ionencyclotron-Doppelresonanzspektroskopie konnte gezeigt werden, daß auch Salze mit dem PHF_3^+ -Kation zugänglich sind. Die Bildungsenthalpie dieses Kations wurde mit -18 ± 5 kcal/mol angegeben [13].

Wir haben daher versucht, Monofluor- und Trifluorophosphoniumsalze durch Fluoridabstraktion von den entsprechenden Fluorophosphoranen, PH_3F_2 und PHF_4 , zu erhalten.

Ergebnisse

Bildung und Reaktivität der Fluorophosphoniumsalze

$\text{PH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ ist in Analogie zu Reaktionen anderer Fluorophosphorane [12] aus PH_3F_2 und dem Fluoridakzeptor SbF_5 zugänglich (Gl. (1)).

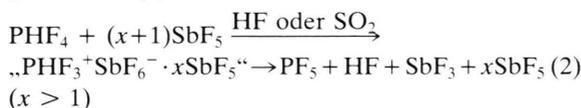


Zusätzlich zu dem bekannten $\text{PH}_2\text{F}_2^+\text{AsF}_6^-$ kann $\text{PH}_2\text{F}_2^+\text{SbF}_6^-$ aus PH_2F_3 und SbF_5 als schwerlösliches Salz erhalten werden, wenn die Reaktion in HF-Lösung durchgeführt wird.

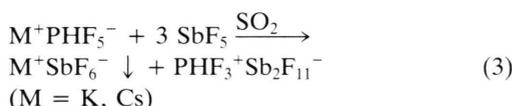
Trifluorophosphoniumsalze hingegen sind nach diesem Syntheseprinzip nicht zu erhalten. Die Umsetzung von PHF_4 und SbF_5 oder AsF_5 führt NMR-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

spektroskopischen Messungen zufolge zu Zersetzung gemäß Gl. (2).

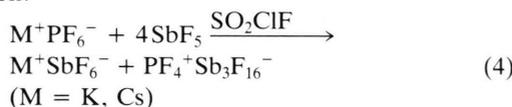


Die Synthese von Trifluorphosphonium-undecafluorodiantimonat, $\text{PHF}_3^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, gelang uns jedoch durch doppelte Fluoridabstraktion aus $\text{M}^+ \text{PHF}_5^-$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$; Gl. (3)). Die Verwendung der Lewis-Säure AsF_5 anstelle von SbF_5 führte zu Zersetzungsprodukten analog Gl. (2).

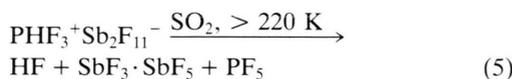


Reines $\text{PHF}_3^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ kann nach Abdekantieren und Abpumpen des Lösungsmittels als weißer, temperaturlabiler Feststoff erhalten werden.

Dieses Verfahren konnte vorteilhaft auch auf die Darstellung der Lösungen von $\text{PH}_2\text{F}_2^+ \text{AsF}_6^-$, $\text{PH}_2\text{F}_2^+ \text{SbF}_6^-$ und $\text{PF}_4^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ (Gl. (4)) übertragen werden.



In der Reihe der untersuchten Fluorphosphoniumsalze nimmt die Stabilität in Lösung mit steigendem Fluorgehalt ab. Bis 225 K wird in HF-Lösung keine Zersetzung von $\text{PH}_3\text{F}^+ \text{SbF}_6^-$ beobachtet. $\text{PHF}_3^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ zersetzt sich beginnend bei 220 K (Gl. (5)), und $\text{PF}_4^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ reagiert in Lösung bereits bei 194 K binnen 30 min vollständig zu PF_5 und SbF_5 .



NMR-Spektren

Die beobachteten ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Parameter der Fluorphosphoniumsalze sind in Tab. I zusammengefaßt. Die NMR-Spektren von $\text{PH}_4^+ \text{SbF}_6^-$ wurden im Hinblick auf eine gute Vergleichbarkeit unter den gleichen Meßbedingungen registriert. Abb. 1

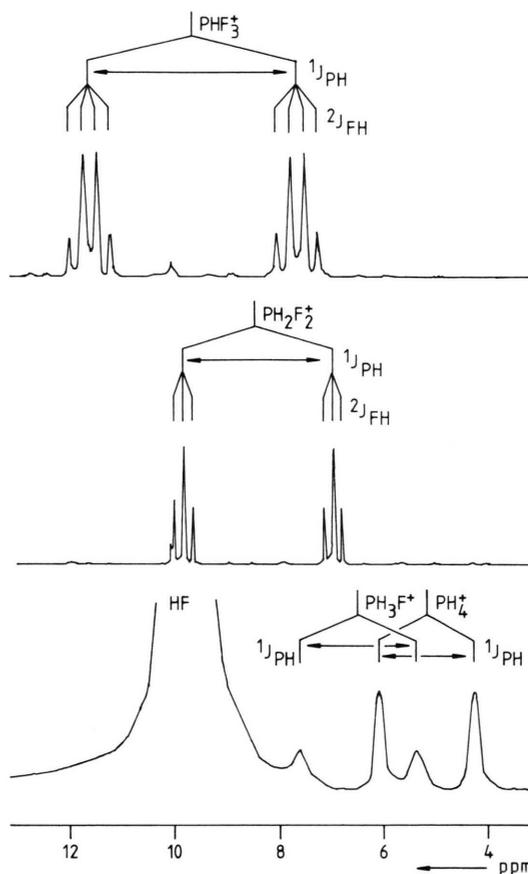


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren der Fluorphosphoniumkationen $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ ($n = 0-4$).

Tab. I. ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Parameter der Fluorphosphoniumsalze, Meßtemperatur 205 K^a.

Salz	Solvens	δ_{H}	δ_{F}	δ_{P}	$^1J_{\text{PH}}$	$^1J_{\text{PF}}$	$^2J_{\text{FH}}$
$\text{PH}_4^+ \text{SbF}_6^-$	HF	+5,18 d	– ^b	–102,6 quin	548,0	–	–
$\text{PH}_3\text{F}^+ \text{SbF}_6^-$ ^c	HF	+6,50 d, br	– 68,2 dq, br ^b	+ 46,8 dq	669,5	930,8	23,0
$\text{PH}_2\text{F}_2^+ \text{SbF}_6^-$ ^d	SO_2 ^{e,f}	+8,44 dt	–109,2 dt ^b	+ 70,4 tt	842,7	1161,3	52,5
$\text{PHF}_3^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	SO_2	+9,68 dq	– 73,3 dd ^g	+ 21,2 qd	1187,7	1279,8	76,7
$\text{PF}_4^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ ^h	SO_2/ClF	–	n.b.	– 33,5 quin	–	1203,2	–

^a δ in ppm, J in Hz; verwendete Abkürzungen: d Dublett, t Triplett, q Quartett, quin Quintett, br breit; n.b. nicht beobachtet; ^b δ_{F} von SbF_6^- : –123; ^c verunreinigt mit $\text{PH}_4^+ \text{SbF}_6^-$; ^d die NMR-Parameter von $\text{PH}_2\text{F}_2^+ \text{AsF}_6^-$ sind identisch; ^e NMR-Daten in HF (250 K): $\delta_{\text{H}} = 7,9$ d, br, $\delta_{\text{P}} = 68,9$ tt, $^1J_{\text{PH}} = 862$, $^1J_{\text{PF}} = 1145$; Koaleszenz bei 260 K; ^f NMR-Daten in AsF_3 (R.T.): $\delta_{\text{H}} = 7,1$ d, $\delta_{\text{P}} = 70,9$ t, $^1J_{\text{PH}} = 832$; ^g δ_{F} von $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$: –90, –110 und –132; ^h Meßtemperatur 195 K; bei längerer Meßzeit zunehmend mit PF_5 ($\delta_{\text{P}} = -74,7$) verunreinigt.

zeigt beispielhaft die ^1H -NMR-Spektren der $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ -Salze ($n = 0-4$).

Diskussion

Das Vorliegen von Fluorphosphoniumkationen $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ ($n = 1-4$) wird anschaulich belegt durch die beobachteten Signalmultiplizitäten (Tab. I). Die Kopplungszuordnungen wurden zusätzlich durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen bestätigt. Die gefundenen chemischen Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J entsprechen Erwartungswerten [14–17], einige Parameter werden im folgenden diskutiert.

Die chemische Verschiebung von Protonen ist wesentlich durch den diamagnetischen Term bestimmt. Für die Kationen $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ ($n = 0-4$) wird daher mit steigendem n eine annähernd lineare ^1H -Tiefelfeldverschiebung beobachtet (Abb. 1). Dieser Effekt wird auch für die homologen Fluorammoniumsalze gefunden [1, 7]. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen zeigen für $n = 0-2$ zunächst zunehmende Abschirmung, ebenfalls dem diamagnetischen Term entsprechend. Mit steigender effektiver Ladung des P-Atoms, mit der eine Verkleinerung des Kovalenzradius einhergeht, ist jedoch zunehmende Abschirmung zu erwarten [17]. Dies wird an den Fluorphosphoniumkationen für $n = 2-4$ beobachtet. Dementsprechend ist der ^{31}P -Kern in PF_4^+ abgeschirmt gegenüber PF_3 [14]. Eine Parallele ist beim Übergang von PCl_3 ($\delta_{\text{p}} = +219$ ppm) zu PCl_4^+ ($\delta_{\text{p}} = +19$ ppm) zu finden [18]. Darüber hinaus führt die Anlagerung weiterer Halogenidionen an PF_4^+ und PCl_4^+ zu zunehmender ^{31}P -Abschirmung [14, 18].

Anhand von *ab initio*-Berechnungen wurde die chemische Verschiebung δ_{p} von PF_4^+ zu -15 ppm berechnet [19]. Das gleiche Resultat ergab eine Abschätzung anhand der ^{31}P -chemischen Verschiebungen von PF_5 und PF_6^- [20]. Die Abweichung vom experimentell gefundenen Wert, $-33,5$ ppm (Tab. I), entspricht der von diesen Methoden zur Zeit zu erwartenden Genauigkeit.

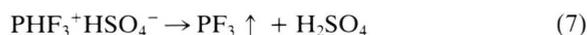
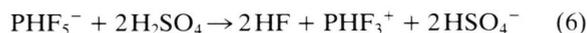
Kopplungen des Typs $^1J_{\text{PX}}$ sind über den Fermi-Kontaktterm mit dem s-Charakter der überlappenden Atomorbitale von P und X verknüpft worden [14–17]. Insbesondere für Phosphoniumsalze sind die Beiträge anderer Kopplungsmechanismen zu $^1J_{\text{PX}}$ gering [16, 17]. Daher wird $^1J_{\text{PH}}$ beim Übergang von den Phosphanen PH_3 ($^1J_{\text{PH}} = 183$ Hz [16]) und PHF_2 ($^1J_{\text{PH}} = 182,4$ Hz [16]) zu den Phosphoniumkationen PH_4^+ und PH_2F_2^+ (Tab. I) größer. Zudem wird, konsistent mit der Bent'schen Regel [21, 22], mit steigen-

dem Fluorgehalt der Fluorphosphoniumkationen ein Anwachsen von $^1J_{\text{PH}}$ beobachtet (Abb. 1). Für $\text{PHF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ wird daher erwartungsgemäß die bislang größte Kopplungskonstante $^1J_{\text{PH}}$ von 1188 Hz gefunden.

Im Vergleich mit den isoelektronischen Fluorsilanen $\text{SiH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 0-4$) [23, 24] werden für die Phosphoniumkationen $\text{PH}_{4-n}\text{F}_n^+$ gleiche Tendenzen für $^1J_{\text{SiH}}$ ($^1J_{\text{PH}}$), $^1J_{\text{SiF}}$ ($^1J_{\text{PF}}$) und $^2J_{\text{FH}}$ beobachtet. Die Absolutwerte von $^1J_{\text{SiF}}$ bzw. $^1J_{\text{PF}}$ erreichen für $n = 2$ bzw. $n = 3$ ein Maximum. $^2J_{\text{FH}}$ hingegen wird mit steigendem n in beiden Reihen annähernd linear größer.

Die NMR-Spektren von PH_2F_2^+ -Salzen zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und der Meßtemperatur (Tab. I, Fußnoten e und f). Insbesondere treten bei R.T. keine Fluorkopplungen auf. Als Ursache ist ein intermolekularer Fluoraustausch anzunehmen. Bei Abkühlung der Salzlösung unter 260 K wird der Austausch jedoch langsam gegenüber der NMR-Zeitskala, so daß $^1J_{\text{PF}}$ beobachtbar wird.

Abschließend sei bemerkt, daß die in der Literatur [25] beschriebene Generierung von PF_3 aus Hydridopentafluorophosphaten und Mineralsäuren einfach durch eine intermediäre Bildung von Trifluorphosphoniumsalzen zu erklären ist (Gl. (6)). Wie unsere Ergebnisse zeigen, sind diese jedoch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil und dissoziieren unter Bildung von PF_3 (Gl. (7)). Im Gegensatz zur Zersetzungsreaktion von $\text{PHF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (Gl. (5)) findet mit den eingesetzten, nicht oxidierenden Mineralsäuren (HCl , H_2SO_4) jedoch keine Redoxreaktion mit PF_3 statt (Gl. (7)).



Experimentelles

Manipulationen mit HF wurden in KEL-F-Gefäßen, versehen mit Hoke-Ventilen, oder, bei erniedrigter Temperatur, in Gefäßen aus Quarzglas durchgeführt. Das Zu- und Abkondensieren von HF erfolgte an einer Vakuumapparatur aus Edelstahl, alle anderen Experimente wurden an einem Standard-Glassystem unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

Die Darstellung der Phosphorane PH_3F_2 [26], PH_2F_3 [27], PHF_4 [27] und PF_5 [28] ist in der Literatur beschrieben, ebenso die der Phosphate(V) $\text{M}^+\text{PH}_2\text{F}_4^-$ [29] und M^+PF_6^- [28] ($\text{M} = \text{K}$, Cs).

$M^+PHF_5^-$ wurde in Abwandlung von [29] aus PHF_4 und MF erhalten und durch Umkristallisieren aus CH_3CN gereinigt. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen von $K^+PH_3F_4^-$ und $K^+PHF_5^-$ wurden in CH_3CN zu $-123,5$ ppm und $-135,6$ ppm bestimmt.

Sämtliche NMR-Spektren wurden an einem Bruker AM 300 registriert. Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu TMS, F11 bzw. 85-proz. *o*- H_3PO_4 als externe Standards angegeben. Positive Vorzeichen entsprechen Tieffeldverschiebungen. Die Raman-Spektren wurden an einem Coderg T 800 mit einem Ar^+ -Laser (488 nm) von Spectra Physics aufgenommen.

Darstellung einer Lösung von $PH_3F^+SbF_6^-$: Es ist nicht möglich reines PH_3F_2 herzustellen. Das Fluorophosphoran fällt bei seiner Darstellung im Gemisch mit $PH_4^+HF_2^-$ an. Letzteres hat bei 200 K durch Zerfall in PH_3 und HF einen erheblichen Dampfdruck, der mit dem von PH_3F_2 vergleichbar ist. Die Reindarstellung des sehr instabilen Difluorphosphorans war deshalb bisher nicht möglich [26]. In ein NMR-Röhrchen aus Quarzglas werden nacheinander ein Gemisch aus 22 mg (0,3 mmol) PH_3F_2 und 52 mg (0,7 mmol) $PH_4^+HF_2^-$ [26], 225 mg (1,04 mmol) SbF_5 und 1,5 ml HF kondensiert. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und bei 205 K NMR-spektroskopisch vermessen.

Darstellung von $PH_2F_2^+SbF_6^-$ und $PHF_3^+Sb_2F_{11}^-$ aus $M^+PH_2F_4^-$ bzw. $M^+PHF_5^-$ ($M = K, Cs$) und SbF_5 : 0,40 mmol des Fluorhydridophosphates(V)

werden in einem Duran-NMR-Röhrchen vorgelegt. Insgesamt 1,8 ml SO_2 und 0,80 bzw. 1,20 mmol SbF_5 werden bei 77 K abwechselnd und auf jeweils fünf Portionen verteilt aufkondensiert. Die Röhrchen werden abgeschmolzen und bei 205 K geschüttelt. Nach Absitzen von ausgefallenem $M^+SbF_6^-$ werden die Proben NMR-spektroskopisch vermessen. Zur Reindarstellung der Salze werden die Reaktionen in einem Zweischenkelgefäß ausgeführt. Nach Abdekantieren vom Niederschlag wird das Lösungsmittel bei 205 K abgezogen. Die verbliebenen weißen Rückstände werden Raman-spektroskopisch vermessen. Raman-Spektrum von $PH_2F_2^+SbF_6^-$: 2589 w, 2525 s, 1092 w, 1033 w, 1021 vw, 948 m, 890 vw, 850 w, br, 666 vs, 643 m, 569 m, 558 m, 286 m, 279 sh; Raman-Spektrum von $PHF_3^+Sb_2F_{11}^-$ (starke Fluoreszenz): 2560 vw, 1138 m, 690 m, 660 m (Frequenzen in cm^{-1}). Die Schwingungen von $PHF_3^+Sb_2F_{11}^-$ bei 690 und 660 cm^{-1} sind dem Anion zuzuordnen [30].

Darstellung einer Lösung von $PF_4^+Sb_3F_{16}^-$ in SO_2ClF : 0,40 mmol $M^+PF_6^-$ ($M = K, Cs$) werden in einem Duran-NMR-Röhrchen vorgelegt. Insgesamt 1,8 ml SO_2ClF und 1,70 mmol SbF_5 (368 mg) werden bei 77 K abwechselnd und auf jeweils fünf Portionen verteilt aufkondensiert. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und bis zur NMR-spektroskopischen Untersuchung bei 77 K gelagert. Bereits beim Auftauen der Lösung setzt Gasentwicklung ein. Die Probe wird bei 195 K vermessen.

- [1] K. O. Christe, Inorg. Chem. **14**, 2821 (1975).
 [2] G. G. Furin, S. A. Krupoder, A. I. Rezvukhin, T. M. Kilina und G. G. Yakobson, J. Fluor. Chem. **22**, 345 (1983).
 [3] W. E. Tolberg, R. T. Rewick, R. S. Stringham und M. E. Hill, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **2**, 79 (1966).
 [4] G. A. Olah und Ch. W. McFarland, Inorg. Chem. **11**, 845 (1972).
 [5] R. Minkwitz und A. Liedtke, Z. Naturforsch. **43b**, 1263 (1988).
 [6] G. S. H. Chen und J. Passmore, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1973**, 559.
 [7] R. Minkwitz und R. Naß, Z. Naturforsch. **37b**, 1558 (1982).
 [8] R. Minkwitz, A. Liedtke und R. Nass, J. Fluor. Chem. **35**, 307 (1987).
 [9] D. Christen, R. Minkwitz und R. Nass, J. Am. Chem. Soc. **109**, 7020 (1987).
 [10] R. Minkwitz und R. Naß, Z. Naturforsch. **43b**, 1478 (1988).
 [11] H. W. Roesky, K.-L. Weber und J. Schimkowiak, Angew. Chem. **93**, 1017 (1981).
 [12] R. Bartsch, O. Stelzer und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. **36b**, 1349 (1981); weitere Zitate dort.
 [13] R. R. Corderman und J. L. Beauchamp, Inorg. Chem. **17**, 1585 (1978).
 [14] G. Mavel, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **5B**, 1 (1973).
 [15] L. Cavalli, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **6B**, 43 (1976).
 [16] J. F. Brazier, D. Hovalla, M. Loenig und R. Wolf, Top. Phosphorus Chem. **8**, 99 (1976).
 [17] D. G. Gorenstein, Progr. NMR Spectrosc. **16**, 1 (1983).
 [18] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan und J. R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem. **5**, 49 (1967).
 [19] J. A. Tossel und P. Lazzaretti, J. Chem. Phys. **86**, 4066 (1987).
 [20] K. B. Dillon und R. N. Reeve, Polyhedron **4**, 1533 (1985).
 [21] H. A. Bent, Chem. Rev. **61**, 275 (1961).
 [22] E. Shustorovich, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7513 (1978).
 [23] E. A. V. Ebsworth und J. J. Turner, J. Chem. Phys. **36**, 2628 (1962).
 [24] M. Vongehr und H. C. Marsmann, Z. Naturforsch. **31b**, 1423 (1976).
 [25] L. Riesel und M. Kant, Z. Chem. **24**, 382 (1984).
 [26] R. Minkwitz und A. Liedtke, in Vorbereitung.
 [27] R. R. Holmes und R. N. Storey, Inorg. Chem. **5**, 2146 (1966).
 [28] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 1, F. Enke, Stuttgart (1975).
 [29] K. O. Christe, C. J. Schack und E. C. Curtis, Inorg. Chem. **15**, 843 (1976).
 [30] A. M. Qureshi und F. Aubke, Can. J. Chem. **48**, 3117 (1970).