

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Trihalogenphosphonium-Salze

$\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ (Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb)

Preparation and Spectroscopic Characterization of the Trihalogenophosphonium Salts

$\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ (Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb)

Rolf Minkwitz*, Birgit Bäck

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, D-44221 Dortmund

Z. Naturforsch. **49b**, 221–224 (1994); eingegangen am 18. Oktober 1993

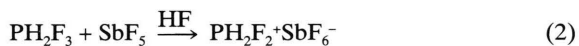
Trihalogenophosphonium Salts, Preparation, Vibrational Spectra, ^{31}P NMR Spectra

$\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ (Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb) are prepared at 213 K by protonation of the phosphortrihalides in the superacidic media XF/MF_5 . The salts are characterized by ^{31}P , MS, IR and Raman spectroscopy.

Einleitung

In der Reihe der Halogenphosphoniumsalze $\text{PH}_{4-n}\text{Hal}_n^+\text{A}^-$ (Hal = F, Cl, Br, I; $n = 1-4$) konnten bisher nur die Fluor-substituierten Verbindungen schwingungs- und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden [1–5]. Sie lassen sich jedoch nicht durch das zur Bildung von Organophosphoniumkationen häufig angewendete Verfahren der Protonierung von Phosphanen mit starken Mineral- oder Supersäuren synthetisieren, da die Edukte entweder nicht zur Verfügung stehen oder wie im Falle von PF_3 keine Reaktion erfolgt. Die Darstellung des HPF_3^+ -Kations auf direktem Wege ist daher nicht möglich, es wird vielmehr im super-sauren System HF/MF_5 (M = As, Sb) eine Redoxreaktion zu PF_4^+ und MF_3 [4] beobachtet.

Die Bildung der Fluorophosphoniumionen erfolgt durch Fluoridionenabstraktion aus Fluorophosphoranen ($n = 1, 2$) (Gl. (1, 2)) [2, 3] oder aus Fluorophosphaten ($n = 3, 4$) (Gl. (3, 4)) [2].



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Minkwitz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932–0776/94/0200–0221/\$ 01.00/0

Von den übrigen Halogenphosphoniumionen sind nur PCl_4^+ und PBr_4^+ gut untersucht worden [7–11]. Aufgrund der gegenüber PF_3 erhöhten Basizität der Phosphortrihalogenide PHal_3 (Hal = Cl, Br, I) sollten diese mit den Supersäuren HF/AsF_5 bzw. HF/SbF_5 unter Bildung der entsprechenden PHal_3H^+ -Salze reagieren und so die Reihe der Halogenphosphoniumkationen erweitern.

Experimentelles

PCl_3 (Merck) und PBr_3 (Riedel-de Haen) werden vor Verwendung destilliert. PI_3 wird nach Literaturvorschrift [12] hergestellt und durch Umkristallisation aus CS_2 (Fluka) gereinigt. SbF_5 (Merck) wird nach zweimaliger Destillation in Duranglasgefäßen mit Young-Hahn unter Feuchtigkeitsausschluß gelagert. AsF_5 wird durch Direktfluorierung aus den Elementen erhalten [13], SO_2 (Bayer AG) wird mit CaH_2 und HF (Bayer AG) mit F_2 getrocknet. Die Darstellung von DF erfolgt nach [13] aus D_2SO_4 und CaF_2 .

Kondensierbare Verbindungen werden an einer Standard-Hochvakuumapparatur gehandhabt. HF bzw. DF wird an einer Edelstahlapparatur kondensiert, und die Reaktionen werden in KEL-F-Gefäßen mit Ventilen aus dem gleichen Material durchgeführt.

IR-Spektren (Bruker IFS 113v): in kühlbarer Küvette zwischen CsBr- bzw. Si-Scheiben.

Raman-Spektren (Coderg T 800 bzw. Instruments SA T 64000 mit Ar^+ -Laser von Spectra Physics, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$): in kühlbarer Küvette.

NMR-Spektren (Bruker AM 300): Lösungsmittel SO_2 bei 213 K gegen 85-proz. H_3PO_4 extern.

MS-Spektren (Varian MAT CH 5, IE = 70 eV). $\text{PCl}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$: $m/e = 66$ (85%) $^{35}\text{Cl}^+$, 68 (46) $^{37}\text{Cl}^+$,

101 (100) $\text{P}^{35}\text{Cl}_2^+$, 103 (93) $\text{P}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, 105 (58) $\text{P}^{37}\text{Cl}_2^+$, 136 (79) $\text{P}^{35}\text{Cl}_3^+$, 138 (78) $\text{P}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$, 140 (58) $\text{P}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$, 142 (8) $\text{P}^{37}\text{Cl}_3^+$.

$\text{PBr}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$: $m/e = 79$ (82%) $^{79}\text{Br}^+$, 80 (83) H^{79}Br^+ , 81 (81) $^{81}\text{Br}^+$, 82 (82) H^{81}Br^+ , 110 (38) P^{79}Br^+ , 112 (38) P^{81}Br^+ , 189 (81) $\text{P}^{79}\text{Br}_2^+$, 191 (100) $\text{P}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, 193 (81) $\text{P}^{81}\text{Br}_2^+$, 268 (42) $\text{P}^{79}\text{Br}_3^+$, 270 (85) $\text{P}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}^+$, 272 (83) $\text{P}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2^+$, 274 (40) $\text{P}^{81}\text{Br}_3^+$.

Darstellung von $\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$

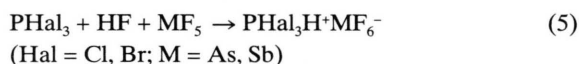
(Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb)

In einem KEL-F-Gefäß werden 1 mmol MF_5 (M = As, Sb) in ca. 3 ml HF bzw. DF bei RT gelöst. Anschließend wird die supersaure Lösung bei 77 K eingefroren und die äquimolare Menge PHal_3 (Hal = Cl, Br) zupipettiert. Nach einer Reaktionszeit von 6 h bei 213 K wird das Lösungsmittel bei 195 K im dynamischen Hochvakuum entfernt und die Phosphoniumsalze verbleiben als farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe.

Ergebnisse und Diskussion

Bildung und Stabilität

Durch das supersaure System HF/MF_5 (M = As, Sb) lassen sich die Phosphortrihalogenide PCl_3 und PBr_3 bei 213 K quantitativ protonieren (Gl. (5)).



Die gebildeten Phosphoniumsalze sind farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe, die unlöslich in HF und nur mäßig löslich in SO_2 sind. Im isolierten

Festkörper können die Verbindungen bei 213 K mehrere Wochen unzersetzt unter Schutzgas (N_2) gelagert werden. Bezüglich ihrer thermischen Belastbarkeit sind die Trichlorphosphoniumhexafluorometallate mit einer Zersetzungstemperatur von 253 K stabiler als die entsprechenden PBr_3H^+ -Salze, die bereits oberhalb von 233 K unter Eliminierung von Br_2 zerfallen.

Bei der zu Gl. (5) analogen Umsetzung mit PI_3 findet dagegen keine Protonierung statt, was möglicherweise auf die zu große sterische Belastung durch die Iodliganden zurückzuführen ist, die einen elektrophilen Angriff am Phosphoratom verhindert. Eine weitere Ursache könnte die zu geringe Löslichkeit von Phosphortriiodid in Supersäure sein. Deshalb wurde die Reaktionstemperatur auf 293 K erhöht, welches lediglich zum Zerfall von PI_3 innerhalb mehrerer Tage führte. Aufgrund der Unlöslichkeit von PI_3 in HF wurden Versuche zur Vergrößerung der Phasengrenzfläche unternommen, das in CS_2 , SO_2ClF oder CFCl_3 gelöste Phosphan mit den supersauren Systemen zur Reaktion zu bringen. Aber auch bei diesen Umsetzungen wurde keine Protonierung des Phosphortriiodids beobachtet.

Schwingungsspektren

Die schwingungsspektroskopischen Daten der Trihalogenphosphoniumhexafluorometallate $\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ (Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb) werden in Tab. I und II wiedergegeben. Für die fünfatomigen Kationen ist eine C_{3v} -Symmetrie mit je sechs IR- und RA-aktiven Grundschwingungen anzunehmen, die jedoch aufgrund unterschiedli-

Tab. I. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{PCl}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb) und PCl_3 .

$\text{PCl}_3\text{H}^+\text{AsF}_6^-$ IR	$\text{PCl}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$ IR	$\text{PCl}_3\text{D}^+\text{AsF}_6^-$ IR	$\text{PCl}_3\text{D}^+\text{SbF}_6^-$ IR	PCl_3 [15]	Zuordnung
2481 vs 2495(17)	2487 m 2481(12)	1812 m 1814(35)	1809 s 1804(19)		$\nu(\text{PX})$
653 m 650(14)	* *	482 w n. b.	491 m 491(25)		$\rho(\text{XPCl})$
634 m n. b.	* n. b.	634 m 621(22)	* 625(24)	484	$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$
528 w 538(100)	527 m 534(100)	528 w 532(100)	521 w 527(100)	511	$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_3)$
280 m 286(36)	274 s *	281 m 284(30)	270 sh 264(22)	190	$\delta_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$
208 m 218(84)	211 m 220(81)	208 m 217(63)	212 vw 215(43)	258	$\delta_{\text{s}}(\text{PCl}_3)$
698 vs	643 vs, br	697 vs	688 vs		$\nu_3(\text{MF}_6^-)$
	692(76)				$\nu_1(\text{MF}_6^-)$
	586(19)		653(76)		$\nu_2(\text{MF}_6^-)$
		581(16)	570(12)		$\nu_4(\text{MF}_6^-)$
391 s	292 s	391 s	298 s		$\nu_5(\text{MF}_6^-)$
	378(31)	288(37)	284(42)		
		376(31)			

X = H, D; M = As, Sb; * verdeckt durch Anionenschwingung; n. b. nicht beobachtet.

Tab. II. Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] von PBr₃X⁺MF₆⁻ (X = H, D; M = As, Sb) und PBr₃.

PBr ₃ H ⁺ AsF ₆ ⁻		PBr ₃ H ⁺ SbF ₆ ⁻		PBr ₃ D ⁺ AsF ₆ ⁻		PBr ₃ D ⁺ SbF ₆ ⁻		PBr ₃ [15]	Zuordnung
IR	RA	IR	RA	IR	RA	IR	RA		
2476 m	n. b.	2481 ms	n. b.	1790 m	1775(6)	1788 ms	1779(5)		$\nu(\text{PX})$
609 m	n. b.	609 m	n. b.	421 m	n. b.	427 m	n. b.		$\varrho(\text{XBr})$
405 sh	406(24)	399 s	406(73)	402 sh	404(14)	399 ms	401(13)	400	$\nu_{\text{as}}(\text{PBr}_3)$
376 sh	381(100)	375 m	382(92)	375 sh	380(100)	375 mw	376(100)	380	$\nu_{\text{s}}(\text{PBr}_3)$
159 m	167(79)	162 w	166(95)	161 mw	166(41)	162 vw	162(7)	162	$\delta_{\text{as}}(\text{PBr}_3)$
135 mw	125(82)	127 m	124(100)	122 mw	126(52)	127 mw	119(26)	116	$\delta_{\text{s}}(\text{PBr}_3)$
67 ms	54(65)	82 s	56(90)	65 m	63(18)	81 s	n. b.		Gitterschw.
272 w	276(3)	229 w	255(4)	268 w	277(15)	229 w	233(12)		
189 vw	190(6)	189 mw	190(5)	191 w	189(10)	189 w	189(2)		
700 s		681 vs	684(5)	697 vs		681 vs			$\nu_3(\text{MF}_6^-)$
	688(3)		652(5)		684(9)		648(23)		$\nu_1(\text{MF}_6^-)$
	n. b.		n. b.		n. b.		n. b.		$\nu_2(\text{MF}_6^-)$
394 vs	*	289 vs		391 s	*	288 vs			$\nu_4(\text{MF}_6^-)$
			284(3)				n. b.		$\nu_5(\text{MF}_6^-)$

X = H, D; M = As, Sb; * verdeckt durch $\nu_{\text{s}}(\text{PBr}_3)$; n. b. nicht beobachtet.

cher Intensität nicht in allen Spektren beobachtet werden.

Die Frequenzen im Bereich von 2500–2475 cm⁻¹ und 1815–1775 cm⁻¹ werden den PH- bzw. PD-Valenzschwingungen zugeordnet. Sie liegen im Erwartungsbereich solcher Schwingungen und die gemessenen Isotopenshifts stimmen mit der Produktregel [14] überein. $\varrho(\text{XPCl})$ wird bei 650 cm⁻¹ (X = H) und 488 cm⁻¹ (X = D) registriert. Die entsprechenden XBr-Deformationen werden erwartungsgemäß bei tieferen Wellenzahlen (609 bzw. 425 cm⁻¹) beobachtet.

Die Zuordnung der Gerüstschwingungen $\nu(\text{PHal}_3)$ und $\delta(\text{PHal}_3)$ im PHal₃X⁺ erfolgt orientierend an denen der Phosphortrihalogenide PCl₃ und PBr₃. Auffällig ist hierbei, daß im Falle von

PBr₃X⁺MF₆⁻ (X = H, D; M = As, Sb) die PBr₃-Valenzschwingungen keine signifikante Abweichung, verglichen mit denen von PBr₃, [15] aufweisen, wohingegen im PCl₃X⁺-Kation die mittlere nach dem Entartungsgrad gewichtete $\nu(\text{PCl}_3)$ bei erheblich höheren Wellenzahlen als im PCl₃ [15] beobachtet wird. Entgegen der Zuordnung im PCl₃ [15] mit $\nu_{\text{s}} > \nu_{\text{as}}$ und $\delta_{\text{s}} > \delta_{\text{as}}$ wird im Kation PCl₃X⁺ aufgrund der Intensitäten der Banden und Linien $\nu_{\text{s}} < \nu_{\text{as}}$ und $\delta_{\text{s}} < \delta_{\text{as}}$ angenommen.

Zusätzlich zu den aufgeführten Grundschiebungen werden im PBr₃X⁺MF₆⁻ zwei weitere intensitätsschwache Banden bzw. Linien bei 190 und 270 cm⁻¹ für M = As sowie 190 und 240 cm⁻¹ für M = Sb registriert, die vermutlich auf Gitterschwingungen zurückzuführen sind.

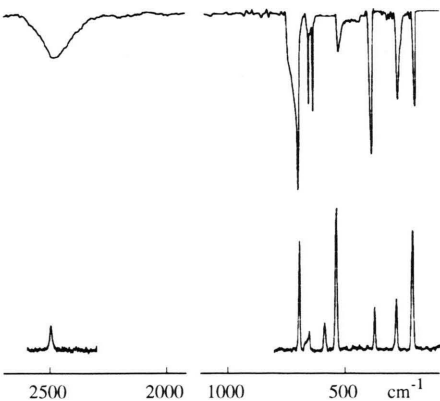


Abb. 1. Schwingungsspektren von PCl₃H⁺AsF₆⁻.

Tab. III. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] in den ³¹P-NMR-Spektren von PHal₃X⁺MF₆⁻ (Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb) und PF₃H⁺Sb₂F₁₁⁻.

	$\delta(^{31}\text{P})$	$^1J_{\text{PH(D)}}$
PF ₃ H ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻ [2]	21,2 qd	1187
PCl ₃ H ⁺ AsF ₆ ⁻	48,3 d	910
PCl ₃ H ⁺ SbF ₆ ⁻	47,2 d	912
PBr ₃ H ⁺ AsF ₆ ⁻	-46,2 d	1014
PBr ₃ H ⁺ SbF ₆ ⁻	-45,7 d	1011
PCl ₃ D ⁺ AsF ₆ ⁻	90,2 t	135
PCl ₃ D ⁺ SbF ₆ ⁻	89,7 t	139

Verwendete Abkürzungen: d Dublett; t Triplett; q Quartett.

NMR-Spektren

Die ^{31}P -Resonanzen der Kationen sind in Tab. III zusammengestellt. Die Signallagen zeigen keine Abhängigkeit von den Anionen.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Trihalogenphosphoniumsalze werden Dubletts mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PH}}$ von 911 bzw. 1013 Hz registriert. $\delta(^{31}\text{P})$ ist beim Übergang vom PBr_3H^+ - zum PCl_3H^+ -Kation zu tiefem Feld verschoben. Der gleiche Effekt wird auch bei den Tribrom- bzw. Trichlor(methylthio)phosphoniumionen mit $\delta(\text{CH}_3\text{SPBr}_3^+) = 6,2 \text{ ppm}$ und $\delta(\text{CH}_3\text{SPCl}_3^+) = 110,0 \text{ ppm}$ [17] beobachtet.

Für die entsprechenden deuterierten Verbindungen wird im Falle des PCl_3D^+ -Kations durch Spin-Spin-Wechselwirkung des am Phosphor gebundenen Deuteriums ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 137 Hz registriert. Eine Erhöhung der Temperatur sowie längere Meßzeiten ($> 10 \text{ min}$) führen zur Zersetzung der Halogenphosphoniumsalze in PHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$), PF_3 und PF_5 , die anhand ihrer chemischen Verschiebungen [16] identifiziert werden. Bei den PBr_3D^+ -Hexafluorometallaten können aufgrund der raschen Zersetzung der Salze bei 213 K in SO_2 -Lösung nur PBr_3 , PF_3 und PF_5 [16] nachgewiesen werden.

^1H -NMR-Spektren der Salze konnten nicht registriert werden, was vermutlich auf dynamische Wechselwirkungsphänomene [18] zurückzuführen ist. Die hierdurch im Gegensatz zum ^{31}P -NMR hervorgerufene Linienverbreiterung der ^1H -Resonanzen verhindert in Verbindung mit der Zersetzung der Salze in SO_2 -Lösung die Aufnahme der Spektren.

Massenspektren

Die massenspektroskopischen Untersuchungen von $\text{PHal}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigen bei beiden Verbindungen die Fragmente der Zerfallsreihe $\text{PHal}_3^+ \rightarrow \text{PHal}_2^+ \rightarrow \text{PHal}^+$ mit den dazugehörigen Isotopengattern. Hinweise auf in der Gasphase gebildete Phosphorane werden nicht gefunden. Eine Fragmentierung des Anions bei der Sublimationstemperatur von 223 K ist erwartungsgemäß nicht zu beobachten.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg Fluorchemie NRW für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] R. Minkwitz, D. Lennhoff, W. Sawodny, H. Härtner, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1661 (1992).
 - [2] R. Minkwitz, A. Liedtke, *Z. Naturforsch.* **44b**, 679 (1989).
 - [3] H. W. Roesky, K.-L. Weber, J. Schimkowiak, *Angew. Chem.* **93**, 1017 (1981).
 - [4] G. S. H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 559.
 - [5] J. F. Brazier, D. Hovalla, M. Loenig, R. Wolf, *Top. Phosphorous Chem.* **8**, 99 (1976).
 - [6] G. A. Olah, Ch. W. McFarland, *Inorg. Chem.* **11**, 845 (1972).
 - [7] H. Preut, D. Lennhoff, R. Minkwitz, *Acta Crystallogr.* **48C**, 1648 (1992).
 - [8] G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta* **19**, 1291 (1963).
 - [9] L. Kolditz, A. Feltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **293**, 155 (1957).
 - [10] M. van Driel, C. H. MacGillavry, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **62**, 167 (1943).
 - [11] A.-R. Grimmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **400**, 105 (1973).
 - [12] F. E. E. German, R. N. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 307 (1927).
 - [13] G. Brauer (Herausg.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart (1975).
 - [14] H. Siebert, *Anwendungen in der Schwingungsspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin (1966).
 - [15] P. W. Davies, R. A. Oetjen, *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 253 (1958).
 - [16] E. F. Mooney (Herausg.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **5b**, S. 97, Academic Press, London, New York (1973).
 - [17] R. Minkwitz, G. Medger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **604**, 105 (1991).
 - [18] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York (1982).