

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Trihalogenphosphonium-Salze

PHal₃X⁺MF₆⁻ (Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb)

Preparation and Spectroscopic Characterization of the

Trihalogenophosphonium Salts

PHal₃X⁺MF₆⁻ (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

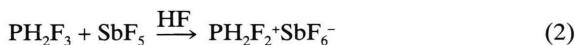
Trihalogenophosphonium Salts, Preparation, Vibrational Spectra, ³¹P NMR Spectra

PHal₃X⁺MF₆⁻ (Hal = Cl, Br; X = H, D; M = As, Sb) are prepared at 213 K by protonation of the phosphortrihalides in the superacidic media XF/MF₅. The salts are characterized by ³¹P, MS, IR and Raman spectroscopy.

Einleitung

In der Reihe der Halogenphosphoniumsalze PH_{4-n}Hal_n⁺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 PF₃ keine Reaktion erfolgt. Die Darstellung des HPF₃⁺-Kations auf direktem Wege ist daher nicht möglich, es wird vielmehr im supersauren System HF/MF₅ (M = As, Sb) eine Redoxreaktion zu PF₄⁺ und MF₃ [4] beobachtet.

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



Von den übrigen Halogenphosphoniumionen sind nur PCl₄⁺ und PBr₄⁺ gut untersucht worden [7–11]. Aufgrund der gegenüber PF₃ erhöhten Basizität der Phosphortrihalogenide PHal₃ (Hal = Cl, Br, I) sollten diese mit den Supersäuren HF/AsF₅ bzw. HF/SbF₅ unter Bildung der entsprechenden PHal₃H⁺-Salze reagieren und so die Reihe der Halogenphosphoniumkationen erweitern.

Experimentelles

PCl₃ (Merck) und PBr₃ (Riedel-de Haen) werden vor Verwendung destilliert. PI₃ wird nach Literaturvorschrift [12] hergestellt und durch Umkristallisation aus CS₂ (Fluka) gereinigt. SbF₅ (Merck) wird nach zweimaliger Destillation in Duranglasgefäß mit Young-Hahn unter Feuchtigkeitsauschluss gelagert. AsF₅ wird durch Direktfluorierung aus den Elementen erhalten [13], SO₂ (Bayer AG) wird mit CaH₂ und HF (Bayer AG) mit F₂ getrocknet. Die Darstellung von DF erfolgt nach [13] aus D₂SO₄ und CaF₂.

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

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

Raman-Spektren (Coderg T 800 bzw. Instruments SA T 64 000 mit Ar⁺-Laser von Spectra Physics, λ = 514,5 nm): in kühbarer Küvette.

NMR-Spektren (Bruker AM 300): Lösungsmittel SO₂ bei 213 K gegen 85-proz. H₃PO₄ extern.

MS-Spektren (Varian MAT CH 5, IE = 70 eV). PCl₃H⁺SbF₆⁻: m/e = 66 (85%) P³⁵Cl⁺, 68 (46) P³⁷Cl⁺,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Minkwitz.

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

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) ${}^{79}\text{Br}^+$, 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) $\text{P}^{81}\text{Br}_3^+$.

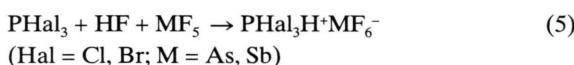
Darstellung von $\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)

In einem KEL-F-Gefäß werden 1 mmol MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) 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 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) 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 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) 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. Bezuglich 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 $\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) werden in Tab. I und II wiedergegeben. Für die fünfarmigen 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 $\text{PCl}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) und PCl_3 .

$\text{PCl}_3\text{H}^+\text{AsF}_6^-$	$\text{PCl}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$	$\text{PCl}_3\text{D}^+\text{AsF}_6^-$	$\text{PCl}_3\text{D}^+\text{SbF}_6^-$	PCl_3	Zuordnung	
IR	RA	IR	RA	IR	[15]	
2481 vs 653 m 634 m 528 w 280 m 208 m 698 vs 692(76) 586(19) 391 s 378(31)	2495(17) 650(14) n. b. 538(100) 286(36) 218(84) 643 vs, br 658(82) 576(17) 292 s 288(37)	2487 m * * 527 m 274 s 211 m 697 vs 688(82) 581(16) 391 s 376(31)	2481(12) * n. b. 534(100) * 220(81) 697 vs 688(82) 581(16) 391 s 376(31)	1812 m 482 w 634 m 528 w 281 m 208 m 1814(35) 621(22) 532(100) 284(30) 217(63) 212 vw 688 vs 688(82) 581(16) 298 s 284(42)	1809 s 491 m * 521 w 270 sh 212 vw 1804(19) 625(24) 527(100) 264(22) 215(43) 215(43) 688 vs 653(76) 570(12) 284(42)	$\nu(\text{PX})$ $\varrho(\text{XPCL})$ $\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$ $\nu_s(\text{PCl}_3)$ $\delta_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$ $\delta_s(\text{PCl}_3)$ $\nu_3(\text{MF}_6^-)$ $\nu_1(\text{MF}_6^-)$ $\nu_2(\text{MF}_6^-)$ $\nu_4(\text{MF}_6^-)$ $\nu_5(\text{MF}_6^-)$

$\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; * verdeckt durch Anionenschwingung; n. b. nicht beobachtet.

Tab. II. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{PBr}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}; \text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) und PBr_3 .

$\text{PBr}_3\text{H}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{PBr}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$		$\text{PBr}_3\text{D}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{PBr}_3\text{D}^+\text{SbF}_6^-$		PBr_3	Zuordnung
IR	RA	IR	RA	IR	RA	IR	RA	[15]	
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.		$\varrho(\text{XPBr})$
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	$\nu_s(\text{PBr}_3)$
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	$\delta_s(\text{PBr}_3)$
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.		$\nu_5(\text{MF}_6^-)$

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

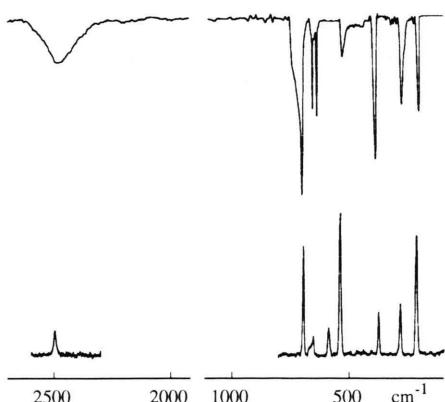
cher Intensität nicht in allen Spektren beobachtet werden.

Die Frequenzen im Bereich von $2500 - 2475 \text{ cm}^{-1}$ und $1815 - 1775 \text{ cm}^{-1}$ 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} ($\text{X} = \text{H}$) und 488 cm^{-1} ($\text{X} = \text{D}$) registriert. Die entsprechenden XPBr-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 PHal_3X^+ erfolgt orientierend an denen der Phosphortrihalogenide PCl_3 und PBr_3 . Auffällig ist hierbei, daß im Falle von

$\text{PBr}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}; \text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) die PBr_3 -Valenzschwingungen keine signifikante Abweichung, verglichen mit denen von PBr_3 , [15] aufweisen, wohingegen im PCl_3X^+ -Kation die mittlere nach dem Entartungsgrad gewichtete $\nu(\text{PCl}_3)$ bei erheblich höheren Wellenzahlen als im PCl_3 [15] beobachtet wird. Entgegen der Zuordnung im PCl_3 [15] mit $\nu_s > \nu_{\text{as}}$ und $\delta_s > \delta_{\text{as}}$ wird im Kation PCl_3X^+ aufgrund der Intensitäten der Banden und Linien $\nu_s < \nu_{\text{as}}$ und $\delta_s < \delta_{\text{as}}$ angenommen.

Zusätzlich zu den aufgeföhrten Grundschwingungen werden im $\text{PBr}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ zwei weitere intensitätsschwache Banden bzw. Linien bei 190 und 270 cm^{-1} für $\text{M} = \text{As}$ sowie 190 und 240 cm^{-1} für $\text{M} = \text{Sb}$ registriert, die vermutlich auf Gitterschwingungen zurückzuführen sind.

Abb. 1. Schwingungsspektren von $\text{PCl}_3\text{H}^+\text{AsF}_6^-$.Tab. III. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] in den ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{PHal}_3\text{X}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{X} = \text{H}, \text{D}; \text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) und $\text{PF}_3\text{H}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$.

	$\delta(^{31}\text{P})$	$^1J_{\text{PH(D)}}$
$\text{PF}_3\text{H}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ [2]	21,2 qd	1187
$\text{PCl}_3\text{H}^+\text{AsF}_6^-$	48,3 d	910
$\text{PCl}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$	47,2 d	912
$\text{PBr}_3\text{H}^+\text{AsF}_6^-$	-46,2 d	1014
$\text{PBr}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$	-45,7 d	1011
$\text{PCl}_3\text{D}^+\text{AsF}_6^-$	90,2 t	135
$\text{PCl}_3\text{D}^+\text{SbF}_6^-$	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 Doublets 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 Triplet 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 (Hal = Cl, 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 Linienerweiterung der ^1H -Resonanzen verhindert in Verbindung mit der Zersetzung der Salze in SO_2 -Lösung die Aufnahme der Spektren.

Massenspektren

Die massenspektroskopischen Untersuchungen von $\text{PHal}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$ (Hal = Cl, Br) zeigen bei beiden Verbindungen die Fragmente der Zerfallsreihe $\text{PHal}_3^+ \rightarrow \text{PHal}_2^+ \rightarrow \text{PHal}^+$ mit den dazugehörigen Isotopenmustern. 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).