

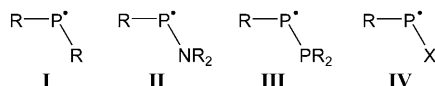
Funktionalisierte Phosphanylkomplexe

Einblicke in die Chemie kurzlebiger *P*-Chlorphosphanyl-Komplexe**

Aysel Özbolat-Schön, Maren Bode, Gregor Schnakenburg, Anakuthil Anoop, Maurice van Gastel,* Frank Neese* und Rainer Streubel*

Professor Michael F. Lappert gewidmet

Hauptgruppenelementverbindungen mit einem oder mehreren ungepaarten Elektron(en) haben sich in den letzten Jahren als ein faszinierendes Forschungsgebiet entwickelt.^[1,2] Der Durchbruch bei Radikalen mit einem niederkoordinierten Phosphorzentrum^[3] gelang Lappert et al. mit der Synthese des ersten stabilen Derivats vom Typ **I** ($R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$),^[4] das bei der Kristallisation (reversibel) dimerisiert.^[5] Diese Verbindung hat als Ligand in Cobalt- und Eisencarbonylkomplexen Verwendung gefunden.^[6] In den vergangenen Jahren konnten weitere heteroatomsubstituierte Derivate von **II**^[7] und **III**^[8] synthetisiert werden (Schema 1). Im Fall



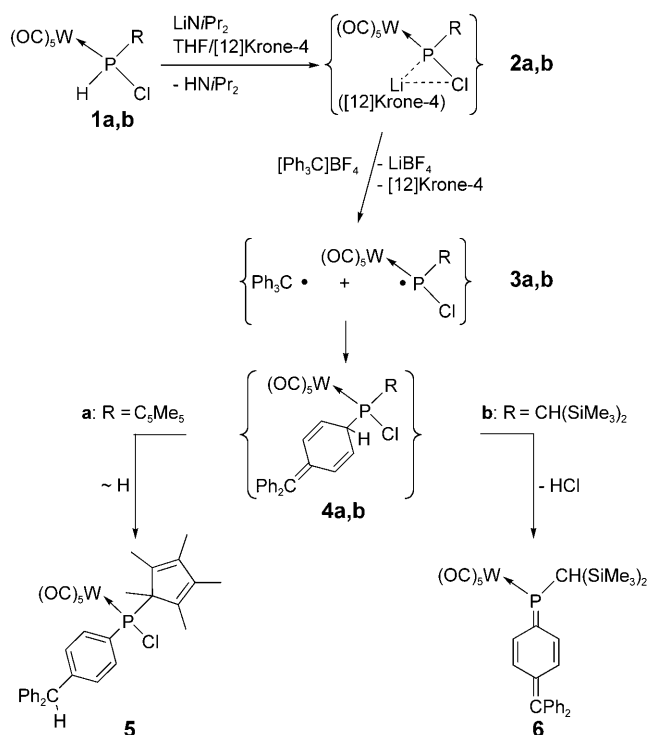
Schema 1. Niederkoordinierte Phosphorradikale ohne (**I**) und mit funktionellen Gruppen wie $-\text{NR}_2$ (**II**), $-\text{PR}_2$ (**III**) und $-\text{X}$ (**IV**) am P-Atom. $\text{X} = \text{OR}$ oder Halogen.

von **III** wurden interessante Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen beobachtet. Derivate **IV**,^[9,10] die potenzielle Abgangsgruppen am P-Atom aufweisen, wurden weniger gut untersucht als **I–III**, und nach unserer Kenntnis ist über ihre Koordinationschemie bislang nichts bekannt. Letztere könnte jedoch von besonderem Interesse sein, da offenschalige Komplexe z. B. als Kontrastmittel in Bildgebungsverfahren in Betracht kommen.^[11]

Die Erforschung der Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexchemie^[12–16] führte nun zur Entdeckung kurzlebiger *P*-

Chlorphosphanyl-Komplexe, die durch Einelektronenoxidation gebildet wurden. Diese kurzlebigen Komplexe zeigen kombinierte Kreuzkupplungs/Umlagerungs- oder Kreuzkupplungs/Eliminierungs-Reaktionen, die im letzteren Fall zum ersten strukturell charakterisierten Phosphachinome-than-Komplex führten.

Zuerst wurden die *P*-Chlorphosphan-Komplexe **1a**^[17] und **1b**^[18] mit LDA/[12]Krone-4^[12,14] in die *P*-Chlorphosphinidenoid-Komplexe **2a,b** überführt und dann bei tiefer Temperatur mit Trityliumtetrafluoroborat umgesetzt. Langsames Aufwärmen ergab die Komplexe **5** und **6**, die durch Säulenchromatographie isoliert wurden. In Schema 2 ist der vorgeschlagene Reaktionspfad dargestellt, welcher die oxidative Bildung eines Radikalpaars, bestehend aus dem Tritylradikal und den *P*-Chlorphosphanyl-Komplexen **3a,b**, umfasst. Nach einer C-P-Kupplung, die zu den Komplexen **4a,b** führt, kommt es entweder zu einer H-Verschiebung unter Bildung des Komplexes **5** oder zur HCl-Eliminierung, die Komplex **6** ergibt. Das Auftreten offenschaliger Intermediate **3a,b** wurde



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionspfad der Umsetzung der Phosphinidenoidkomplexe **2a,b** mit Trityliumtetrafluoroborat unter Bildung der transienten *P*-Chlorphosphanyl-Komplexe **3a,b** und letztlich der Komplexe **5** und **6**.

[*] A. Özbolat-Schön, Dr. M. Bode, Dr. G. Schnakenburg, Prof. Dr. R. Streubel
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228739-616
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de

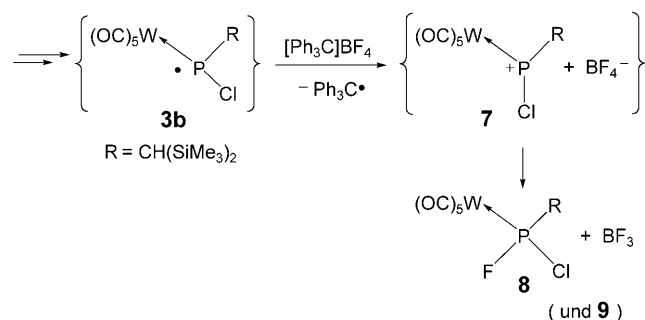
Dr. A. Anoop, Dr. M. van Gastel, Prof. Dr. F. Neese
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Wegeler Straße 12, 53115 Bonn (Deutschland)

[**] Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 813 „Chemie an Spinzentren“, TP A4 und B4) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie und der COST-Aktion CM0802 „PhoSciNet“.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002885> zu finden.

durch EPR-spektroskopische Messungen bestätigt und durch DFT-Rechnungen weiter gestützt.

Desweiteren haben wir für den Komplex **1b** untersucht, ob die Reaktion vom Verhältnis der Ausgangsverbindungen abhängt, indem wir anstelle von 1.24 Äquivalenten an Trityliumsalz 3.20 Äquivalente zusetzten. Hierbei beobachteten wir die Bildung der beiden neuen Komplexe **8** und **9** im Verhältnis 1:4. Komplex **8** konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch leicht aufgrund seiner chemischen Verschiebung (213.0 ppm) und der Wolfram-Phosphor- und Phosphor-Fluor-Kopplungen ($^1J_{\text{W,P}} = 347.0$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 1015.8$ Hz) identifiziert werden; die Struktur von Komplex **9** (128.3 ppm, $^1J_{\text{W,P}} = 270.8$ Hz) konnte nicht ermittelt werden.^[19] Wir nehmen an, dass eine Oxidation von **3b** stattfand, die zu dem transienten *P*-Chlorphosphonium-Komplex **7** und letztlich zu **8** führte (Schema 3).



Schema 3. Vorgesetzte Folgereaktion des transienten *P*-Chlorphosphonyl-Komplexes **3b** mit Trityliumtetrafluorborat, die über **7** zur Bildung des Komplexes **8** (und **9**) führt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** zeigte eine Resonanz bei 5.66 ppm, direkt neben den beiden Resonanzen in der Arenregion, welche dem Proton der aliphatischen Gruppe zugeordnet wurde. Im Unterschied dazu wurden für **6** zwei Signale bei 6.80 ppm ($^3J_{\text{P,H}} = 6.60$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.78$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.71$ Hz) und 7.02 ppm ($^3J_{\text{P,H}} = 9.88$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 9.74$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.84$ Hz) gemessen, die den Chinon-Protonen in β -Stellung zum Phosphoratom zugeordnet wurden. Bemerkenswert ist, dass **6** eine intensive violette Farbe ($\lambda_{\text{max}} = 525$ nm) aufwies und sich somit deutlich von den gelben bis orangefarbenen nichtkoordinierten Phosphachinomethan-Derivaten unterschied (λ_{max} zwischen 372 und 440 nm).^[20]

Die Molekülstrukturen der Komplexe **5** und **6** wurden durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt (Abbildung 1 und 2). Während das aromatische System in **5** durch typische C-C-Bindungslängen (1.389(5)–1.411(6) Å) des direkt an das pyramidal umgebene Phosphorzentrum gebundenen Rings angezeigt wird, belegen alternierende Bindungslängen in Komplex **6** den Chinon-Charakter, was mit einer planaren Koordinationsgeometrie um das Phosphorzentrum einhergeht (Bindungswinkelsumme: 358.8°).^[21] Die P-C8-Bindungslänge (1.716(4) Å) liegt im Wertebereich einer langen P-C-Doppelbindung (1.61–1.71 Å)^[22] und ist typisch für Phosphachinomethan-Derivate.^[20b,c] Während C13-C12 (1.358(5) Å) und C9-C10 (1.350(5) Å) eher typischen C-C-

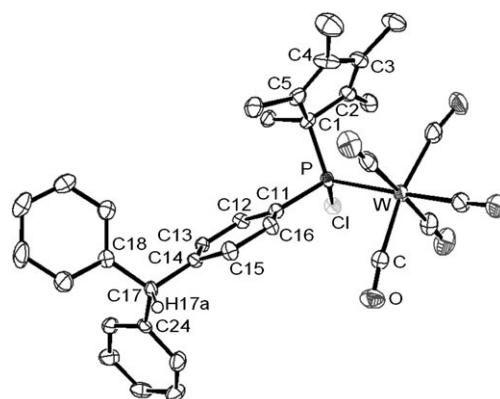


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H17a ist als einziges Wasserstoffatom gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–P 2.520(1), P–Cl 2.073(1), P–C1 1.864(4), P–C11 1.829(4), C11–C12 1.411(6), C11–C16 1.395(5), C12–C13 1.389(5), C13–C14 1.391(5), C14–C15 1.394(6), C14–C17 1.521(5), C15–C16 1.396(5); C1–P–C11 105.32(19), C1–P–Cl 102.23(14), C11–P–Cl 99.10(13), C1–P–W 119.88(14), C11–P–W 115.47(13), Cl–P–W 112.13(5).

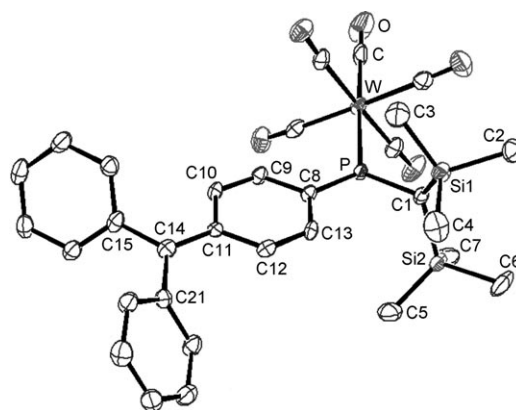


Abbildung 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–P 2.4929(9), P–C1 1.828(4), P–C8 1.716(4), C8–C9 1.430(5), C8–C13 1.440(5), C9–C10 1.350(5), C10–C11 1.460(5), C11–C12 1.434(5), C12–C13 1.358(5), C11–C14 1.407(5), C14–C15 1.482(5), C14–C21 1.475(5); C1–P–W 121.32(13), C1–P–C8 112.00(18), W–P–C8 125.49(13).

Doppelbindungen entsprechen, liegen die Werte für C8–C9, C8–C13, C12–C11 und C10–C11 eher im Bereich für C-C-Einfachbindungen. Interessanterweise zeigt die C11–C14-Bindungslänge (1.407(5) Å) eine gedehnte Doppelbindung an.

Die ESR-Spektren der Lösungen der Komplexe **3a,b** belegen eindeutig das Auftreten transienter Radikalspezies; das Spektrum von **3b** ist in Abbildung 3 dargestellt. Es wurden ^{31}P -Hyperfeinkopplungen für **3a** ($a_{\text{iso}} = 280$ MHz, $a_{\text{dip},\perp} = -280$ MHz, $a_{\text{dip},\parallel} = 560$ MHz, $g = 2.001(2)$) und für **3b** ($a_{\text{iso}} = 137$ MHz, $a_{\text{dip},\perp} = -314$ MHz, $a_{\text{dip},\parallel} = 629$ MHz, $g = 2.002(2)$) gemessen, wobei die ermittelten isotropen g -Werte charakteristisch für organische Radikale in Lösung sind und auch gut mit Literaturwerten phosphorzentrierter Radikale übereinstimmen (1.999 bis 2.01). Der genaue g -Wert sowie das Ligandenfeld werden von der Spinpopulation am Phos-

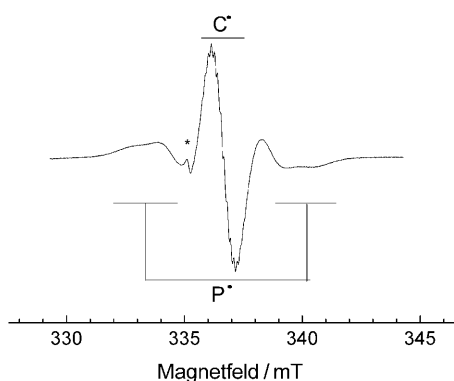


Abbildung 3. ESR-Spektrum von **3b** in einer THF-Lösung bei 150 K. Parameter: $\nu_{mw} = 9.456$ GHz, $P_{mw} = 2$ mW, Modulationsamplitude = 1 mT. Das kohlenstoffzentrierte Radikal entspricht einem Tritylradikal (siehe Schema 2 und die Hintergrundinformationen). „*“ markiert das Signal einer paramagnetischen Verunreinigung.

phorzentrum bestimmt, wie es auch bei Übergangsmetallen der Fall ist.

Weiterhin lässt sich bei $T = 165$ K eine Korrelation (R-Faktor = 87 %) zwischen der Abnahme des P-zentrierten Radikals und der Zunahme des Tritylradikals beobachten (Abbildung 4a). Diese Beobachtung ist in Einklang mit der Präsenz phosphorzentrierter Radikale, die einer neuen Folgereaktion unter Bildung von Tritylradikalen unterliegen; ein charakteristisches ESR-Spektrum des Tritylradikals ist in Abbildung 4b dargestellt.

Wie bereits gezeigt wurde, lässt sich eine Analyse der beobachteten Hyperfeinkopplungen gut mit Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen^[23] kombinieren; Spindichteverteilungen^[24] für **3a** und **3b** aus DFT-Rechnungen sind in Abbildung 5 dargestellt (die Dichteverteilung für das Ph_3C -Radikal befindet sich in den Hintergrundinformationen). Die experi-

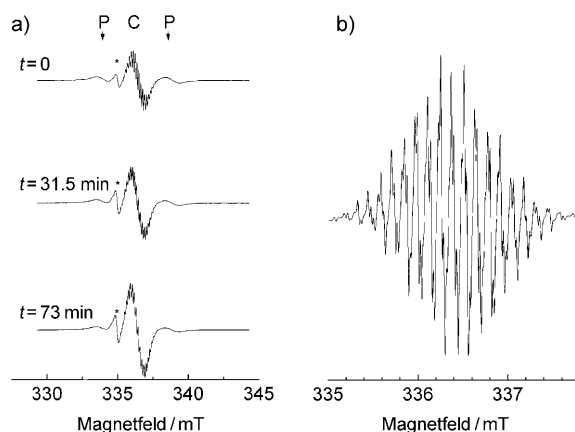


Abbildung 4. a) ESR-Spektrum der Reaktionslösung von **3b** aufgenommen nach der Zugabe von Trityliumtetrafluorborat sowie nach $t = 31.5$ min und $t = 73$ min. Während die Intensität des Tritylradikal-Signals zunimmt, nimmt die des phosphorzentrierten Radikals ab. Parameter: $T = 165$ K, $\nu_{mw} = 9.456$ GHz, $P_{mw} = 2$ mW, Modulationsamplitude = 1 mT. b) Das ESR-Signal des Tritylradikals. $T = 165$ K, Modulationsamplitude = 0.1 mT.

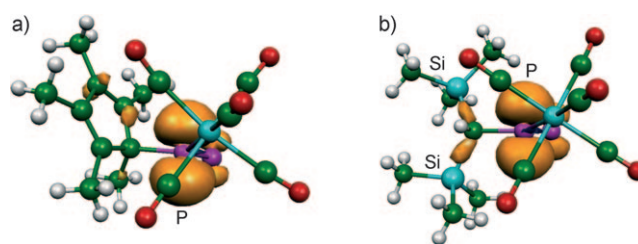


Abbildung 5. Berechnete Spindichteverteilung für die Komplexe **3a** und **3b**. Die DFT-berechneten Mulliken-Spindichten am ^{31}P -Zentrum betragen 87 % und 82 %. Farbkodierung: C grün, H weiß, W und Si cyan, O rot, P und Cl magenta; Spindichte: orange.

mentell bestimmten ^{31}P -Hyperfeinkopplungen sind mit einer Spinpopulation in Höhe von 86 % (**3b**) und einem planar umgebenen, sp^2 -hybridisierten Phosphoratom in Einklang. Dabei befindet sich das ungepaarte Elektron in einem reinen 3p-Orbital, was auch in guter Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen ist, die eine Spinpopulation von 82 % in einem 3p-Orbital am Phosphor ergaben. DFT-Rechnungen für **3a** sprachen für eine teilweise über die C_5Me_5 -Gruppe delokalisierte Spindichteverteilung, wobei der genaue Wert davon abhängt, ob das Phosphoratom mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen der C_5Me_5 -Gruppe wechselwirkt. Eine Analyse für **3a** mit dem im experimentellen Teil beschriebenen Modell ergab eine Spinpopulation in Höhe von 76 % in einem 3p-Orbital am Phosphor (87 % in DFT-Rechnungen). Die lokale Umgebung des Phosphoratoms in **3a** ist weniger planar als in **3b**.

Mit experimentellen und theoretischen Methoden konnten erstmalig transiente P-funktionalisierte Phosphanylkomplexe nachgewiesen werden, die über ein trigonal-planar koordiniertes Phosphorzentrum mit einem ungepaarten Elektron in einem 3p-Orbital verfügen. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Spinpopulation der Radikalkomplexe signifikant von dem Substituenten am Phosphor bestimmt wird. Zurzeit versuchen wir, das System Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplex/Einelektronenoxidationsmittel für verschiedene Anwendungen abzustimmen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von gereinigtem und getrocknetem Argon mithilfe von Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natriumdraht getrocknet und unter Argon destilliert. NMR-Daten wurden auf einem Spektrometer DMX 300 (Bruker) bei 25°C aufgenommen. CDCl_3 (**5**) und CD_2Cl_2 (**6**) wurden als Lösungsmittel und interne Standards verwendet. Die Verschiebungen sind relativ zu Tetramethylsilan (^{13}C -NMR: 75.5 MHz) oder 85 % H_3PO_4 (^{31}P -NMR: 121.5 MHz) angegeben. X-Band(9 GHz)-Continuous-wave(cw)-ESR-Spektren wurden entweder in flüssiger oder gefrorener Lösung auf einem Bruker-ESP300E-Spektrometer mit einem rechteckigen 4102ST-Resonator und einem Oxford-ESR910-Flußkryostaten gemessen. Isotrope und dipolare ^{31}P -Hyperfeinkopplungskonstanten und g -Werte (in flüssiger Lösung) wurden direkt aus den Spektren abgelesen. Die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR Nicolet 380 aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer Kratos Concept 1H aufgenommen. Schmelzpunktmessungen erfolgten an einer Apparatur von Büchi unter Argon in abgeschmolzenen Kapillaren. Elementaranalysen

wurden auf einem analytischen Gaschromatographen des Typs Elementar (Vario EL) bestimmt.

5 und **6**: Lithiumdiisopropylamid (LDA, 1.1 mmol), frisch hergestellt aus *n*-Butyllithium (1.6 mL in *n*-Hexan, 0.7 mL, 1.1 mmol) und Diisopropylamin (160 μ L, 1.1 mmol) in Diethylether (1 mL), wurde in THF (8 mL) gelöst und auf -90°C gekühlt. Zu dieser LDA-Lösung wurde langsam eine Lösung aus **1a** (527 mg, 1.0 mmol) bzw. **1b** (551 mg, 1.0 mmol) und [12]Krone-4 (je 162 μ L, 1.0 mmol) in THF (8 mL) zugegeben. Die anschließende Zugabe von Trityliumtetrafluoroborat ($[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$, je 410 mg, 1.24 mmol) zu den Lösungen von **2a** bzw. **2b** bei -80°C ergab eine sofortige Farbänderung von Orange nach Rot und dann nach Weinrot/Violett. Unter Rühren wurde langsam bis auf Raumtemperatur aufgewärmt, sodass eine hellrote Lösung von **5** bzw. eine dunkelviolette Lösung von **6** entstanden. **5** und **6** wurden nach Entfernen des Lösungsmittels und Tieftemperatur-Säulenchromatographie unter Argon (**5**: -20°C ; Al_2O_3 , Laufmittel: erst Petrolether, dann Petrolether/Diethylether (95:5, dann 90:10); **6**: -20°C ; SiO_2 , Laufmittel: Petrolether) als Feststoffe erhalten.

5: blassgelber Feststoff; Ausbeute: 440 mg (0.57 mmol, 57%); Schmp. 158°C (Zers.); ausgewählte NMR-Daten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 10.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, Cp^*-CH_3), 10.8 (d, $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, Cp^*-CH_3), 11.3 (d, $J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, Cp^*-CH_3), 12.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, Cp^*-CH_3), 12.9 (d, $J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, $\text{Cp}^*(\text{C}1)-\text{CH}_3$), 55.5 (d, $J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, CHArPh_2), 63.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, $\text{Cp}^*(\text{C}1)$), 125.6 (s, *p*-Ph), 127.4 (d, $J_{\text{PC}} = 14.7$ Hz, Ar), 127.5 (s, *o*-Ph), 128.4 (s, *m*-Ph), 132.4 (d, $J_{\text{PC}} = 15.8$ Hz, Ar), 132.7 (d, $J_{\text{PC}} = 18.5$ Hz, *i*-Ar), 133.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, Cp^*), 138.7 (d, $J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, Cp^*), 141.2 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, Cp^*), 142.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, *i*-Ph), 143.7 (d, $J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, Cp^*), 146.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, *p*-Ar-CHPh₂), 195.2 (d_{sat}, $J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{WC}} = 126.7$ Hz, *cis*-CO), 196.8 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 32.9$ Hz, *trans*-CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 114.5$ ppm (s_{sat}, $J_{\text{WP}} = 279.7$ Hz); MS: *m/z* (%): 768 (1) [M^+]; IR (KBr; $\nu(\text{CO})$): $\tilde{\nu} = 1931$ (s), 1988 (m), 2073 (m) cm^{-1} ; C,H-Analyse (%): ber: C 53.11, H 3.93; gef: C 52.95, H 3.81.

6: violetter luftempfindlicher Feststoff; Ausbeute: 475 mg (0.63 mmol, 63%); Schmp. 169°C (Zers.); ausgewählte NMR-Daten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.3$ (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, SiMe_3), 34.7 (dd, $J_{\text{PC}} = 13.9$ Hz, PCH), 124.3 (d, $J_{\text{PC}} = 34.9$ Hz, CH), 126.2 (d, $J_{\text{PC}} = 42.1$ Hz, CH), 127.5 (m, Ph/CH), 128.0 (m, Ph/CH), 130.0 (s, Ph), 131.4 (s, Ph), 131.5 (s, Ph), 134.2 (d, $J_{\text{PC}} = 32.5$ Hz, $\text{C}=\text{C}-\text{Ph}_2$), 141.7 (s, *i*-Ph), 142.6 (d, $J_{\text{PC}} = 8.9$ Hz, $\text{C}=\text{C}-\text{Ph}_2$), 142.7 (s, *i*-Ph), 163.9 (d, $J_{\text{PC}} = 48.5$ Hz, P = C), 196.2 (d_{sat}, $J_{\text{WC}} = 125.5$ Hz, $J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, *cis*-CO), 200.3 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 30.0$ Hz, *trans*-CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 189.6$ ppm (s_{sat}, $J_{\text{WP}} = 269.5$ Hz); MS: *m/z* (%): 756 (28) [M^+]; IR (Nujol; $\nu(\text{CO})$): $\tilde{\nu} = 1941$ (s), 1981 (m), 2068 (m) cm^{-1} ; C,H-Analyse (%): ber: C 49.21, H 4.40; gef: C 48.95, H 4.21.

Weitere Informationen zu den Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **5** und **6** und zu den Synthesen der Komplexe **8** und **9** befinden sich in den Hintergrundinformationen.

Analyse der experimentell beobachteten Hyperfeinkopplungskonstanten: Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung gibt direkte Informationen über den prozentualen Anteil des $^{31}\text{P}(3\text{p})$ -Charakters des einfach besetzten Orbitals. Wie in Lit. [25] beschrieben wurde, sind die Konstanten $a_{\text{dip},\perp}$ und $a_{\text{dip},\parallel}$ mit der 3p-Spindichte am ^{31}P -Zentrum verknüpft [Gl. (1) und (2)].

$$a_{\text{dip},\parallel} = 4/5(917 \text{ MHz}) \rho(^{31}\text{P}(3\text{p})) \quad (1)$$

$$a_{\text{dip},\perp} = -2/5(917 \text{ MHz}) \rho(^{31}\text{P}(3\text{p})) \quad (2)$$

Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ in den ESR-Spektren in flüssiger Lösung hat zwei Ursprünge. Zunächst wird aufgrund von Spinpolarisation zusätzliche $^{31}\text{P}(3\text{s})$ -Spinpopulation von der $^{31}\text{P}(3\text{p})$ -Spinpopulation verursacht, wobei der Anteil der $^{31}\text{P}(3\text{s})$ -Spinpopulation etwa 1.13 % der $^{31}\text{P}(3\text{p})$ -Spinpopulation beträgt [Gl. (3)].^[25]

$$\rho_{\text{pol}}(^{31}\text{P}(3\text{p})) \approx 0.0113 \rho(^{31}\text{P}(3\text{p})) \quad (3)$$

Zusätzliche 3s-Spindichte wird bei nichtplanarer lokaler Umgebung des Phosphoratoms erzeugt. In diesem Fall ist das Schema der sp^2 -Hybridisierung nicht länger strikt gültig, und folglich mischt das 3s-Orbital direkt in die Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons. Die gesamte Spinpopulation im 3s-Orbital ergibt eine isotrope Hyperfeinkopplungskonstante gemäß Gl. (4).

$$a_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = (13\,306 \text{ MHz}) \rho_{\text{tot}}(^{31}\text{P}(3\text{s})) \quad (4)$$

Eingegangen am 12. Mai 2010

Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: EPR-Spektroskopie · Phosphachinomethane · Phosphanylkomplexe · Phosphinidenoidkomplexe · Trityliumsalze

- Übersichten: a) V. Ya Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 128; b) J. Iley in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1995**, Kap. 5; c) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 789–809; d) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4178–4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4006–4011.
- Jüngste Beispiele von Radikalen der Elemente der Gruppe 14: a) C. Drost, J. Griebel, R. Kirmse, P. Lönnecke, J. Rheinhold, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1996–1999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1962–1965; b) C. Förster, K. W. Klinkhammer, B. Tumanskii, H.-J. Krüger, H. Kelm, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1156.
- S. Marque, P. Tordo, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 250, 43–76.
- M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 623–624.
- S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. MacDonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gunderesen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045–2046.
- A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 332–334.
- a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2428–2433; b) J.-P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.* **2004**, 1980–1988.
- S. Loss, A. Magistrato, L. Cataldo, S. Hoffmann, M. Geoffroy, U. Röthlisberger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 749–751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 723–726.
- B. Cetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 609–610.
- Hinweis: Die Reduktion von Dihalogeno(organo)phosphanen könnte im Primärschritt ebenfalls zu P-funktionalisierten Phosphanylradikalen als transiente Spezies führen. Bislang wurden jedoch nur Folgeprodukte erhalten und zweifelsfrei identifiziert; siehe hierzu z. B.: J. Geier, H. Rügger, M. Wörle, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4081–4085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3951–3954, zit. Lit.
- K. E. Torrance, L. McElwee-White, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 469–491.
- A. Özbolat, G. von Frantzius, J. Marinas-Perez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9488–9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9327–9330.
- A. Özbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2008**, 2674–2676.

- [14] M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 4636–4638.
- [15] R. Streubel, A. Özbolat-Schön, M. Bode, J. Daniels, G. Schnakenburg, F. Teixidor, C. Vinas, A. Vaca, A. Pepiol, P. Farras, *Organometallics* **2009**, *28*, 6031–6035.
- [16] C. Albrecht, M. Bode, J. M. Pérez, G. Schnakenburg, R. Streubel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] R. Streubel, S. Priemer, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1253–1259.
- [18] R. Streubel, U. Rhode, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2005–2012.
- [19] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 128$ ppm weist zusätzlich eine Schulter auf (Verhältnis ca. 3:1), was den ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotopomeren zugeordnet wird und insofern auf eine Phosphor-Chlor-Bindung hinweist.
- [20] a) G. Märkl, R. Hennig, K. M. Raab, *Chem. Commun.* **1996**, 2057–2058; b) F. Murakami, S. Sasaki, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8926–8927; c) S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 351–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 340–343.
- [21] Vergleiche jedoch den Komplex $[(\text{OC})_5\text{WP}(\text{R})\text{CN}[\text{Li}[12]\text{Krone-4}]]$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) mit einem dreifach koordinierten, aber pyramidal umgebenen Phosphoratom (Winkelsumme an P: 311.5°): A. Özbolat, G. von Frantzius, E. Ionescu, S. Schneider, M. Nieger, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2007**, *26*, 4021–4024.
- [22] a) R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1990**, S. 157–219; b) M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3343–3350; c) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503.
- [23] Basierend auf der Kristallstruktur wurden DFT-Rechnungen an Modellen für **3a**, **3b** und PhC_3 durchgeführt. Bei allen Rechnungen kam das Program ORCA (F. Neese, Universität Bonn, 2010) zum Einsatz. Die Rechnungen wurden mit BP-Funktional und TZVP-Basissatz im Rahmen eines spin-unrestricted Kohn-Sham-Formalismus durchgeführt.
- [24] Der „Spindichtevertelung“ bezieht sich auf die Dichte im dreidimensionalen Raum (Abbildung 5). Der Begriff (Mulliken-), „Spinpopulation“ bezieht sich auf die Koeffizienten; für **3a** ergibt sich beispielsweise 87 % Spinpopulation im $\text{P}(3\text{p})$ -Orbital.
- [25] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
- [26] J. H. van der Waals, G. ter Maten, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 301–318.