

Endlich positiv: $[P_9]^+[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$, das Salz eines homopolyatomaren Phosphorkations**

Tobias Köchner, Tobias A. Engesser, Harald Scherer, Dietmar A. Plattner, Alberto Steffani und Ingo Krossing*

Professor Dieter Naumann zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit seiner ersten Entdeckung durch Hennig Brand im Jahr 1669 fasziniert elementarer Phosphor Wissenschaftler auf der ganzen Welt.^[1–4] Der metastabile weiße Phosphor wird derzeit jährlich im Millionen-Tonnen-Maßstab produziert, und Phosphorverbindungen finden weitreichende Anwendungen in der Chemie, der Materialforschung und den Biowissenschaften. Zurzeit sind sechs Modifikationen des elementaren Phosphors bekannt, von denen drei erst 2004 und 2005 entdeckt wurden.^[5,6] Reine Phosphoranionen $[P_n]^{x-}$ sind seit 1955^[7] in hunderten Verbindungen und mit fast jeder Kombination an n und x bekannt.^[8] Sie haben teilweise sehr interessante und zu Beginn unerwartete Eigenschaften, z. B. die reversible Interkalation von Lithiumionen, wodurch sie sich als Elektrodenmaterial für Lithiumionenbatterien eignen.^[9] Elementarer und auch anionischer Phosphor tendieren zur P-P-Bindungsbildung, was zur Verknüpfung der Atome in molekularen sowie ein-, zwei- und dreidimensionalen Festkörperstrukturen führt. Ungeachtet der Strukturvielfalt der neutralen und anionischen (Poly)phosphorverbindungen und der relativ starken P-P-Einfachbindung (ca. 200 kJ mol⁻¹) sind gegenwärtig keine reinen (Poly)phosphorkationen in der kondensierten Phase bekannt. Einige Beispiele für kationische Phosphorcluster wie $[P_5X_2]^+$ ($X = Cl$,^[10] Br, I^[11]), die Serie $[P_5Ph_2]^+$, $[P_6Ph_4]^+$ und $[P_7Ph_6]^+$ ^[12] oder auch das kürzlich beschriebene $[P_4R_2]^{2+}$ ($R = PPh_3$, -AsPh₃)^[13] können in der Literatur gefunden werden. Massenspektrometrische Untersuchungen^[14] und quantenchemische Rechnungen^[15,16] in der Gasphase ergaben, dass die diamagnetischen Clusterkationen $[P_n]^+$ mit ungeradem n stabiler als die paramagnetischen mit

geradem n sind. Kleinere Kationen mit $n=5$ und 7 sollten elektronendefizitäre Wade-Cluster sein, die größeren, ab $n=9$, dagegen elektronenpräzise Zintl-Systeme mit vierbindigen, formal einfach positiv geladenen Phosphoniumatomen. Hier fügen wir nun dem umfangreichen Wissen über die Gasphase erste Erkenntnisse zur bisher noch nicht nachgewiesenen Existenz dieser Teilchenklasse in der kondensierten Phase hinzu, wofür wir Pseudo-Gasphasenbedingungen einsetzen, die durch das sehr schwach koordinierende Anion $[Al(OR^F)_4]^-$ ($R^F = C(CF_3)_3$) erzeugt werden.^[17]

Die optimierte Synthese des Salzes des ersten reinen Phosphorkations, $[P_9]^+[Al(OR^F)_4]^-$, verläuft über die Oxidation eines Überschusses von weißem Phosphor (> 2.5 Äquivalente) in CH₂Cl₂-Lösung durch $[NO]^+[Al(OR^F)_4]^-$ ^[18] und über das bekannte gelbe Zwischenprodukt $[P_4NO]^+[Al(OR^F)_4]^-$ ^[19] (Abbildung 1). Vorherige Gasphasen-CID-Experimente (CID = collision-induced dissociation) deuteten darauf hin, dass der NO-Rest als PNO aus dem $[P_4NO]^+$ -Cluster austritt: Bei Kollisionsexperimenten bildete sich $[P_3]^+$ durch Abspaltung von PNO. Nach unserer konservativen Schätzung sollte die Reaktion bei Abspaltung von monomere (SiO₂-analogem) PNO leicht endergonisch sein, bei Abspaltung des Dimers (PNO)₂ aber schon stark exergonisch (Abbildung 1c und Hintergrundinformationen (S.I.)). Im Einklang mit den berechneten Grenzorbitalen (S.I.; Lit. [19]) und der beobachteten gelben Farbe des Zwischenprodukts lässt sich die Reaktion durch UV/Vis-Bestrahlung positiv beeinflussen: Diese wandelt den überschüssigen weißen Phosphor in unlöslichen roten um, zerstört überschüssiges $[P_4NO]^+$ und lässt – wie mit zahlreichen NMR-Experimenten geprüft wurde – das $[P_9]^+$ -Kation intakt. Ohne Bestrahlung konnten wir auf diesem Weg kein reines $[P_9]^+$ erhalten. Nach der Bestrahlung und dem Abfiltrieren des Niederschlags erhält man eine klare gelborangene Lösung, die nur noch die NMR-Signale des intakten Anions und des $[P_9]^+$ -Kations sowie eine kleine Menge an verbliebenem weißem Phosphor (< 10 Mol-%) zeigt. Im Einklang mit früheren Rechnungen^[15,16] ist $[P_9]^+$ ein D_{2d} -symmetrisches Zintl-Kation mit drei symmetrieunabhängigen Atomgruppen A, B und C (Abbildung 1a). Da die Atome in den Gruppen A und C chemisch äquivalent, aber magnetisch inäquivalent sind, ist das NMR-Spektrum höherer Ordnung (Abbildung 1b).

Für ein besseres Verständnis der ³¹P-NMR-Signale und des Spinsystems des $[P_9]^+$ -Kations wurde die Struktur auf PBE0/aug-cc-pVTZ-Niveau optimiert. Außerdem wurden die verschiedenen Beiträge zu den Spin-Spin-Kopplungen als Single Point mit PBE0 und dem aug-cc-pVTZ-J-Basisatz, der

[*] Dr. T. Köchner, Dipl.-Chem. T. A. Engesser, Dr. H. Scherer, Prof. Dr. I. Krossing
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
und
Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS),
Section Soft Matter Science
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Deutschland)
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

Prof. Dr. D. A. Plattner, Dr. A. Steffani
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Deutschland)

[**] Die Arbeit wurde von der DFG, dem ERC, dem Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS) im Bereich Soft Matter Science, dem Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) und dem FCI unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201262> zu finden.

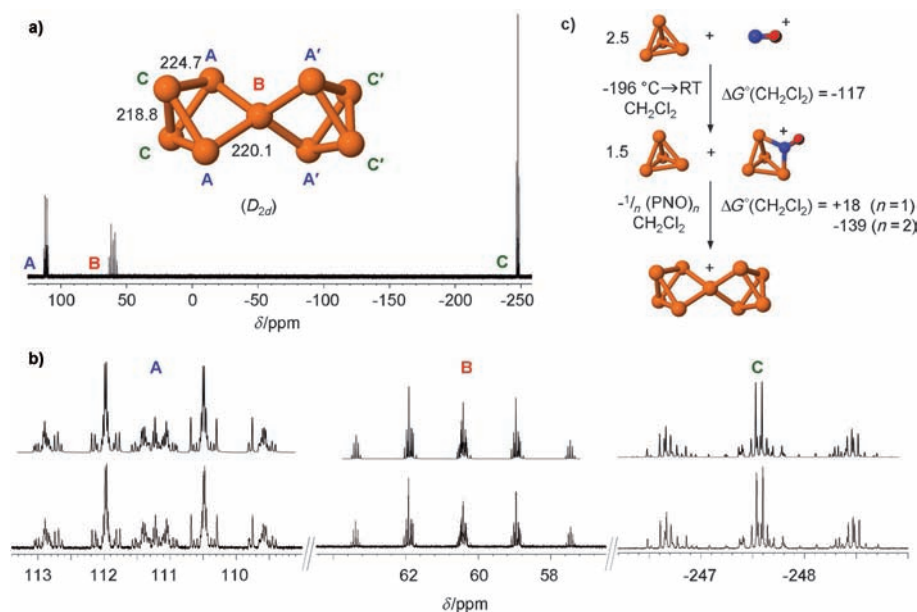


Abbildung 1. a) ^{31}P -NMR-Spektrum (161.99 MHz) von $[\text{P}_9]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 298 K (20000 Scans, Standard: wässr. H_3PO_4 (85 %)). Zwischen +630 und –630 ppm ist kein weiteres Signal außer dem von Spuren weißen Phosphors bei –522 ppm sichtbar. Die Beschriftung der Atome entspricht dem zugeordneten $\text{A}_2\text{A}'_2\text{BC}_2\text{C}'_2$ -Spinsystem. Die Bindungslängen (in pm) stammen aus der PBE0/aug-cc-pVTZ-Rechnung. b) Vergrößerungen der drei Signalgruppen A, B und C von $[\text{P}_9]^+$ (unten: experimentelles Spektrum, oben: berechnetes Spektrum). c) Beobachteter Reaktionspfad der Bildung von $[\text{P}_9]^+$ mit berechneter Thermochemie (PBE0/aug-cc-pVTZ). $\Delta_r G^\circ(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ enthält die Solvatationseffekte bei $\epsilon_r = 8.93$ (CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, COSMO-Modell).

speziell für solche Zwecke entworfen wurde, berechnet.^[20] Durch diese Analyse konnten wir das Spinsystem als $\text{A}_2\text{A}'_2\text{BC}_2\text{C}'_2$ identifizieren. Die berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten fungierten außerdem als plausible Startwerte für eine Iteration^[21] der experimentellen Kopplungskonstanten. Mit über 160 zugeordneten Linien im gemessenen Spektrum konvergierte die Iteration auf ein korrigiertes quadratisches Mittel (RMS) von 0.1887. Dadurch wurde das Spinsystem bewiesen. Die iterierten Kopplungskonstanten sind außerdem in guter Übereinstimmung mit den berechneten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Berechnete (PBE0/aug-cc-pVTZ-J) und experimentelle $J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten (in Hz).

	ber.	exp.
$^1J(\text{A}_2\text{B}) = ^1J(\text{A}_2'\text{B})$	–312.5	–240.8
$^1J(\text{A}_2\text{C}_2) = ^1J(\text{A}_2'\text{C}'_2)$	–163.9	–143.5
$^2J(\text{BC}_2) = ^2J(\text{BC}'_2)$	15.6	9.8
$^3J(\text{A}_2\text{C}_2') = ^3J(\text{A}_2'\text{C}_2)$	–11.1	–7.3
$^2J(\text{A}_2\text{A}_2')$	24.8	26.8
$^4J(\text{C}_2\text{C}'_2)$	–0.6	–0.1

Diese NMR-Analyse liefert einen eindeutigen Nachweis für die Art und Struktur des erhaltenen Polyphosphorkations: Es handelt sich um das vermutete D_{2d} - $[\text{P}_9]^+$. Das ESI-MS-Spektrum, das von einer CH_2Cl_2 -Lösung aufgenommen wurde (S.I.), zeigt ebenfalls $[\text{P}_9]^+$ ($m/z = 278.8$) als Hauptsignal. Mit niedrigeren Konzentrationen konnten des Weiteren auch Signale den Massen von $[\text{P}_5]^+\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{P}_7]^+\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$,

$[\text{P}_9]^+\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{P}_{11}]^+\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ zugeordnet werden. Es könnte demnach möglich sein, diese Kationen ebenfalls als reine Salze oder als Lösungsmitteladdukte zu stabilisieren.

Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der gelborangenen CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{P}_9]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$, erhält man ein gelborangenes Pulver. Trotz einer Vielzahl an Kristallisationsansätzen unter verschiedenen Bedingungen war es bislang nicht möglich, Einkristalle des Salzes zu erhalten. Dennoch konnte durch ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = Rotation im magischen Winkel) des Pulvers gezeigt werden, dass $[\text{P}_9]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ auch im Festkörper stabil ist und fast unveränderte chemische Verschiebungen zu denjenigen in Lösung aufweist (S.I.). Es zeigte sich eine (unvollständig aufgelöste) Feinstruktur durch die Spin-Spin-Kopplung, die das Vorliegen einer unveränderten Zusammensetzung des Salzes stützt. Des Weiteren war es möglich, bei Wiederauflösen des

erhaltenen Feststoffs das ursprüngliche Lösungs-NMR-Spektrum zu reproduzieren. Um zusätzliche Nachweise für das Vorliegen von $[\text{P}_9]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ im Festkörper zu liefern, wurde das Pulver ebenfalls Raman- und IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 2; die weniger informativen IR-Daten finden sich in den S.I.).

Die Zuordnung der Raman-Banden von $[\text{P}_9]^+$ erfolgte durch Ab-initio-Rechnung (RI-MP2/def2-TZVPP). Die Banden des Anions $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ wurden durch den Vergleich

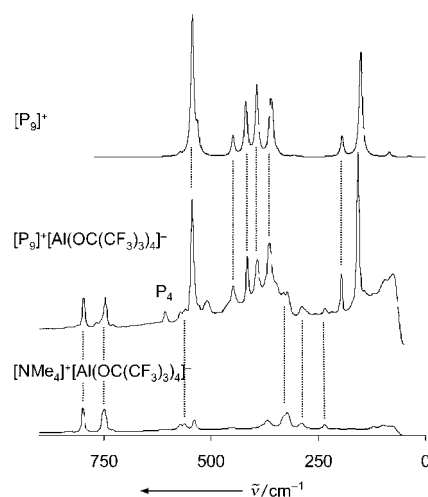


Abbildung 2. Experimentelle Raman-Spektren von $[\text{P}_9]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ (Mitte) und $[\text{NMe}_4]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ (unten) sowie RI-MP2/def2-TZVPP-berechnetes Raman-Spektrum von $[\text{P}_9]^+$ (oben).

mit $[\text{NMe}_4]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ zugeordnet, das keine Banden des Kations $[\text{NMe}_4]^+$ im Bereich von P-P-Streckschwingungen unterhalb von 600 cm^{-1} hat und ein sehr gutes Beispiel für die unbeeinflussten Anionenbanden bietet (Abbildung 2). Eine sehr kleine Menge an nicht umgesetztem Startmaterial (weißer Phosphor) ist ebenfalls im Spektrum sichtbar (Atmungsschwingung bei etwa 600 cm^{-1}); dies ist auch im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum zu sehen (S.I.). Alle Banden des Kations und des Anions sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Rechnung und der Vergleichsverbindung (komplette Zuordnung in tabellarischer Form in den S.I.).

Gemäß PBE0/aug-cc-pVTZ- und MP2/TZVPP-Rechnungen liegen die Bindungslängen d_{PP} in $[\text{P}_9]^+$ zwischen 218.8/219.7 (C-C), 220.1/218.0 (A-B) und 224.7/225.1 pm (A-C; Abbildung 1a). Die Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse lässt auf Einfachbindungen mit Wiberg-Bindungsordnungen zwischen 0.91 und 1.00 schließen. Die Ladung ist fast gleichmäßig über alle neun Atome verteilt und schwankt je nach Niveau der verwendeten Theorie zwischen +0.06 und +0.13. Dies steht im Gegensatz zur einfachen, elektronenpräzisen Lewis-Formel mit acht dreifach gebundenen, neutralen Phosphoratomen und einem vierfach gebundenen Phosphoniumatom. Das Molekülorbitaldiagramm von $[\text{P}_9]^+$ (S.I.) lässt auf stark delokalisierte Bindungen schließen, die sehr an den P_4 -Cluster erinnern, was ebenfalls für eine delokalisierte Ladung spricht.

Braucht man das $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Gegenion? Vorherige Untersuchungen zeigten, dass das große und schwach koordinierende $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Anion^[17,23] nötig ist, um ein reines Phosphorkation zu stabilisieren. Ohne Unterstützung durch Ultraschall fand keine Reaktion von P_4 mit $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{NO}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ statt (unlöslich), und eine Reaktion mit Ultraschall führte zur Bildung von PF_3 (^{31}P -NMR-Spektrum) als hauptsächliches Oxidations-/Zersetzungsprodukt, da das Zwischenprodukt $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ nicht kompatibel mit klassischen fluorierten Anionen wie $[\text{BF}_4]^-/[\text{SbF}_6]^-$ ist, die zu nukleophil sind. Diese Beobachtung ist auch im Einklang mit thermodynamischen Untersuchungen, die ergaben, dass $[\text{P}_5]^+[\text{SbF}_6]^-$ mit immerhin -208 kJ mol^{-1} instabil gegen die Zersetzung zu $\text{PF}_3(\text{g})$, $\text{SbF}_3(\text{s})$ und $\text{P}_4(\text{s})$ sein müsste (im Unterschied zu $[\text{N}_5]^+[\text{SbF}_6]^-$, das mit einem Wert von über $+108\text{ kJ mol}^{-1}$ stabil ist).^[22] Die Triebkraft der Zersetzung ist die Bildung der sehr starken P-F-Bindung in PF_3 (maximale Bindungsenergie (mBE) = 490 kJ mol^{-1}). Die Stabilität des festen und gelösten $[\text{P}_9]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ deutet darauf hin, dass die C-F-Bindung im $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Anion (mBE $\approx 525\text{ kJ mol}^{-1}$) ausreichend stabil ist, um kompatibel mit dem Phosphorkation zu sein.

Wir haben in guter Ausbeute das erste reine Phosphorkation in kondensierter Phase hergestellt. Wegen des chemisch robusten und schwach koordinierenden^[17] $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Gegenions^[23] ist das erhaltene Salz wochenlang in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur stabil. Wegen seiner guten Verfügbarkeit dürfte es vielfältige Verwendung in der Grundlagen- und anwendungsbezogenen Forschung finden,

z. B. bei der stromlosen Abscheidung von halbleitendem MP auf M-Oberflächen (M = Al, Ga, In).

Eingegangen am 15. Februar 2012

Online veröffentlicht am 25. Mai 2012

Stichwörter: Hauptgruppenelemente · Kationen · Phosphor · Schwach koordinierende Anionen · Synthesemethoden

- [1] C. A. Dyker, G. Bertrand, *Science* **2008**, 321, 1050.
- [2] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, 323, 602.
- [3] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, 324, 1697.
- [4] O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 369.
- [5] A. Pfützner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4228.
- [6] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7616.
- [7] H. Krebs, I. Pakulla, G. Zürn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 278, 274.
- [8] H. G. von Schnering, W. Hoenle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [9] D. C. S. Souza, V. Pralong, A. J. Jacobson, L. F. Nazar, *Science* **2002**, 296, 1012.
- [10] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5041.
- [11] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4406.
- [12] J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 295.
- [13] M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek, G. Frenking, R. Fröhlich, N. Burford, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2964.
- [14] T. P. Martin, *Z. Phys. D* **1986**, 3, 211.
- [15] M. D. Chen, R. B. Huang, L. S. Zheng, Q. E. Zhang, C. T. Au, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 22.
- [16] T. Xue, J. Luo, S. Shen, F. Li, J. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 485, 26.
- [17] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066.
- [18] A. Decken, H. D. B. Jenkins, G. B. Nikiforov, J. Passmore, *Dalton Trans.* **2004**, 2496.
- [19] T. Köchner, S. Riedel, A. J. Lehner, H. Scherer, I. Raabe, T. A. Engesser, F. W. Scholz, U. Gellrich, P. Eiden, R. A. Paz-Schmidt, D. A. Plattner, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8139.
- [20] a) P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 1324; b) F. Provasi, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 054308.
- [21] PERCH-Programm: a) R. Laatikainen, M. Niemitz, U. Weber, J. Sundelin, T. Hassinen, J. Vepsäläinen, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, 120, 1; b) R. Laatikainen, M. Niemitz, W. J. Malaisse, M. Biesemans, R. Willem, *Magn. Reson. Med.* **1996**, 36, 359; c) R. Laatikainen, *J. Magn. Reson.* **1991**, 92, 1.
- [22] I. Krossing, *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 204–229.
- [23] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490.