

Notizen

Radikationen, XVIII^{1, 2)}

Existieren beständige Radikalkationen von Phosphinen?

Wolfgang Kaim^{*)}, Hans Bock^{*)}* und Heinrich Nöth^{**)}

Institute für Anorganische Chemie der Universitäten Frankfurt^{*)} und München^{**)},
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main, und
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

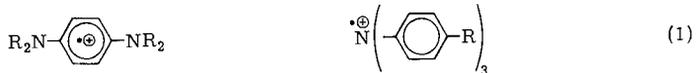
Eingegangen am 24. Februar 1978

Radical Ions, XVIII^{1, 2)}

Do Stable Radical Cations of Phosphines Exist?

The first persistent radical cation of a phosphine derivative, 2,3,5,6,7,8-hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octane (**8**), has been characterized by ESR spectroscopy.

Zahlreiche Amine können zu beständigen Radikalkationen oxidiert werden; Prototypen sind das in Substanz isolierte „Wurster“-Blau^{3, 4)} oder Triarylaminium-Kationen^{4, 5)}:



Demgegenüber sind von den homologen Phosphinen PR_3 derartige Species auch bei tiefen Temperaturen unbekannt; die Existenz des Radikalkations von Tris[4-(dimethylamino)phenyl]-phosphin bei $+105^\circ\text{C}$ in *o*-Nitroanisol wird bezweifelt⁶⁾. Uns gelang es, das erste und sogar bei Raumtemperatur in Lösung beständige Phosphin-Radikalkation ESR-spektroskopisch nachzuweisen.

Versuche zur Ein-Elektronen-Oxidation elektronenreicher Phosphine: Thermodynamische Bindung für eine Einelektronen-Oxidation von Molekülen M zu ihren Radikalkationen $\text{M}^{\oplus\bullet}$ ist ein niedriges Oxidationspotential. Da dies einer niedrigen 1. Ionisierungsenergie entspricht, sind die PE-Spektren der Verbindungen **1–8** – soweit noch unbekannt^{7, 8)} – aufgenommen worden.

¹⁾ XVII. Mittel.: H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth, *Angew. Chem.* **90**, 308 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 286 (1978).

²⁾ Teil der Dissertation W. Kaim, Universität Frankfurt 1977.

³⁾ C. Wurster und R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12**, 1803 (1879).

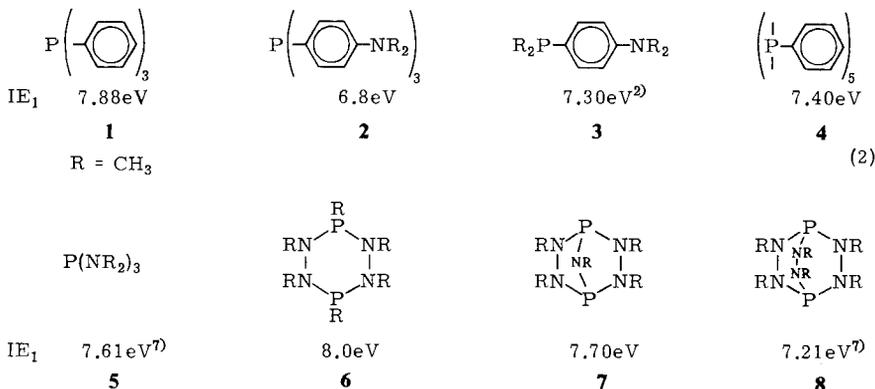
⁴⁾ A. J. Bard, A. Ledwith und H. J. Shine in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 13, Ed. V. Gold und D. Bethell, Academic Press, London 1976.

⁵⁾ E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy und R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3498 (1966).

⁶⁾ G. Tomaszewski, *J. Prakt. Chem.* **305**, 168 (1966).

⁷⁾ A. H. Cowley, D. W. Goodman, N. A. Kuebler, M. Sanchez und J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **16**, 854 (1977).

⁸⁾ Vgl. H. Bock, *Pure Appl. Chem.* **44**, 343 (1975).



Alle ersten Ionisierungsenergien von phenyl- oder dimethylaminophenyl-substituierten Phosphinen liegen unter 8 eV⁹⁾. Trotzdem gelang es mit Ausnahme der beiden bicyclischen Phosphine nicht, Radikalkationen in Lösung zu erzeugen: Sowohl chemische Oxidationsmethoden wie Umsetzungen mit Lewis-Säuren oder mit AgBF₄ als auch Elektrolyse bei tiefen Temperaturen versagten. Zwar wird vielfach eine Reaktion beobachtet – so scheidet sich bei der Umsetzung von [4-(Dimethylamino)phenyl]dimethylphosphin (3) mit Silbertetrafluoroborat elementares Silber ab –, doch ließen sich dabei keine Phosphin-Radikalkationen ESR-spektroskopisch nachweisen²⁾. Die kinetische Instabilität von Phosphin-Radikalkationen wird vermutlich durch die Nucleophilie auch elektronenreicher P^{III}-Verbindungen bedingt: Phosphine addieren selbst schwache Elektrophile unter Erhöhung der Koordinationszahl und reagieren daher als Neutralmolekül oder als Radikalkation leicht und irreversibel mit elektrophilen Oxidationspartnern sowie mit vielen Lösungsmitteln.

Das Radikalkation von 2,3,5,6,7,8-Hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]-octan (8) hat unter den Derivaten in (2) die beste Existenzchance, da hier die P-Nucleophilie durch Ringspannung im tetrakoordinierten Produkt herabgesetzt wird: Während z. B. Tris(dimethylamino)phosphin (5) bereits bei 120°C das Phosphinoxid bildet, reagiert der Bicyclus 8 selbst bei 190°C noch nicht mit molekularem Sauerstoff¹⁰⁾. Die niedrige erste Ionisierungsenergie und die geringe Nucleophilie ermöglichen es daher, die Verbindung mit AlCl₃ in CH₂Cl₂⁹⁾ zu oxidieren und ihr Radikalkation 8^{•+} ESR-spektroskopisch nachzuweisen (Abb. 1). Angemerkt sei, daß auch der um eine Methylaminogruppe ärmere Bicyclus, 2,3,5,6,7-pentaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (7) zum gleichen Radikalkation 8^{•+} oxidiert werden kann: AlCl₃ in CH₂Cl₂ ergibt bei tieferer Temperatur zunächst ein breites, nicht aufgelöstes ESR-Signal und nach einiger Zeit entsteht das ESR-Spektrum (Abb. 1); die leichte Umwandlung ist auch aus der Chemie der Verbindung bekannt.

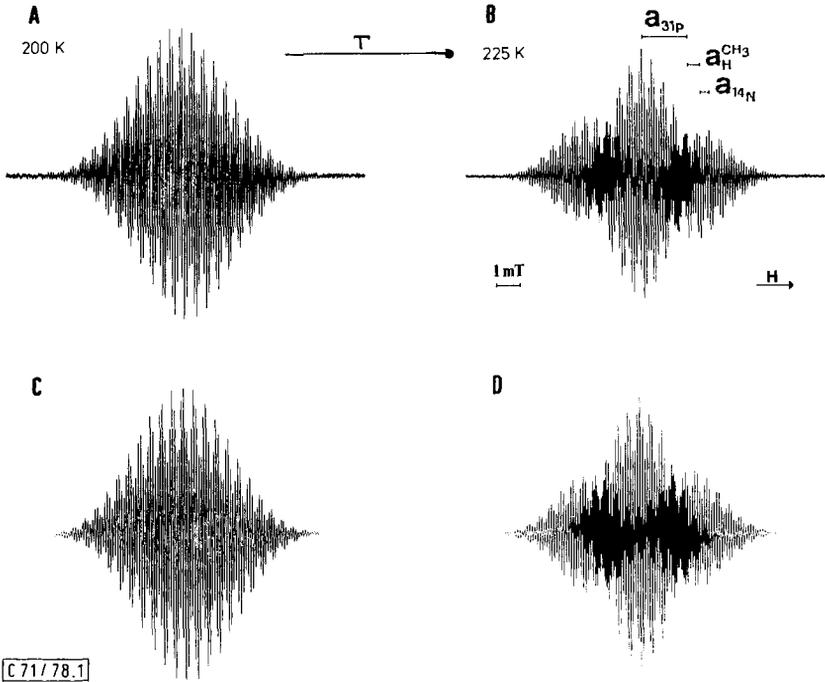
Das ESR-Spektrum des auch bei Raumtemperatur stabilen Radikalkations 8^{•+} zeigt eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit (Abb. 1, A und B), die der ³¹P-Kopplung zuzuordnen ist (Abb. 2).

Die nichtlineare Temperaturabhängigkeit der ³¹P-Kopplung (Abb. 2) läßt sich wie folgt erklären: Bei höherer Temperatur sollte der mittlere NPN-Winkel α , der im Kristall 100° beträgt¹¹⁾,

⁹⁾ Vgl. z. B. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern, *Angew. Chem.* **88**, 765 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 669 (1976); H. Bock, W. Kaim und J. W. Connolly, *Angew. Chem.* **88**, 766 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 700 (1976); H. Bock und W. Kaim, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2343, oder H. Bock und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **135**, C14 (1977).

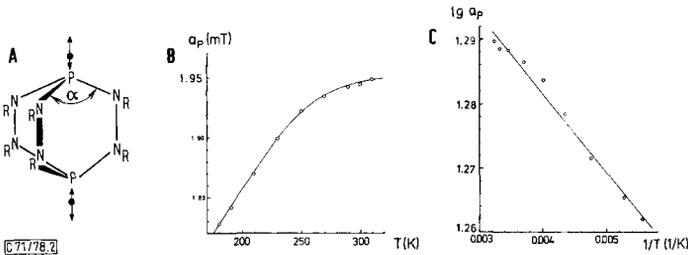
¹⁰⁾ R. Goetze, H. Nöth und D. S. Payne, *Chem. Ber.* **105**, 2637 (1972).

¹¹⁾ W. van Doorne, G. W. Hunt, R. W. Perry und A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **10**, 2591 (1971).



[71/78.1]

Abb. 1. Hochaufgelöste ESR-Spektren des Radikalkations von 2,3,5,6,7,8-Hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan ($8^{+\oplus}$) bei 200 K (A) und 225 K (B) sowie ihre Simulation (C und D)



[71/78.2]

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Kopplungskonstante des Radikalkations von 2,3,5,6,7,8-Hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan ($8^{+\oplus}$) (A) in normaler (B) und in halblogarithmischer Darstellung (C)

wegen der Anharmonizität des Potentials der Gerüstschwingung (Abb. 2, A) kleiner werden. Der hierbei nach $sp^3 \rightarrow sp^2$ erhöhte formale s-Anteil der P-Elektronenpaare erklärt die vergrößerte ^{31}P -Kopplungskonstante. Im einfachsten Falle sollte a_p dann der Besetzung der einzelnen Deformationsschwingungs-Zustände proportional sein und daher $a_p \propto \exp(-\Delta E/kT)$ oder $\lg a_p \propto -(1/T)$ gelten. Diese Annahme wird durch die beobachtete Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Kopplungskonstante bestätigt (Abb. 2).

Diskussion der Kopplungskonstanten: Sorgfältige Simulation der hochaufgelösten ESR-Spektren (Abb. 1, C und D) erlaubte trotz der ähnlichen Intensitätsverhältnisse der Hyperfeinaufspaltung für sechs ^{14}N -Kerne ($I = 1$) und für 18 Protonen ($I = 1/2$) folgende eindeutige Zuordnung:

$$\begin{aligned} a_{^{14}\text{N}} &= 0.402 \text{ mT} \\ a_{\text{H}}^{\text{NCH}_3} &= 0.505 \text{ mT} \\ a_{^{31}\text{P}} &= 1.828 \text{ mT bei } 180 \text{ K (1.947 mT bei } 310 \text{ K)} \end{aligned} \quad (3)$$

Die Kopplungskonstanten in (3) belegen zusammen mit der Gesamtaufspaltung eine Delokalisation des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekülgerüst. Nach dem MO-Modell ist bei D_{3h} -Symmetrie¹¹⁾ das oberste besetzte Orbital eine Stickstoffelektronenpaar-Kombination $n_{\text{N}}(a_2'')$, und die Phosphoratome sollten daher in einer Knotenfläche liegen⁷⁾. Ein Vergleich der Gesamtkopplungskonstanten $a_{\text{N}}(\text{total})$ und $a_{\text{H}}^{\text{NCH}_3}(\text{total})$ mit den Werten für das (*Z*)-1,2-Dimethylhydrazin-Radikalkation¹²⁾ bestätigt, daß die Spindichte überwiegend an der Dimethylhydrazin-

	$\text{P}(\overset{\text{R}}{\text{N}}-\overset{\text{R}}{\text{N}})_3\text{P}^{\bullet\oplus}$	$\overset{\text{R}}{\text{HN}}-\overset{\text{R}}{\text{NH}}^{\bullet\oplus}$
$a_{\text{N}}(\text{total})$	2.412 mT	2.94 mT
$a_{\text{H}}^{\text{NCH}_3}(\text{total})$	9.090 mT	7.56 mT

brücke konzentriert ist. Die Wannenkongformation der 3 Sechsringe ermöglicht dann offensichtlich eine rasche intramolekulare Elektronenübertragung zwischen den N(R)-N(R)-Gruppen. Die bei einfacher Besetzung des $n_{\text{N}}(a_2'')$ -Orbitals mit Knotenfläche durch die P-Zentren geforderte geringe effektive (s)-Spindichte an den Phosphoratomen berechnet sich mit $A_{\text{P}}(\text{iso}) = 363.6 \text{ mT}$ ¹³⁾ zu

$$\rho_{\text{P}}(0) = \frac{a_{\text{P}}(\text{total})}{A_{\text{P}}(\text{iso})} = \frac{3.8 \text{ mT}}{363.6 \text{ mT}} = 0.0105 \quad (5)$$

Die Röntgenstrukturanalyse¹¹⁾ des Diphosphins **8** ergibt Torsionswinkel $\omega(\text{P}-\text{N}-\text{N}-\text{P}) \approx 0^\circ$ und damit für das PNNP-Gerüst D_{3h} -Symmetrie, die Gesamtsymmetrie ist wegen der gestaffelten N-Methylgruppen allerdings S_6 . Im Radikalkation sollte sich die tetraedrische Konfiguration an den Stickstoffatomen einebnen¹⁴⁾ und der durch die starre Wannenkongformation der einzelnen Sechsringe ermöglichte rasche Spinaustausch zwischen den N(R)-N(R)-Gruppen zur Stabilität beitragen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich Phosphine auch bei niedrigen ersten Ionisierungsenergien nur dann in ihre Radikalkationen überführen lassen, wenn geringe Nucleophilie eine reversible Einelektronen-Oxidation ermöglicht, und wenn das Oxidationsprodukt kinetisch stabil ist¹⁵⁾. Diese Bedingungen sind nur selten erfüllt – so scheidet das homologe Hexaazadiarsabicyclo[2.2.2]octan selbst bei tiefen Temperaturen elementares Arsen ab –, doch liefert das beständige Radikalkation des Hexaaza-diphospha-bicyclo[2.2.2]octans **8** Hinweise für die Konstruktion weiterer radikalkation-fähiger Phosphine.

¹²⁾ P. Smith, R. D. Stevens und R. A. Kaba, J. Phys. Chem. **75**, 2048 (1971).

¹³⁾ P. B. Ayscough, Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen, London 1967.

¹⁴⁾ H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth, Angew. Chem. **90**, 308 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 286 (1978).

¹⁵⁾ Vgl. hierzu. z. B. S. F. Nelsen und C. R. Kessel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2392 (1977).