

Die Phosphor—Wasserstoff-Bindung im Infrarot

Von

H. Schindlbauer und E. Steininger

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1961)

An 23 primären und sekundären Phosphinen wird die Lage der ν -, δ - und γ -PH-Schwingung im Bereich von 2—15 μ untersucht. Durch Austausch des Wasserstoffs am Phosphor gegen Deuterium, der leicht mit Deuteriumoxyd gelingt, war auch die Untersuchung der PD-Bindung möglich. In Verbindungen vom Typ $R_3P \cdot HX$ wird an Hand des Auftretens einer PH-Bande die kovalente Bindung des Wasserstoffs an den Phosphor und damit die Oniumstruktur dieser Verbindung aufgezeigt.

Durch die besonders in letzter Zeit veröffentlichten Darstellungsmöglichkeiten für primäre und sekundäre Phosphine haben diese Substanzen größeres Interesse erlangt. Einerseits führt die Reduktion der leicht zugänglichen Derivate des fünfbindigen Phosphors^{1, 2, 3}, andererseits auch der Aufbau aus Phosphorwasserstoff^{4, 5}, zu diesen Verbindungen. Daher wurde es interessant, diese Substanzen infrarot-spektroskopisch zu untersuchen und besonders die Phosphor—Wasserstoff-Bindung zu betrachten.

In den bisherigen Arbeiten war vor allem die PH-Bindung an sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen untersucht worden⁶. So wird z. B.

¹ F. Pass und H. Schindlbauer, Mh. Chem. **90**, 148 (1959).

² F. Pass, E. Steininger und H. Schindlbauer, Mh. Chem. **90**, 792 (1959).

³ Übersicht: L. Horner und H. Hoffmann in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Bd. II, Verlg. Chemie 1960, S. 108.

⁴ N. Kreutzkamp, Chem. Ber. **87**, 919 (1954).

⁵ H. Albers und W. Schuler, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 23 (1943).

⁶ L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., London 1959.

der Bereich der PH-Schwingung von Phosphonsäuredialkylestern mit $2430 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ angegeben⁷, bzw. von anderen Autoren⁸ mit 2440 bis 2350 cm^{-1} . Wir haben einige weitere Verbindungen dieser Gruppe aufgenommen (Tab. 1).

Tabelle 1. PH-Absorptionsfrequenzen einiger Phosphonsäuredialkylester

| | |
|-------------------|------------------------|
| Di-n-Propylester | 2415 cm^{-1} |
| Di-n-amylester | 2415 cm^{-1} |
| Di-n-hexylester | 2415 cm^{-1} |
| Di-iso-butylester | 2420 cm^{-1} |

Sie fügen sich gut in den angegebenen Schwingungsbereich ein und wir möchten aus all diesen Daten als Schwingungsbereichangabe 2440 bis 2350 cm^{-1} vorziehen. Daneben wurde bisher die PH-Bindung auch in Monoarylphosphinsäurealkylestern, Monoalkylphosphinsäuren und Phosphinsäureestern⁸⁻¹¹ untersucht, wobei sich ein Bereich von 2440 bis 2280 cm^{-1} ergibt. Durch Deuterierung von Phenylphosphinsäure mit D_2O wurde die PH-Absorption bei 2381 cm^{-1} durch die PD-Absorption bei 1750 cm^{-1} ersetzt. Die in jüngster Zeit dargestellten Dialkylphosphinoxyde¹² zeigen die PH-Absorption bei etwas tieferen Wellenzahlen ($2335 - 2280 \text{ cm}^{-1}$). In den gleichen Bereich gehören¹³ die Dialkyl- und Diarylphosphinsulfide mit 2320 cm^{-1} .

Von primären und sekundären Phosphinen gibt es bis jetzt nur sehr wenige veröffentlichte Spektren und Zuordnungen für die PH-Absorption. Bei Trifluormethyl- und Di-(trifluormethyl)-phosphin wird sie mit 2370 und 2320 cm^{-1} angegeben¹⁴, bei gasförmigem Dimethylphosphin¹⁵ mit 2290 cm^{-1} . Für gasförmiges Methylphosphin¹⁶ liegt die ν -PH-Schwingung bei 2310 und $2311,5 \text{ cm}^{-1}$ und die Deformationsschwingung bei 1093 cm^{-1} ; die gleichen Zuordnungen für gasförmiges SiH_3PH_2 lauten: 2310 , 2312 und 1068 cm^{-1} . Letzterer Verbindung wird noch eine γ -PH-Schwingung bei 627 cm^{-1} zugeschrieben. Schließlich geben

⁷ D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 493.

⁸ L. W. Daasch und D. C. Smith, Analyt. Chem. **23**, 853 (1951).

⁹ F. W. Bennet, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 3896.

¹⁰ C. I. Meyrich und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 225.

¹¹ L. J. Bellamy und L. Beecher, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 475 und 1701.

¹² C. D. Miller, R. C. Miller und W. Rogers, jr., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1562 (1958).

¹³ G. Peters, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4751 (1960).

¹⁴ DMS-Karteil, S-Karten Nr. 262 und 261.

¹⁵ H. C. Beachel und B. Kattafsky, J. Chem. Phys. **27**, 182 (1957) u. DMS-Karteil, S-Karte Nr. 3698.

¹⁶ H. R. Linton und E. R. Nixon, Spectrochim. Acta **1959**, 146.

Burg und Slota¹⁷ die Lage der PH-Valenzschwingung für das cyclische Phosphin C_4H_8PH bei 2280 cm^{-1} an. Schon länger bekannt ist das Spektrum von gasförmigem PH_3 ¹⁸.

Wir haben eine Reihe primärer und sekundärer Phosphine im Gebiet von 2 bis 15 μ aufgenommen (Tab. 2). Die Abb. 1 zeigt die Veränderungen der Spektren von n-Dodecylchlorid, -amin und -phosphin in anschaulicher Weise.

Tabelle 2. Die Kennzahlen der aufgenommenen Phosphine

| | Sdp. °C/mm Hg | n_D^{20} | d_{20} |
|------------------------|------------------|------------|----------|
| n-Butylphosphin | 76/760 | 1,4372 | 0,7693 |
| tert. Butylphosphin | 54/760 | 1,4252 | 0,7360 |
| n-Hexylphosphin | 128/760 | 1,4482 | 0,7909 |
| n-Heptylphosphin | 150/760 | 1,4517 | 0,8002 |
| n-Octylphosphin | 169/760 | 1,4548 | 0,8082 |
| n-Nonylphosphin | 187/760 | 1,4571 | 0,8122 |
| n-Decylphosphin | 145/100 | 1,4591 | 0,8163 |
| n-Dodecylphosphin | 176/100 | 1,4622 | 0,8227 |
| n-Tetradecylphosphin | 199/100 | 1,4632 | 0,8268 |
| n-Hexadecylphosphin | 167/12 | 1,4648 | 0,8281 |
| n-Octadecylphosphin | 188/10 | 1,4651 | 0,8289 |
| Cyclopentylphosphin | 121/760 | 1,4899 | 0,8818 |
| Cyclohexylphosphin | 138/760 | 1,4860 | 0,8750 |
| Di-n-Butylphosphin | 153/760 | 1,4552 | 0,8078 |
| Di-n-Octylphosphin | 173/15 | 1,4647 | 0,8302 |
| Hexylpropylphosphin | 194/760 | 1,4579 | — |
| n-Dodecylbutylphosphin | 122/2 | 1,4593 | 0,8221 |
| Phenylphosphin | 160/760 | 1,5796 | — |
| Tolylphosphin | 178/760 | 1,5670 | — |
| p-Äthylphenylphosphin | 97/12 | 1,5512 | — |
| Diphenylphosphin | 150/12 | 1,6269 | — |

Gerade bei langkettigen Alkylverbindungen zeigt das Spektrum nur wenige und charakteristische Banden. Das Dodecylchloridspektrum gibt im NaCl-Bereich nur die Schwingungen der n- $C_{12}H_{25}$ -Gruppe wieder. Die im n-Dodecylamin auftretenden zusätzlichen Banden wurden der NH- und NC-Bindung zugeordnet⁶: Bei 3460 und 3350 cm^{-1} die beiden Valenzschwingungen primärer Amine, bei 1610 die NH-Deformationsschwingung, bei 790 cm^{-1} die der assoziierten NH-Gruppe und bei 1070 cm^{-1} die der CN-Valenzschwingung primärer Amine. Beim Phosphin hingegen zeigen sich gegenüber dem Dodecylchlorid folgende

¹⁷ A. B. Burg und P. J. Slota, jr., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2148 (1960).

¹⁸ N. H. Nielson, J. Chem. Phys. **20**, 759 (1952); M. Conaghié und N. H. Nielson, J. Chem. Phys. **21**, 1836 (1953).

neue Banden: 2280, 1075 und 805 cm^{-1} . Alle primären und sekundären aliphatischen und aromatischen Phosphine geben bei 2285 — 2270 cm^{-1} eine starke Bande, die leicht der PH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, die also gegenüber den sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen bei etwas größeren Wellenlängen liegt. Es soll hier auch er-

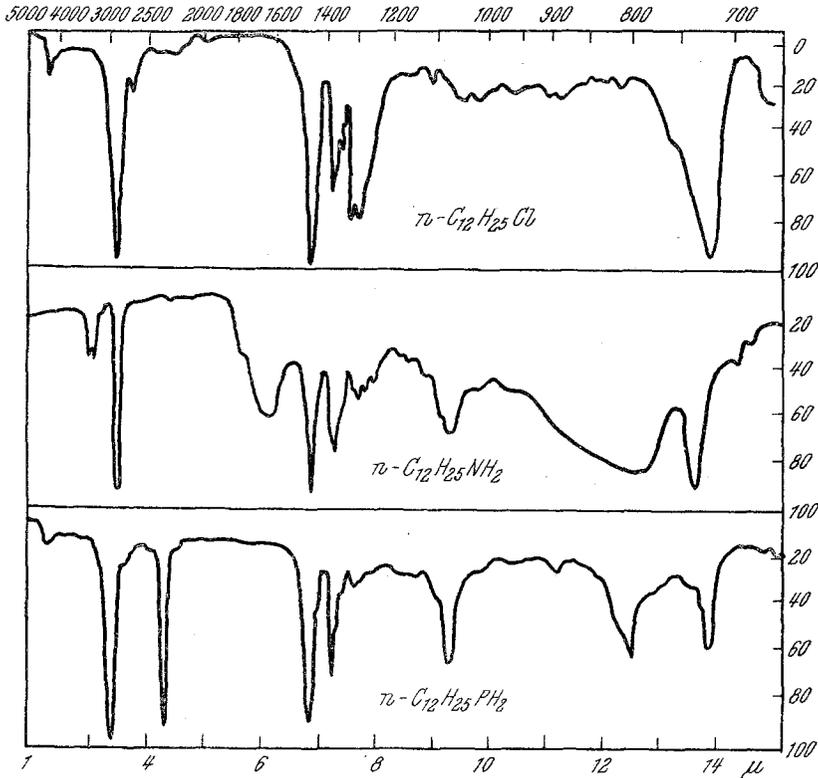


Abb. 1. Vergleich der Spektren von n-Dodecylchlorid, -amin und -phosphin

wähnt werden, daß diese Bande bei einigen Phosphinen bei hoher Auflösung zwei schwache Nebenbanden zeigt; z. B. Hexylphosphin (Hauptbande 2280): 2330 und 2375 cm^{-1} , oder Hexylbutylphosphin (2275): 2320 und 2350 cm^{-1} . Die zweite charakteristische Schwingung im Bereiche von 1080 — 1070 cm^{-1} ist ebenfalls lagestabil und für primäre Alkyl- und Arylphosphine gleich. Bei sekundären Phosphinen ist sie nicht so deutlich nachzuweisen und spaltet in zwei Banden auf. Während bei den Aminen hier die CN-Valenzschwingung liegt, müssen wir bei den Phosphinen diese Bande der PH-Deformationsschwingung in der Ebene (δ -PH) zuschreiben (siehe Deuterierung). Die Bande von 820 — 800 cm^{-1} , die ebenfalls in allen diesen Phosphinen auftritt, entspricht wahrschein-

lich der Deformationsschwingung dieser Bindung senkrecht zur Ebene (γ -PH). Diese Bande ist häufig breit — wenn auch nicht so breit wie bei den Aminen — und ihre Intensität nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppe deutlich ab. Die Breite der Bande könnte eventuell wie beim Stickstoff mit einer Assoziation in Zusammenhang gebracht werden. Eine deutliche Verschiebung der CH-Schwingungsbanden durch Einführen der PH_2 -Gruppe in das Molekül tritt nicht auf. Tab. 3 gibt die Bandenlagen in den einzelnen Phosphinen wieder.

Tabelle 3. Bandenlage bei den einzelnen Phosphinen

| | ν PH cm^{-1} | δ PH cm^{-1} | γ PH cm^{-1} |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| n-Butylphosphin | 2286 | 1080 | 810 br |
| tert. Butylphosphin | 2282 | 1075 | 798 |
| n-Hexylphosphin | 2275 | 1073 | 810 br |
| n-Heptylphosphin | 2276 | 1080 | 815 |
| n-Octylphosphin | 2280 | 1074 | 802 |
| n-Nonylphosphin | 2284 | 1075 | 805 |
| n-Decylphosphin | 2282 | 1074 | 802 |
| n-Dodecylphosphin | 2280 | 1075 | 805 |
| n-Tetradecylphosphin | 2280 | 1075 | 802 |
| n-Hexadecylphosphin | 2280 | 1078 | 802 |
| n-Octadecylphosphin | 2278 | 1080 | 803 |
| Mittelwerte: | 2280 ± 6 | 1077 ± 4 | 805 ± 10 |
| Cyclopentylphosphin | 2284 | 1080 | 797 |
| Cyclohexylphosphin | 2280 | 1075 | 798 |
| Di-n-Butylphosphin | 2270 | 1096, 1050 | 804 |
| Di-n-Octylphosphin | 2282 | 1096, 1042 | 802 |
| Hexylpropylphosphin | 2274 | 1088, 1045 | 812 |
| Hexylbutylphosphin | 2270 | 1098, 1055 | 803 |
| n-Dodecylbutylphosphin | 2284 | 1094, 1058 | 804 |
| n-Hexadecylbutylphosphin | 2280 | 1094, 1059 | 802 |
| Mittelwerte: | 2276 ± 8 | $1091 \pm 5,$ 1053 ± 10 | 805 ± 7 |
| Phenylphosphin | 2280 | 1072 | 824 |
| Tolylphosphin | 2275 | 1070 | 820 |
| p-Äthylphenylphosphin | 2275 | 1070 | 812 |
| Mittelwerte: | 2277 ± 3 | 1071 ± 1 | 818 ± 6 |
| Diphenylphosphin | 2270 | ? | 805 |

br = breit

Zum Beweis, daß es sich bei diesen Banden tatsächlich um PH-Schwingungen handelt, haben wir einige Phosphine deuteriert. Da der Wasserstoff am Phosphor metallisierbar ist, muß es sich um einen direkt austauschbaren Wasserstoff handeln. Auch bei den Aminen tauschen

die Wasserstoffe sehr rasch aus, wie z. B. am Methylamin, Dimethylamin¹⁹ und Anilin²⁰ gezeigt wurde. Durch Schütteln des Phosphins mit dem gleichen Volumteil D₂O läßt sich in einfacher Austauschreaktion unter Gleichgewichtseinstellung der Wasserstoff tatsächlich durch Deuterium ersetzen. Die Banden der Phosphor—Wasserstoff-Valenz- und Deformationsschwingungen werden bei der Deuterierung alle bathochrom verschoben, wie dies bei einem X—H → X—D-Austausch durch Ver-

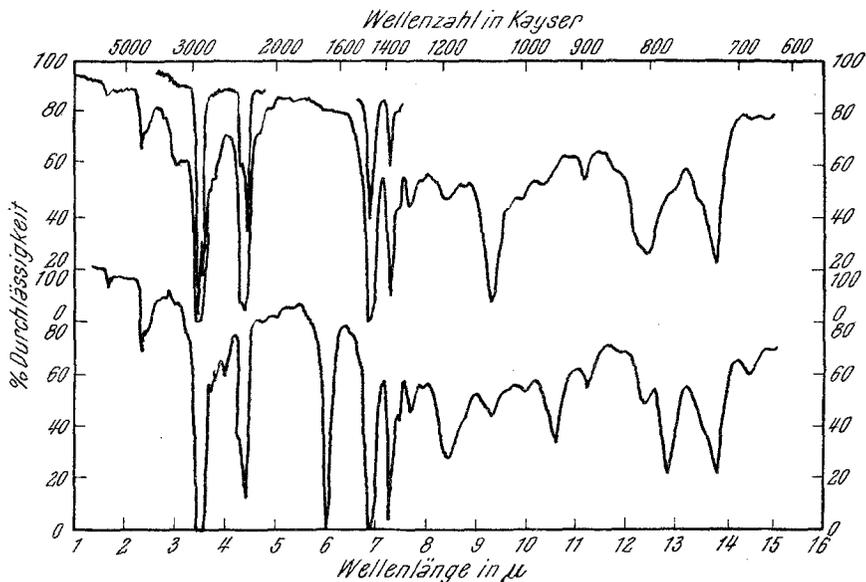


Abb. 2. Das Spektrum des Dodecylphosphins (oben) und des teilweise deuterierten Dodecylphosphins (unten)

größerung der schwingenden Masse ganz allgemein auftritt. Das zusätzliche Erscheinen der PD-Schwingungen im n-Dodecylphosphin zeigt Abb. 2.

Aus der Intensitätsabnahme der PH-Banden und dem Auftreten der neuen Banden, besonders bei 1670, 944 und 778 cm^{-1} , ist der erfolgte Austausch leicht sichtbar. In der Tab. 4 sind für einige Phosphine die Banden, die durch den PH → PD-Austausch verändert werden, zusammengestellt.

Die in den deuterierten Phosphinen außerdem noch auftretenden Banden bei 1185 und 943 cm^{-1} dürften von der Gruppierung $\text{—P} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{D} \end{matrix}$ stam-

¹⁹ P. Goldfinger und W. Lasareff, C. r. hebdomad. Acad. Sci. **200**, 1671 (1935).

²⁰ M. Harada und T. Tizani, Bull. Chem. Soc. Japan **10**, 554 (1935) und **11**, 465 (1936).

men. Die der γ -PH-Bande entsprechende γ -PD-Schwingung liegt bei Wellenlängen über 15μ und konnte mit unserer Optik nicht bestimmt werden.

Tabelle 4. Die Wellenzahlen (in cm^{-1}) für einige teilweise deuterierte Phosphine^a

| | ν -PH | ν -PD | δ -PH | δ -PD | γ -PH |
|------------------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\text{PH}_3, \text{PD}_3^b$ | 2330 | 1680 | 1120 | 810 | — |
| n-Hexylphosphin | 2275 | 1670 | 1073 | 777 | 810 |
| Dodecylphosphin | 2280 | 1670 | 1075 | 778 | 805 |
| Phenylphosphin | 2280 | 1670 | 1072 | 775 | 814 |
| Dodecylbutylphosphin | 2284 | 1665 | 1094, 1058 | 780 | 804 |

^a Die CH-Schwingungen wurden hier nicht berücksichtigt.

^b E. R. Nixon, J. phys. Chem. **60**, 1054 (1956).

Daraus ergibt sich für die ν -PD-Schwingung ein Bereich von 1670 bis 1665 cm^{-1} und für die δ -PD $780\text{—}770 \text{ cm}^{-1}$.

Ein Vergleich der PH-Valenzschwingungsbanden der Phenylphosphinsäure und des Phenylphosphins ergibt folgende Werte:

| | Phenylphosphinsäure | Phenylphosphin |
|-----------|------------------------|------------------------|
| ν -PH | 2381 cm^{-1} | 2280 cm^{-1} |
| ν -PD | 1750 cm^{-1} | 1665 cm^{-1} |

Die Bandenverschiebung beträgt im ersten Fall 631 und im zweiten 615 cm^{-1} . Das Verhältnis $\nu\text{H}/\nu\text{D}$ errechnet sich zu 1,36 bzw. 1,37. Diese beiden Zahlen wurden auch als Grenzwerte für alle untersuchten deuterierten Phosphine erhalten.

Es wurde in der letzten Zeit immer häufiger die Vermutung ausgesprochen, daß die Salze tertiärer Phosphine mit Säuren, z. B. $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{HX}$ als Oniumstruktur $[\text{R}_3\text{PH}]\text{X}$ vorliegen müssen. Am $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PHFeCl}_4$ wurde eine sehr schwache Bande zwischen $2400\text{—}2300 \text{ cm}^{-1}$ als PH-Bindung vermutet²¹. Wir haben die Spektren von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}]\text{J}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PH}]\text{Cl}$ aufgenommen und finden bei 2200 bzw. 2410 cm^{-1} eine intensive, scharfe Bande, die nur von einer kovalenten PH-Bindung herrühren kann, wodurch die Phosphoniumstruktur dieser Salze als gesichert gelten kann.

Eine Zusammenstellung aller bisher angegebenen ν -PH-Frequenzen ist in Tab. 5 gegeben.

Die IR-Spektren wurden mit Doppelstrahlspektrophotometern (Perkin Elmer 21 und Beckman IR 4) im NaCl-Bereich aufgenommen. Die Sub-

²¹ J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, jr., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2117 (1958).

Tabelle 5. Lage der ν -PH-Bande

| | | |
|---------------------------------------|---------------|-----------------------|
| Phosphonsäuredialkylester | $(RO)_2P(O)H$ | 2440—2350 cm^{-1} |
| Monoalkylphosphinsäuren | $RHP(O)OH$ | 2440—2380 cm^{-1} |
| Monoarylphosphinsäurealkylester | $RHP(O)OR$ | ~ 2350 cm^{-1} |
| Phosphinsäureester | $H_2P(O)OR$ | 2400—2280 cm^{-1} |
| Dialkylphosphinoxyde | $R_2P(O)H$ | 2335—2280 cm^{-1} |
| Diarylphosphinsulfide | $R_2P(S)H$ | 2320 cm^{-1} |
| Alkyl (Aryl)phosphine | RPH_2 } | 2290—2270 cm^{-1} |
| Dialkyl (aryl)phosphine | R_2PH } | |
| Triaryl (alkyl)phosphoniumsalze | $[R_3PH] X$ | 2410—2200 cm^{-1} |

stanzen wurden als reine Flüssigkeiten gemessen, mit Ausnahme der Salze der Halogenwasserstoffsäuren, die als KBr-Preßlinge untersucht wurden.

Herrn Prof. Dr. *Hermann Zorn* danken wir für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit.