

Zur Reaktion aromatischer Phosphanderivate mit Elektronen, III [1, 2]

Phosphan-Borane, -Alane und -Gallane

On the Reaction of Aromatic Phosphane Derivatives with Electrons, III [1, 2]

Phosphane-Boranes, -Alanes, and -Gallanes

Wolfgang Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

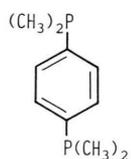
Z. Naturforsch. **40b**, 61–66 (1985); eingegangen am 1. Oktober 1984

Molecular Complexes, Reduction, Anion Radicals, ESR Spectra

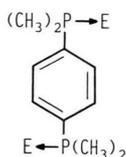
The 1:2 molecular complexes formed from 1,4-phenylenebis(dimethylphosphane) and boranes, trialkyl-aluminum and -gallium have been reduced by potassium in THF in the presence of a K^+ -complexing crown ether. The bis(borane) complex anion radicals proved to be quite persistent, whereas corresponding aluminum radical complexes could only be observed below 240 K. The bis(trimethylgallium) complex gave gallium metal on reduction with potassium. An ESR spectroscopic comparison with the anion radicals of the free ligand, of corresponding chalcogenides, imines and phosphonium salts demonstrates negligible effects of P-complexation on the π spin distribution but high sensitivity of the ^{31}P coupling constant towards coordination of electrophiles at the basic P(III) centers.

In vorangegangenen Mitteilungen [1, 2] wurde darüber berichtet, wie die Elektroneneinlagerung in das 1,4-Phenylbis(dimethylphosphan) **1** [3, 4] und die Spinverteilung im dabei entstehenden Radikal-anion durch Koordination von Elektrophilen an die P(III)-Zentren beeinflusst werden. Als Elektrophile E dienten dabei zum einen Chalkogene und der Phenylimino-Rest in den entsprechenden P(V)-Verbindungen **2–5** [1], zum anderen wurde der Effekt einer Koordination von Carbokationen in Phosphoniumsalzen wie etwa **6** untersucht [2].

Im folgenden wird über die Ergebnisse von Elektronenspinresonanz-(ESR-)Messungen bei Koordination von Boranen sowie von Trialkyl-aluminium und -gallium an das Radikal-anion **1**⁻ berichtet; mit derartigen Elektrophilen MX_3 aus der 3. Hauptgruppe des Periodensystems existiert inzwischen eine Reihe von Radikalkomplexen, wobei als Koordinationsatome N [5, 6], O [7], S [8] und C [9] fungieren können. Im Rahmen von Untersuchungen zum Konzept isoelektronischer Radikalionen wurde bereits ein solcher Vertreter, das Bis(boran)-Komplex-Radikal-anion **7**⁻ beschrieben [10], in dieser Arbeit werden weitere Komplexe **8–11** und ihre Reduktion zu Radikal-anionen vorgestellt.



1



7, E = BH₃

2, E = O

3, E = S

4, E = Se

5, E = N(C₆H₅)

6, E = ⁺CH₃

8, E = B(C₂H₅)₃

9, E = Al(CH₃)₃

10, E = Al(C₂H₅)₃

11, E = Ga(CH₃)₃

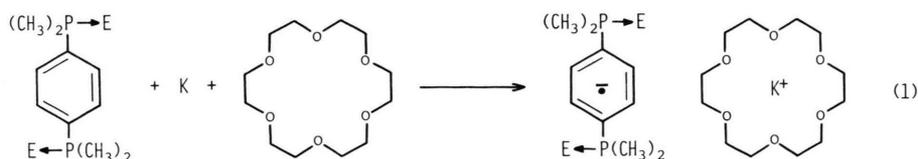
Ergebnisse

Die Reaktionen der Molekülkomplexe **7–11** mit metallischem Kalium in THF wurden in Gegenwart von Kronenether (18-Krone-6) durchgeführt, um das K^+ -Gegenion zu komplexieren und so die Elektronenübertragung zu begünstigen [11, 12] (1).

Man erhält dabei Radikalkomplexe unterschiedlicher Stabilität:

1-Bis(boran)-Komplex **7**

Die nach (1) erzeugte gelbe Reaktionslösung enthält ein sehr beständiges, in abgeschlossenen Glasapparaturen bei Raumtemperatur über Monate hin-



weg haltbares Radikal-anion 7^- , dessen ESR-Spektrum (Abb. 1) das typische Muster eines ^{31}P -Triplets, aufgespalten in Protonen-Quintetts (4 aromatische H), aufzeigt.

Obwohl eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den koordinierten Elektrophilen auf den ersten Blick nicht festzustellen ist, deutet doch die erhebliche Vergrößerung der ^{31}P -Kopplungskonstanten an, daß hier gegenüber dem „freien“ Radikal-anion 1^- eine wesentliche Veränderung stattgefunden hat. Während durch Verstärken des Randbereichs im Spektrum die ^{13}C -Kopplungskonstante für zwei aromatische (1,4)-Ringkohlenstoffatome ermittelt werden kann (Abb. 1), verrät die Hocharauflösung der Mittellinie eine zusätzliche Aufspaltung und offenbart damit die Koordination der Elektrophile: Das beobachtete Multipllett (Abb. 2) läßt sich nicht

durch lediglich 12 äquivalente koppelnde Protonen, sondern erst nach Berücksichtigung weiterer Protonenkopplungen (6 H) simulieren.

Da diese zusätzliche Aufspaltung bei Verwendung von deuteriertem Boran BD_3 verschwindet, wird sie den koppelnden Protonen des koordinierten Borans zugeordnet. Eine Wechselwirkung mit den Isotopen des Bors [5] (^{10}B : 19% natürliche Häufigkeit, $I=3$; ^{11}B : 81%, $I=3/2$) kann allerdings nicht beobachtet werden; entweder ist diese sehr klein oder infolge von Linienbreitenphänomenen nicht auffindbar [11]. Neben der charakteristischen, nahezu linearen Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Kopplungskonstanten wird bei sehr tiefer Temperatur ($<200\text{ K}$) eine Nichtäquivalenz der aromatischen Protonen sichtbar, ein Verhalten, welches auch für das Radikal-anion 1^- festgestellt wurde [4].

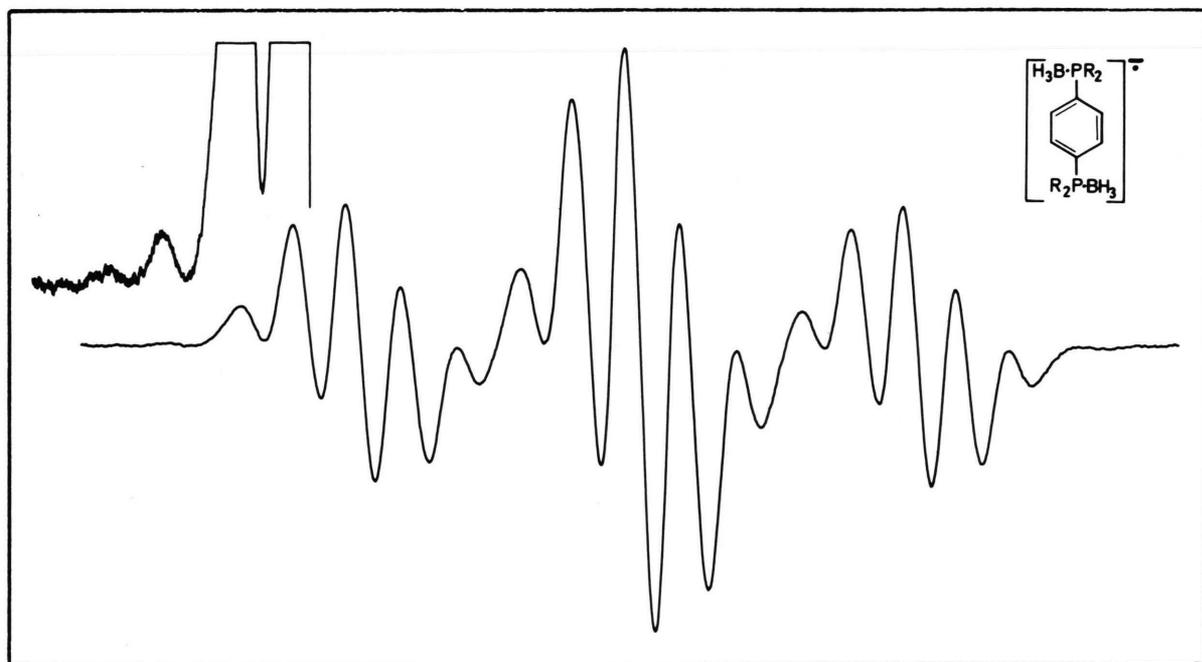


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikal-anions 7^- in THF bei 223 K, im verstärkten Tieffeld-Randbereich ist eine ^{13}C -Isotopenkopplung sichtbar (2 äquivalente C, nat. Häufigkeit von ^{13}C : 1,1%).

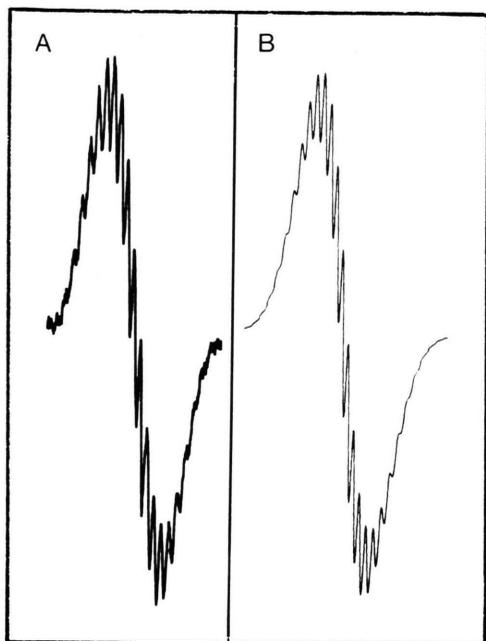


Abb. 2. (A) Hochoaufgelöste Mittellinie des ESR-Spektrums von 7^- bei 223 K in THF. (B) Computer-Simulation mit den Parametern aus Tab. I und einer Linienbreite von $15 \mu\text{T}$.

1-Bis(triethylboran)-Komplex **8**

Das Komplex-Radikalanion 8^- zeigt ein ähnliches Stabilitäts- und ESR-Verhalten wie die Wasserstoff-Verbindung 7^- , allerdings fehlt die zusätzliche Aufspaltung durch die Protonen im koordinierten Elektrophil. Obwohl eine relativ große Linienbreite die Existenz weiterer kleiner Kopplungen nahelegt, gelang keine Auflösung dieser Signale.

1-Bis(trialkylaluminium)-Komplexe **9** und **10**

Eine deutlich geringere Stabilität als die Boran-Addukte zeigen die Radikalanionen 9^- und 10^- der Trialkylaluminium-Komplexe; trotz des Einsatzes von Kronenether (1) erwiesen sich die roten Lösungen mit den paramagnetischen Spezies nur unterhalb von ca. 240 K als beständig. Zwar gibt das typische ESR-Spektrum (Abb. 3) auch hier keinen unmittelbaren Anhaltspunkt für eine AlR_3 -Koordination (^{27}Al : 100%, $I = 5/2$), die ^{31}P -Aufspaltung als empfindliche Sonde zeigt jedoch eine Größenordnung und Temperaturabhängigkeit, welche sowohl vom freien Radikalanion 1^- als auch von den Boran-Radikalkomplexen 7^- und 8^- abweicht.

Versuche der Reduktion von **1** in Gegenwart von Aluminiumhydrid AlH_3 [6] in THF führten nicht zu einem beständigen Radikalanion.

1-Bis(trimethylgallium)-Komplex **11**

Trotz Verwendung von 18-Krone-6 und selbst bei Temperaturen unterhalb von 200 K konnten durch Alkalimetall-Reduktion von **11** keine paramagnetischen Spezies erzeugt werden, es scheidet sich lediglich – mangels ausreichender Komplexstabilität – elementares Gallium ab.

Diskussion

Die Stabilität der erzeugten Radikalkomplexe hängt – innerhalb einer Gruppe des Periodensystems – von der Größe der Koordinationsatome ab. Während die Boran-Addukte 7^- und 8^- (isoelektronisch mit 1,4-Bis(trialkylsilyl)benzol-Radikalanionen [10, 13]) bei Raumtemperatur beständig sind, lassen sich Trialkylaluminium-Komplexe nur bei tiefer Temperatur beobachten, und ein Trimethylgallium-Komplexradikalanion konnte überhaupt nicht mehr erzeugt werden. Ähnliches wurde bei Koordinations-Komplexen N-heterocyclischer Radikalanionen mit Trialkylelement-Verbindungen [5] und bei den Phosphanchalkogenid-Radikalanionen 2^- – 4^- festgestellt [1]; die Ursache für dieses Verhalten liegt in der abnehmenden Molekülkomplex-Bindungsstärke zwischen größeren und damit weiter voneinander entfernten Atomen, was dann aus dem Komplexgleichgewicht genügend Elektrophil MR_3 freisetzt, um bei der Reduktion statt des Komplex-Radikalanions gemäß Reaktion (2)



elementares Metall M zu liefern [14, 15]. In Übereinstimmung mit dieser Regel sind die Phosphan-Radikalkomplexe mit Trialkylaluminium bereits bei Raumtemperatur instabil, während mit den N-heterocyclischen Radikalanionen des Pyrazins [5] oder 4,4'-Bipyridins [16] selbst Trimethylindium-Addukte beständig sind. Dieser Unterschied spiegelt auch die wesentlich schwierigere Reduzierbarkeit von **1** [2] gegenüber Pyrazin und seinen Komplexen wieder [17].

In Tab. I sind die ESR-Parameter der Radikalanionen 1^- – 10^- in der Reihenfolge zunehmender ^{31}P -

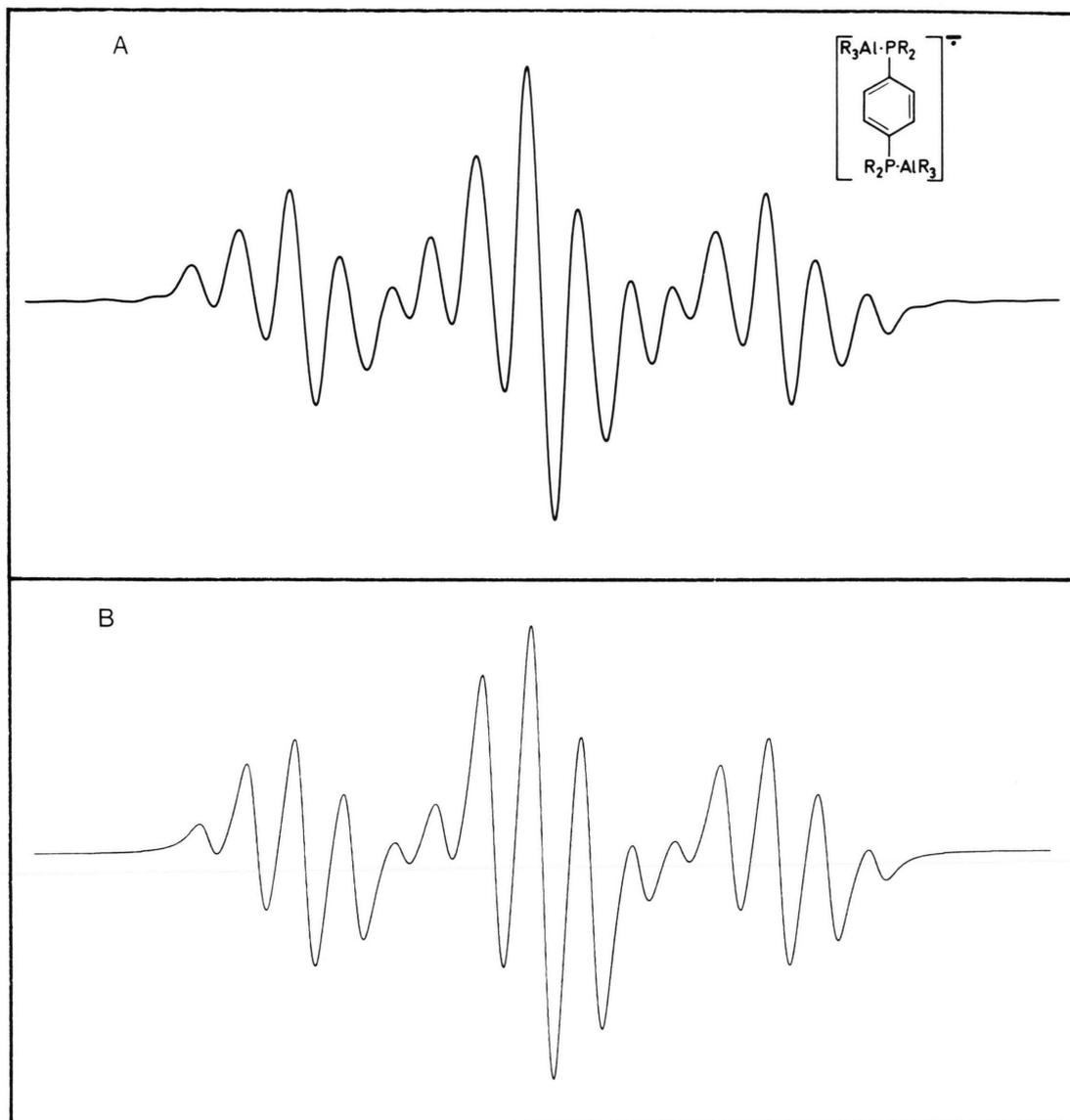
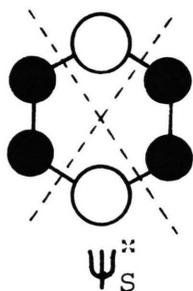


Abb. 3. ESR-Spektrum (A) des Komplex-Radikalanions $9^{\bullet-}$ bei 223 K in THF und seine Computer-Simulation (B).

Kopplungskonstanten bei einer Referenztemperatur von 213 K (Temperaturabhängigkeit!) zusammengestellt. Diese Daten erlauben einen generellen Vergleich des Effekts unterschiedlicher Koordination an das reduzierte aromatische Diphosphan $1^{\bullet-}$.

Zunächst zeigt sich, daß die Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen in der Reihe $1^{\bullet-}$ – $10^{\bullet-}$ nahezu unverändert bleiben ($\sim 180 \mu\text{T}$); lediglich für das Phosphonium-Radikalkation wird ein höherer

Wert gefunden, der jedoch auf die positive Ladung zurückgeführt werden kann [18]. Unter Verwendung der McConnell-Gleichung $a_{\text{H}}^{\text{CH}} = \rho_{\text{C}}^{\bullet} \cdot Q$ [19] ($\rho_{\text{C}}^{\bullet}$: π -Spinpopulation am CH-Kohlenstoffzentrum) bedeutet dies eine nahezu unveränderte Verteilung des ungepaarten Elektrons entsprechend einer Einlagerung in das Molekülorbital ψ_{S} , die Koordination an den peripheren Phosphor-Zentren beeinflusst die Spinverteilung im π -System also praktisch nicht.



Damit steht das Koordinations-/Redox-System **1** [2] im Gegensatz zu N-heterocyclischen Liganden vom Typ der 1,4-Diazine [16, 20], wo eine deutliche Veränderung der Spinverteilung durch Koordination beobachtbar und mittels HMO-Rechnungen nachvollziehbar ist. Als Erklärung hierfür mag angeführt werden, daß die Phosphor-Heteroatome in den Radikalkomplexen $1^- - 10^-$ trotz relativ großer Kopplungskonstante nur eine geringe π -Spinpopulation tragen; wie bereits früher ausgeführt [2], ist das Auftreten der ^{31}P -Kopplungen einem σ - π -Spinpolarisations-Mechanismus zuzuschreiben.

Nichtsdestoweniger findet man gerade für die ^{31}P -Kopplungskonstanten eine große Variationsbreite in der Reihe der Radikalanionen $1^- - 10^-$, eine Konsequenz verschiedener Geometrien und Ladungsverteilungen. Während sich das „freie“ Radikalanion 1^- durch eine recht kleine ^{31}P -Aufspaltung auszeichnet, vermutlich infolge eines kleinen Winkels am dreifach koordinierten Phosphor(III), ist für die Variationen bei den Radikalkomplexen mit vierfacher, angenähert tetraedrischer Konfiguration am Phosphoratom [21] wohl ein unterschiedlicher Ladungstransfer vom koordinierten Fragment auf das Phosphor-Zentrum verantwortlich: Je positiver die Ladung, desto größer die ^{31}P -Kopplungskonstante. Dementsprechend sind

die hier vorgestellten Molekülkomplexe mit Verbindungen aus der 3. Hauptgruppe des Periodensystems am unteren Rand des Bereiches der ^{31}P -Aufspaltungen vertreten, und auch innerhalb dieser Gruppe gilt: Je schwächer die Koordination, desto geringer die ^{31}P -Kopplungskonstante.

Eine Konsequenz aus der starken Geometrieabhängigkeit der ^{31}P -Aufspaltung ist ihre deutliche Temperaturempfindlichkeit. Wie der Gradient da_p/dT für angenähert lineares Temperaturverhalten anzeigt (Tab. I), hängt auch im Falle der hier vorgestellten Molekülkomplexe die Größe dieses Parameters von der Masse des koordinierten Teilchens ab [1]. Einen nicht ganz einheitlichen Gang zeigen hingegen die Kopplungskonstanten der Phosphanmethyl-Protonen, obwohl generell die Abnahme der ^{31}P -Kopplung mit einer Verringerung dieser Aufspaltung einhergeht; hier spielen sicher auch sterische Gegebenheiten eine wesentliche Rolle.

In Übereinstimmung mit dem erwähnten geringen Einfluß der Phosphor-Koordination auf die Gesamtspinverteilung steht auch die Beobachtung, daß – anders als etwa im Falle von N-heterocyclischen Radikalkomplexen [5, 6, 16, 20] – die Kopplungen mit Kernen aus den koordinierten Fragmenten im ESR-Spektrum nicht mehr in Erscheinung treten; lediglich die den Phosphanmethyl-Wasserstoffen entsprechenden Boran-Protonen konnten durch Hochauflösung noch sichtbar gemacht werden (Abb. 2). Die g-Faktoren der Radikalanionen $1^- - 10^-$ zeigen ebenfalls kaum Unterschiede, erst durch Koordination eines Schweratoms wie Selen mit seiner großen Spinbahn-Kopplungskonstante wird eine signifikante Abweichung erkennbar [1].

Die aus den ESR-Daten der Radikalkomplexe erhaltene Reihenfolge freier Ligand – Molekülkom-

Koordiniertes Elektrophil		$a_{31\text{P}}$ (213 K)	da_p/dT	$a_{\text{H}}^{\text{PCH}_3}$	a_{H}^{CH}	g
/	(1^-) [4]	562	-1,9	< 10 ^b	180	2,0028
AlEt ₃	(10^-) ^c	900	-2,0	^b	180	2,0028
AlMe ₃	(9^-) ^c	905	-2,0	^b	180	2,0028
BEt ₃	(8^-)	965	-1,7	^b	182	2,0028
BH ₃	(7^-) ^d	1016	-1,5	27 ^d	185	2,0028
Se	(4^-) [1]	1046	-2,5	40	181	2,0034
S	(3^-) [1]	1235	-2,0	42	175	2,0030
O	(2^-) [1]	1270	-1,3	69	179	2,0028
NPh	(5^-) [1]	1322	-1,2	57	175	2,0028
⁺ CH ₃	(6^-) [2, 10]	1410	-1,2	30	194	2,0028

Tab. I. ESR-Parameter des *p*-Phenylenbis(dimethylphosphan)-Radikalanions 1^- und seiner Koordinationsverbindungen^a.

^a Kopplungskonstanten a_x in μT (10^{-2} Gauss); Temperaturabhängigkeit da_p/dT in $\mu\text{T}/\text{K}$. Lösungsmittel THF außer für 6^- (DMF); ^b nicht beobachtet; ^c $a_{13\text{C}}$ (2 C) = 1000 μT ; ^d $a_{13\text{C}}$ (2 C) = 920 μT ; $a_{\text{H}}^{\text{PBH}}$ (6 H) = 13 μT .

plexe – Chalkogenide – Quatärsalz findet ihre Entsprechung übrigens auch in den elektrochemisch meßbaren Potentialen der Elektroneneinlagerung [2]; ein für den Komplex **8** in THF bestimmter Wert von $E_{\text{red}} = -2,44$ V vs. SCE [22] ordnet sich gut in die Reihe zwischen freiem Ligand **1** ($E_{\text{red}} = -2,65$ V) und den Phosphanchalkogeniden **2–4** ($E_{\text{red}} \sim -2,15$ V [2, 23]) ein.

Diese Ergebnisse zeigen somit, daß auch aromatische Phosphane mit metallorganischen Verbindungen Radikalkomplexe bilden können. Als charakteristisches Merkmal der vorgestellten Komplexe mit P(III)-Zentren sei hervorgehoben, daß Koordination an diesen peripheren Heteroatomen zwar die π -Spinverteilung weitgehend unverändert läßt, daß jedoch die ^{31}P -Kopplungskonstante als sehr empfindlicher Parameter auf die Art der angebotenen Elektrophile reagiert.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Varian T 60, CDCl_3 -Lösungen mit TMS als internem Standard. – ESR: Varian E 9 im X-Band, Tieftemperaturzubehör E 257, Eichung mit Perylen-Radikalanion in DME [24]. – ESR-Computer-Simulationen: Programm ESPLOT [25], die

Rechnungen wurden am Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt durchgeführt.

Die Komplexe **7–11** wurden auf konventionelle Weise [26] durch Zusammengeben der Ausgangskomponenten [3, 5] in inerten Lösungsmitteln (Hexan, Toluol) erhalten und durch Einengen und Abkühlen auf -30 °C ausgefällt. $^1\text{H-NMR}$ -Daten:

7, δ 0,8–1,5 (m, 18 H), 7,41 (dd, 4 H);
8, δ 0,7 (m, 30 H), 1,47 (d, 12 H), 7,47 (dd, 4 H);
9, δ –0,60 (s, 18 H), 1,60 (d, 12 H), 7,56 (dd, 4 H);
10, δ –0,07 (q, 12 H), 1,05 (t, 18 H), 1,61 (d, 12 H), 7,58 (dd, 4 H);
11, δ –0,57 (s, 18 H), 1,41 (d, 12 H), 7,55 (dd, 4 H).
 Die $^2J_{\text{PCH}}$ -Kopplungen wurden in allen Fällen mit 5,5 Hz bestimmt.

Radikalanionen wurden in THF-Lösungen der Komplexe durch Reaktion mit frisch destilliertem Kalium im Hochvakuum erzeugt, zur Stabilisierung der Anionen sind den THF-Lösungen geringe Mengen an 18-Krone-6 zugefügt worden. Die Boran- und Perdeuteroboran-Komplexe **7 $^-$** konnten auch bequem durch Reduktion von Lösungen des Diphosphans **1** in kommerziellen Boran-THF-Präparationen (Alfa) hergestellt werden.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- [1] W. Kaim, Z. Naturforsch. **36b**, 150 (1981).
 [2] Als 2. Mitteilung gilt: W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel und H. Bock, J. Org. Chem. **48**, 4206 (1983).
 [3] W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber. **111**, 3843 (1978).
 [4] W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber. **114**, 1576 (1981).
 [5] W. Kaim, Z. Naturforsch. **36b**, 677 (1981); W. Kaim und W. Lubitz, Angew. Chem. **95**, 915 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22**, 892 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 1209.
 [6] W. Kaim, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1712 (1984).
 [7] T. B. Eames und B. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3141 (1971).
 [8] R. Fehrmann, S. von Winbush, G. N. Papatheodorou, R. W. Berg und N. J. Bjerrum, Inorg. Chem. **21**, 3396 (1982).
 [9] W. Kaim, unveröffentlicht.
 [10] W. Kaim, Angew. Chem. **92**, 940 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 911 (1980).
 [11] W. Kaim, H. Bock, P. Hawker und P. L. Timms, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980**, 577.
 [12] W. Kaim, H. Tesmann und H. Bock, Chem. Ber. **113**, 3221 (1980).
 [13] Vgl. auch H. Schmidbaur und E. Weiß, Angew. Chem. **91**, 847 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 781 (1979).
 [14] F. Hein, Z. Anorg. Allg. Chem. **141**, 161 (1924).
 [15] W. Kaim, Z. Naturforsch. **36b**, 1110 (1981).
 [16] W. Kaim, J. Organomet. Chem. **241**, 157 (1983).
 [17] W. Kaim, Angew. Chem. **95**, 201 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22**, 171 (1983).
 [18] Vgl. die Diskussion in K. Scheffler und H. B. Stegmann, „Elektronenspinresonanz“, Springer Verlag, Berlin 1970, S. 159–161.
 [19] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 632 (1956).
 [20] W. Kaim, Chem. Ber. **114**, 3789 (1981).
 [21] E. J. Jacob und S. Samdal, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5056 (1977).
 [22] U. Lechner-Knoblauch, Dissertation, Universität Frankfurt 1984.
 [23] Vgl. auch W. Kaim, P. Hänel, U. Lechner-Knoblauch und H. Bock, Chem. Ber. **115**, 1265 (1982).
 [24] J. R. Bolton, J. Phys. Chem. **71**, 3702 (1967).
 [25] W. Kaim und H. Bock, J. Organomet. Chem. **164**, 281 (1979).
 [26] Vgl. z. B. H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).