

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen
von Heterocyclen mit
 $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ -, $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3$ - und P_3Se_4 -Gerüst

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Osnabrück

eingereicht von

Dipl.-Chem. Jörg Lutz

Osnabrück 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1995 bis Februar 2000 im Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Osnabrück unter der Leitung von Prof. Dr. R. Blachnik durchgeführt.

Datum der Abgabe: 12.04.2000

Datum der Prüfung: 22.05.2000

Referent: Prof. Dr. R. Blachnik

Korreferent: Dr. habil. K. Karaghiosoff

Mein Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. R. Blachnik für die interessante Themenstellung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.
- Herrn Dr. habil. K. Karaghiosoff für die Übernahme des Korreferats und viele hilfreiche Anregungen und Diskussionen.
- Herrn Dr. B. W. Tattershall (University of Newcastle upon Tyne) für Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft, insbesondere für den lehrreichen und interessanten Aufenthalt in Newcastle.
- Herrn Dr. M. N. S. Hill (University of Newcastle upon Tyne) für lehrreiche Diskussionen und die Hilfestellung bei NMR-Messungen.
- Allen Mitarbeitern und Kollegen der Arbeitsgruppe für interessante und anregende Diskussionen.
- Dem DAAD (ARC-Programm) für die Finanzierung des Aufenthaltes in Newcastle upon Tyne / GB.

INHALTSVERZEICHNIS

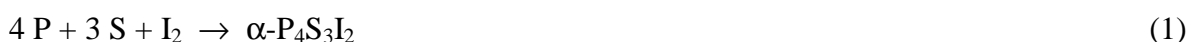
1. Einleitung.....	3
1.1. Grundgerüste.....	3
1.2. Substitutionsreaktionen.....	4
2. Apparatives.....	5
2.1. ³¹ P-NMR-spektroskopische Messungen	5
2.2. Handhabung empfindlicher Substanzen	5
2.3. Verwendete Ausgangssubstanzen.....	6
3. Die Aminoderivate von α-P₄Se₃ und P₃Se₄.....	7
3.1. Experimentelles	8
3.2. Ergebnisse	8
4. Die Verbindungen P₃Se₄CN und P₃Se₄F.....	12
4.1. Experimentelles	12
4.2. Ergebnisse.....	12
5. Mercapto- und Selenomercapto-Liganden.....	13
5.1. Experimentelles	13
5.1.1. Photochemische Reaktionen	13
5.1.2. Substitutions-Reaktionen	13
5.2. Ergebnisse	14
5.2.1. Zuordnung der NMR-Signale.....	14
5.2.2. Die ³¹ P-NMR-Parameter	16
5.2.3. Diskussion der NMR-Parameter	20
6. Umsetzung von P₃Se₄I mit sekundären Aminen.....	23
6.1. Experimentelles	23
6.2. NMR-spektroskopische Untersuchung.....	24
6.2.1. P ₃ Se ₄ I + HNMe ₂	25
6.2.2. P ₃ Se ₄ I + HNEt ₂	25

6.2.3. $P_3Se_4I + HNMePh$	26
6.3. Die ^{31}P-NMR-Parameter	26
6.3.1. Zuordnung der NMR-Signale.....	26
6.3.2. Die ^{31}P -NMR-Daten.....	28
6.4. Linienformanalyse	30
6.4.1. Ergebnisse der kinetischen Untersuchung.....	31
7. Analyse der ^{31}P-NMR-Parameter von α-$P_4S_3L_2$, α-$P_4Se_3L_2$ und P_3Se_4L	33
7.1. Ergebnisse und Diskussion	33
7.1.1. Die chemischen Verschiebungen	35
7.1.2. Die Kopplungskonstanten	37
7.1.3. Statistische Auswertung der NMR-Parameter mittels Substituentenkonstanten.....	40
8. Zusammenfassung	41
9. Anhang	43
9.1. ^{31}P -NMR-Daten von $P_5S_2(SMe)$	43
9.2. NMR-Daten.....	44
10. Literatur	48

1. Einleitung

1.1. Grundgerüste

Als Begründer der Phosphorthiaiodid-Chemie kann *Ouvrard* angesehen werden, der Ende des 19. Jahrhunderts eine Reihe von neuen Verbindungen dieses Typs entdeckte [Ouv92, Ouv94]. *Topsom* und *Wilkins* stellten 1956 durch verbesserte analytische und präparative Möglichkeiten fest, daß es sich dabei hauptsächlich um Gemische und nicht um Reinsubstanzen handelte [Top56]. Die Verbindung mit der Zusammensetzung $P_4S_3I_2$ konnte von ihnen und von anderen Autoren jedoch bestätigt werden. Die von *Topsom* und *Wilkins* angewendeten Darstellungsmethoden aus den Elementen und in Lösung werden, in etwas modifizierter Form, bis zum heutigen Tage verwendet.



Zwei Jahre später konnte die Struktur von *Wright* und *Penfold* [Wri58] aufgeklärt werden.

Eine Verbindung der Zusammensetzung $P_4Se_3I_2$ konnte schon 1927 von *Mai* bei der Reaktion von P_4Se_3 mit Iod in Schwefelkohlenstoff synthetisiert und anschließend isoliert werden [Mai27]. Erst 57 Jahre später gelang es *Blachnik* et.al. $\alpha\text{-}P_4Se_3I_2$ über die thermische Reaktion von P_4Se_3 mit Iod darzustellen und die Struktur zu bestimmen [Bla84].

Penney und *Sheldrick* wiesen im Jahre 1969 die bis dahin unbekannte Verbindung $\beta\text{-}P_4Se_3I_2$ nach [Pen70]. Sie entsteht in CS_2 bei der Addition von Iod an den basalen P_3 -Ring des P_4Se_3 .

Nur ein Jahr später wurde sowohl von *Hunt* und *Cordes* [Hun71], als auch von *Penney* und *Sheldrick* [Pen71], die entsprechende Schwefelverbindung synthetisiert und ihre Struktur bestimmt.

Als Nebenprodukt bei der thermischen Darstellung von $\alpha\text{-}P_4Se_3I_2$ aus P_4Se_3 und Iod entsteht P_3Se_4I , das erstmals 1986 von *Blachnik* et.al. nachgewiesen wurde [Bla87]. In den folgenden Jahren gelang *Baldus* die Synthese von P_3Se_4I in Lösung, wobei er P_4Se_3 und Selen in Schwefelkohlenstoff mit Iod umsetzte [Bal89].



1.2. Substitutionsreaktionen

Da die Phosphor-Iod Bindung mit 184 kJ/mol relativ schwach ist, bietet sich ein Austausch von Iod gegen andere Liganden an. Durch diese Substitutionsreaktionen erschließt sich ein völlig neues Gebiet der Phosphorchalkogenchemie. Weiterentwicklungen in der Phosphor-Kernresonanzspektroskopie, die zur Verbesserung der Auflösung und Empfindlichkeit der Spektren führten, ermöglichten die genaue Analyse der dabei entstehenden Verbindungen.

Die ersten Substitutionsreaktionen wurden von *Fluck* et.al. durchgeführt, indem sie $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ mit Silberbromid, -chlorid, -cyanid und -rhodanid zu $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{X}_2$ (X = Br, Cl, CN, NCS) umsetzten [Flu76]. Diese Reihe wurde 1989 von *Baldus* um die Selenderivate $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{X}_2$ und $\text{P}_3\text{Se}_4\text{X}$ (X = Br, Cl) erweitert [Bal89]. Durch Einsatz der reaktiveren Bismut- und Quecksilbersalze konnten auch die entsprechenden β -Isomere dargestellt werden [Bla91].

Die Darstellung von Phosphorgerüstmolekülen mit organischen Liganden wurde erstmals 1985 von *Tattershall* am Beispiel von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3(\text{SR})_2$ (R= Me, Et, Ph) durchgeführt [Tat85]. Seitdem sind zahlreiche Verbindungen dieses Typs synthetisiert worden. Als Reaktionspartner zur Einführung der Liganden in $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$, $\beta\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$, $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$, $\beta\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$ und $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$ wurden eingesetzt: Dithiocarbamate, Amine, Imine, Carboxylate, Alkoxide, Mercapto, Selenomercapto, -PR_2 , -P(S)R_2 , Malonate, Oxide, Sulfide, Selenide, Hydride, Fluoride, Halogenalkyle [Tat85, Tat91, Tat93, Ken93, Lön93, Kar94, Hac94, Bla94, Tat94, Bla95a, Bla95b, Lut95, Bla96a, Bla96b, Net96, Lut99].

In der vorliegenden Arbeit werden bestimmte Molekülklassen durch die Darstellung der noch fehlenden Verbindungen ergänzt. Weiterhin wird der Einfluß der Substituenten auf die ^{31}P -NMR-Parameter von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$, $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$ und $\text{P}_3\text{Se}_4\text{I}$ untersucht.

2. Apparatives

2.1. ^{31}P -NMR-spektroskopische Messungen

Die NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, mit einem Bruker Avance-250 DPX Spektrometer in 5 mm Probenröhrchen aufgenommen. Die Meßfrequenz für Phosphor betrug 101,256 MHz. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen. Als Lösemittel diente Schwefelkohlenstoff, dem zur Frequenzstabilisierung Deuterobenzol in einer abgeschmolzenen Glaskapillare beigegeben wurde. Mit Ausnahme der Messungen zur Linienformanalyse wurden alle Spektren bei 298 K aufgenommen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Spektrens simulations- und Iterationsprogramm WinDaisy [Bru96]. Berechnungen zur Linienformanalyse wurden mit DNMR5 [Ste78] durchgeführt.

2.2. Handhabung empfindlicher Substanzen

Die verwendeten und synthetisierten Verbindungen sind gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff empfindlich. Daher wird entweder in Schutzgasapparaturen unter getrocknetem Argon oder in einer Glove-Box Typ MB 120 der Firma Braun gearbeitet. Die Stickstoff-Atmosphäre in der Glove-Box wird über eine Trockenstrecke und eine mit BTS-Katalysator gefüllte Reaktionsstrecke umgewälzt.

Die photochemischen Versuche werden mit dem Quecksilberhochdruckbrenner TQ 150 der Firma SCS durchgeführt.

Die thermische Präparation der Proben erfolgt in evakuierten Duran- oder Quarz-Glasampullen. Bei Reaktionen in Lösung wird, sofern nicht anders vermerkt, mit Schwefelkohlenstoff als Lösemittel gearbeitet. Schwefelkohlenstoff ist giftig, leicht entzündlich und teratogen.

Der Schwefelkohlenstoff wurde über P_4O_{10} getrocknet. Toluol wurde über Natrium-Kalium-Legierung frisch destilliert und anschließend verwendet.

Eine Besonderheit der in CS_2 gelösten Phosphor-Selen-Verbindungen ist die Abscheidung von elementarem Selen bei Lichteinwirkung. Die Apparatur wird deshalb mit Aluminiumfolie

umhüllt, und nur beim Umfüllen in das NMR-Röhrchen ist die Probe kurz dem Licht ausgesetzt.

2.3. Verwendete Ausgangssubstanzen

Substanz	Bezugsquelle	Reinheit
Phosphor (rot)	Knapsack	99,9999 %
Schwefel	Riedel-de Haën	99,95 %
Selen	Retorte	99,999 %
Iod	Riedel-de Haën	99,98 %
Diphenyldisulfid	Fluka	>97 %
Diphenyldiselenid	Merck-Schuchardt	>97 %
Dimethyldiselenid	Aldrich	98 %
(Methylthio)trimethylsilan	Fluka	>98 %
(Ethylthio)trimethylsilan	Aldrich	90 %
Dimethylamin	Fluka	>99 %
Diethylamin	Merck	>99 %
N-Methylanilin	Fluka	>98 %
N-Ethylanilin	Merck-Schuchardt	zur Synthese
N- <i>iso</i> -Propylanilin	Lancaster	98 %
1,2,3,4-Tetrahydrochinolin	Merck-Schuchardt	>98 %
Anilin	Merck	zur Analyse
2-Aminofluoren	Fluka	>97 %
4-Triphenylmethylanilin	Merck-Schuchardt	>96 %
1-Adamantanammoniumchlorid	Merck-Schuchardt	>99 %
Toluol	Fluka	>99,5 %
Schwefelkohlenstoff	Riedel-de Haën	zur Analyse

3. Die Aminoderivate mit α - P_4Se_3 - und P_3Se_4 -Gerüst

α - $P_4Se_3I_2$ und P_3Se_4I wurden mit primären und sekundären Aminen in CS_2 umgesetzt. Die Reaktionen führten zu *exo,exo*-Isomeren von α - $P_4Se_3L_2$ und zu P_3Se_4L . Der Ligand L ist *NiPrPh* oder THC (1,2,3,4-Tetrahydrochinolin) für α - P_4Se_3 bzw. *NHPh*, *NHFlu* (2-Aminofluorenyl), *NHTPMP* (4-Triphenylmethylphenylamino), *NMePh* oder *NEtPh* für P_3Se_4 .

Tattershall [Tat91] gelang es, Iodliganden in α - $P_4S_3I_2$ durch die Reste *NMePh* und *NEtPh* auszutauschen. *Hackmann* [Hac94] und *Blachnik* et.al. [Bla96a] setzten α - und β - $P_4S_3I_2$ mit primären Aminen wie *tert*-Butylamin, Anilin, Methylamin und mit Ammoniak um und erhielten außer offenen mono- und diaminosubstituierten Isomeren auch geschlossenes α - P_4S_3NL' . NL' ist ein zweibindiger Rest.

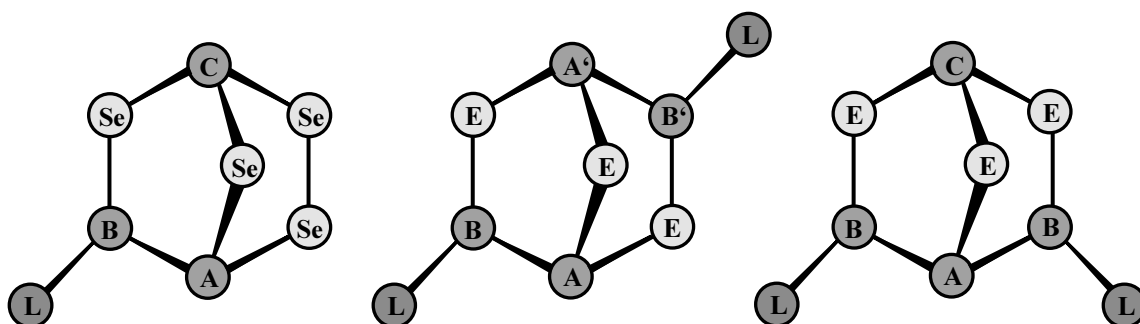


Abbildung 1: Strukturformeln von P_3Se_4L , α - $P_4E_3L_2$ und β - $P_4E_3L_2$ (E = S oder Se)

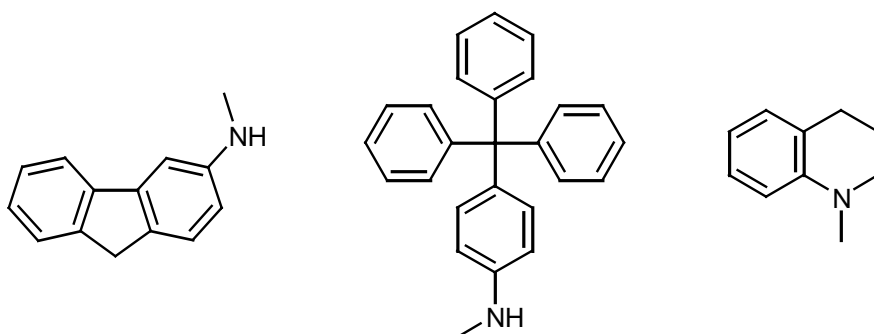


Abbildung 2: Strukturformeln der Aminoliganden 2-Aminofluoren (*NHFlu*), Triphenylmethylphenylamin (*NHTPMP*) und 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (*THC*)

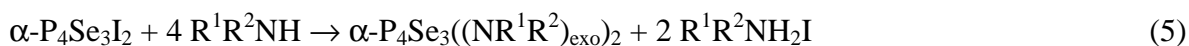
3.1. Experimentelles

Alle Reaktionen wurden ohne Zusatz von Triethylamin zum Abfangen von Iodwasserstoff durchgeführt. Statt dessen wurde ein entsprechender Überschuß des umzusetzenden Amins verwendet, da die Reaktion von α -P₄Se₃I₂ mit sekundären Aminen sehr gut gelingt und Triethylamin bei P₃Se₄I zur Zersetzung des Phosphor-Chalkogen-Gerüsts führt.

Reaktion von α -P₄Se₃I₂ mit sekundären Aminen:

0,2 g (0,33 mmol) α -P₄Se₃I₂ werden in 40 mL CS₂ gelöst. 1,32 mmol Amin werden in 20 mL CS₂ gelöst und innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die gelbe Lösung wird auf die Hälfte eingengt.

Nach *Tattershall* [Tat91] lassen sich die Iodliganden in α -P₄Se₃I₂ in Gegenwart von überschüssigem Amin zum Abfangen von HI leicht durch Aminoreste ersetzen.



Diese Reaktionen verliefen in CS₂-Lösung ohne Bildung von Zersetzungsprodukten.

Reaktion von P₃Se₄I mit primären und sekundären Aminen:

0,1 g (0,19 mmol) P₃Se₄I werden in 30 mL CS₂ suspendiert. 0,38 mmol Amin werden in 20 mL CS₂ gelöst und innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Bei der Umsetzung mit 4-Triphenylmethylanilin wird ein 4-facher Überschuß des Amins eingesetzt. Die dunkelorange Lösung wird auf die Hälfte eingengt.



Die Reaktion von P₃Se₄I mit 1-Adamantylamin gelingt nicht ohne Zugabe einer Base zum Abfangen von HI, da die Basizität von 1-Adamantylamin nicht ausreicht. Bei Zugabe von Triethylamin kommt es zu einer Zersetzung des P₃Se₄-Gerüsts, wie auch bei dem Versuch der Substitution von Iod durch den tert.-Butylaminoliganden.

3.2. Ergebnisse

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie. Mit den gängigen Trennmethode war es nicht möglich, die einzelnen Verbindungen aus den Produktgemischen zu isolieren.

Für die Spektren von [AX]₂-Spinsystemen wurden als Startwerte ³¹P-NMR-Parameter ähnlicher Verbindungen verwendet und anschließend iterativ mit dem Programm WinDaisy [Bru96] angepaßt. Die Signalverbreiterung der an ¹⁴N-Kernen gebundenen Phosphoratome

erleichterte die eindeutige Zuordnung der Signale wesentlich. Die relativen Vorzeichen der meisten Kopplungskonstanten wurden analog zu strukturverwandten Molekülen vergeben. Für die $^3J_{BB'}$ -Kopplungen sind negative und positive Vorzeichen möglich, so daß eine Bestimmung nötig war.

	P_3Se_4L		
L	NHPh	NHFlu	NHTPMP
Die chemischen Verschiebungen			
δ_A	64,8	64,6	64,6
δ_B	115,3	116,0	115,1
δ_C	112,2	112,1	112,0
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]			
J_{AB}	-289,74 (02)	-291,46 (02)	-291,54 (03)
J_{AC}	99,20 (01)	103,06 (01)	102,91 (02)
J_{BC}	39,07 (02)	38,95 (02)	39,07 (03)
R-Wert [%]	3,5	13,0	8,1

Tabelle 1: ^{31}P -NMR-Parameter von P_3Se_4L (L = NHPh, NHFlu und NHTPMP)

	P_3Se_4L			
L	NMePh	NEtPh	N ⁱ PrPh	THC
Die chemischen Verschiebungen				
δ_A	56,9	56,9	57,0	56,6
δ_B	138,6	137,7	139,8	132,9
δ_C	119,3	117,0	117,5	118,7
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]				
J_{AB}	-315,07 (05)	-316,8 (1)	-321,31 (04)	-317,0 (2)
J_{AC}	105,91 (05)	104,6 (1)	106,40 (03)	104,8 (1)
J_{BC}	44,41 (05)	44,5 (1)	44,15 (04)	44,2 (2)
R-Wert [%]	8,7	19,7	48,6	21,5

Tabelle 2: ^{31}P -NMR-Parameter von P_3Se_4L (L = NMePh, NEtPh, NⁱPrPh und THC)

	$\alpha-P_4Se_3L_2$			
L	NMePh	NEtPh	N ⁱ PrPh	THC
Die chemischen Verschiebungen				
δ_A	81,4	79,0	79,0	80,3
δ_B	151,9	151,5	154,7	145,0
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]				
J_{AB}	-326,8 (2)	-327,8 (3)	-334,12 (02)	-327,3 (1)
$J_{AA'}$	59,9 (3)	59,2 (5)	60,68 (04)	58,3 (2)
$J_{AB'}$	12,8 (2)	11,7 (2)	12,83 (02)	11,9 (1)
$J_{BB'}$	-9,4 (2)	-9,6 (4)	-9,33 (03)	-11,1 (2)
R-Wert [%]	10,9	16,3	12,0	10,9

Tabelle 3: ^{31}P -NMR-Parameter von $\alpha-P_4Se_3L_2$ (L = NMePh, NEtPh, NⁱPrPh und THC)

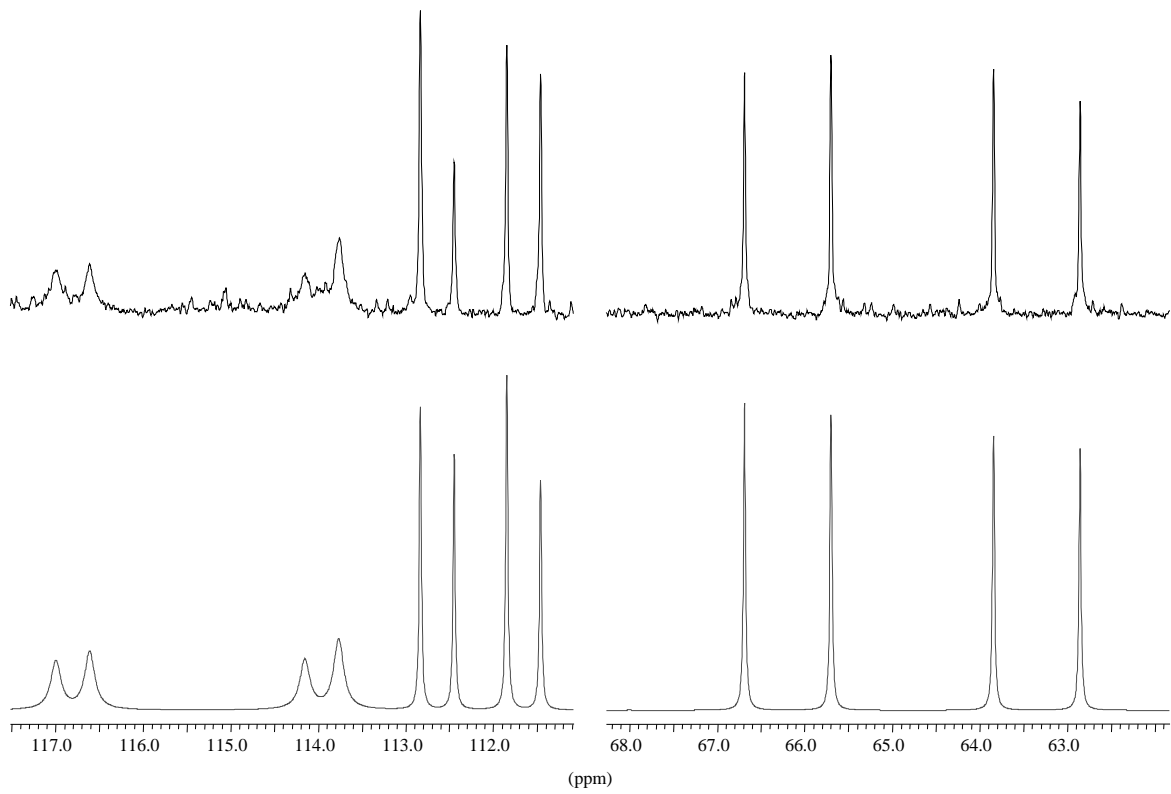


Abbildung 3: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{P}_3\text{Se}_4(\text{NHPh})$

4. Die Verbindungen P_3Se_4CN und P_3Se_4F

4.1. Experimentelles

Reaktion von P_3Se_4I mit Silbercyanid

0,1 g (0,19 mmol) P_3Se_4I werden in 30 mL CS_2 suspendiert und 0,13 g (0,95 mmol) $AgCN$ zugegeben. Die Suspension wird 48 Stunden unter Lichtausschluß gerührt und auf die Hälfte eingengt.

Reaktion von P_3Se_4I mit Tri-tert.-Butylzinnfluorid

0,1 g (0,19 mmol) P_3Se_4I werden in 30 mL CS_2 suspendiert. 0,19 mmol tBu_3SnF werden in 20 mL CS_2 gelöst und innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Lösung wird weitere 30 Minuten gerührt und auf die Hälfte eingengt.

4.2. Ergebnisse

	P_3Se_4CN	P_3Se_4F
Die chemischen Verschiebungen		
δ_A	89,9	76,1
δ_B	17,1	197,8
δ_C	123,5	118,5
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]		
J_{AB}	-255,6 (1)	-265,5 (1)
J_{AC}	129,8 (1)	104,7 (1)
J_{BC}	44,6 (1)	52,9 (1)
Die Phosphor-Fluor-Kopplungen [Hz]		
J_{AX}		0,0 (1)
J_{BX}		-1052,3 (1)
J_{CX}		-11,2 (1)
R-Wert [%]	15,3	36,4

Tabelle 4: ^{31}P -NMR-Parameter von P_3Se_4CN und P_3Se_4F

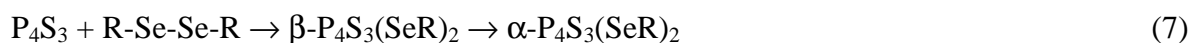
5. Mercapto- und Selenomercapto-Liganden

5.1. Experimentelles

5.1.1. Photochemische Reaktionen

Reaktion von P_4S_3 bzw. P_4Se_3 mit Diphenyldiselenid bzw. Dimethyldiselenid:

0,2 g (0,91 mmol) P_4S_3 bzw. (0,55 mmol) P_4Se_3 werden in 10 mL CS_2 gelöst. Zu der Lösung wird eine äquimolare Menge von Diphenyldiselenid bzw. Dimethyldiselenid zugegeben. Die rot-orangefarbige Lösung läßt man für 1 Woche an Tageslicht stehen. Im Laufe der Zeit hellt sich die Lösung auf und es entsteht eine orange-gelbe Lösung, die ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wird.



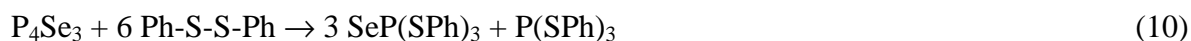
(R = Ph oder Me)

Reaktion von P_4Se_3 mit Diphenyldisulfid:

0,2 g (0,55 mmol) P_4Se_3 werden in 15 mL CS_2 gelöst. Zu der Lösung wird eine äquimolare Menge von Diphenyldisulfid zugegeben. Die rot-orangefarbige Lösung wird mit dem Quecksilberhochdruckbrenner TQ 150 der Firma SCS 20 Minuten lang bestrahlt. Die nach der Bestrahlung orange-gelbe Lösung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.



Eine Variante dieser Reaktion von P_4Se_3 mit Diphenyldisulfid in einem Verhältnis von 2 zu 3 wird verwendet, um $\beta-P_4Se_4$ herzustellen. Die Belichtungszeit beträgt 120 Minuten. Die Probe wird 2 Wochen unter Lichtausschluß gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen.

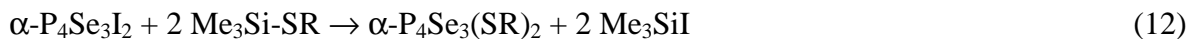


5.1.2. Substitutions-Reaktionen

Reaktion von $\alpha-P_4Se_3I_2$ und P_3Se_4I mit $Me_3Si-SMe$ bzw. $Me_3Si-SEt$

0,2 g (0,33 mmol) $\alpha-P_4Se_3I_2$ bzw. (0,38 mmol) P_3Se_4I werden in 10 mL CS_2 suspendiert. Die

äquimolare Menge des Trimethylsilylmercaptans wird, gelöst in 5 mL CS₂, innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Lösung wird weitere 30 Minuten gerührt und anschließend ein ³¹P-NMR-Spektrum der Probe aufgenommen.



(R=Me oder Et)

5.2. Ergebnisse

5.2.1. Zuordnung der NMR-Signale

Moleküle mit P₃Se₄-Gerüst

Verbindungen mit P₃Se₄-Gerüst zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum ein AMX-Spinsystem, mit einer großen, negativen ¹J-Kopplung, einer großen, positiven ²J-Kopplung und einer kleineren ²J-Kopplung. Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den einzelnen Phosphor-Atomen lassen sich folgende Tatsachen nutzen:

- Die große ¹J-Kopplung zwischen Phosphor A und B
- Die große ²J-Kopplung zwischen Phosphor A und C
- Die kleinere ²J-Kopplung zwischen Phosphor B und C

Dadurch lassen sich alle chemischen Verschiebungen eindeutig zu den entsprechenden Phosphorkernen zuordnen.

Moleküle mit α-P₄E₃-Gerüst

Verbindungen mit dem α-P₄E₃-Gerüst zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum [AX]₂-Spinsystem mit folgenden Charakteristika:

- Eine große negative ¹J-Kopplung zwischen den Phosphorkernen A und B
- Eine größere, positive ²J-Kopplung zwischen P_A und P_{A'}.
- Eine kleinere, positive ²J-Kopplung zwischen P_B und P_{A'}.
- Eine kleine ³J-Kopplung zwischen P_B und P_{B'}, die sowohl positiv als auch negativ sein kann

Die Problematik dieses Spinsystems liegt darin, daß es zwei unterschiedliche Ergebnisse für die Lösung dieses Systems gibt. Vertauscht man die beiden chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne A und B und zusätzlich die $^2J_{AA'}$ - und $^3J_{BB'}$ -Kopplung, so erhält man bei der Simulation ein identisches Spektrum. Das bedeutet, daß die Zuordnung der NMR-Signale zu den Phosphoratomen A und B nicht über die Kopplungen gemacht werden kann. Um dennoch eine eindeutige Zuordnung machen zu können, bestehen folgende Möglichkeiten:

- Es existieren Wechselwirkungen zwischen Ligand und ligandentragendem Phosphorkern, wodurch eine eindeutige Zuordnung gewährleistet wird. Dies kann eine Signalverbreiterung durch ^{14}N -Kerne (Kapitel 3 und 6) oder auch eine Kopplung, wie sie z. B. bei Fluor als Ligand (Kapitel 4) auftritt, sein.
- Bei Verbindungen, die Selen enthalten, läßt sich durch Auswertung der Satelliten-Spektren die Zuordnung eindeutig bestimmen, da sich hier das Spinsystem ändert und unterschiedliche Kopplungen der beiden Phosphorkerne zu den ^{77}Se -Kernen bestehen.
- Über Analogie-Beziehungen zu ähnlichen Verbindungen, in denen die Zuordnung der chemischen Verschiebungen und Kopplungen aufgrund einer der beiden vorher genannten Möglichkeiten klar ist.

Moleküle mit $\beta\text{-P}_4\text{E}_3$ -Gerüst

Die Verbindungen mit $\beta\text{-P}_4\text{E}_3$ -Gerüst zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale eines AB_2X -Spinsystems mit einer großen, negativen 1J -Kopplung zwischen den Kernen A und B, einer großen 2J -Kopplung zwischen den Kernen A und C und einer kleineren $^2J_{\text{BC}}$ -Kopplung. Aufgrund der großen Kopplung und der geringen Differenz der chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne A und B sind die Spektren höherer Ordnung und müssen, um korrekte NMR-Parameter zu erhalten, mittels Spektreniteration angepaßt werden. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den einzelnen Phosphorkernen ist aufgrund des Spinsystems eindeutig.

5.2.2. Die ^{31}P -NMR-Parameter

$\text{P}_4\text{S}_3 + \text{Ph-Se-Se-Ph}$:

	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_3(\text{SePh})_2$	$\beta\text{-P}_4\text{S}_3(\text{SePh})_2$
Die chemischen Verschiebungen		
δ_{A}	109,1	112,8
δ_{B}	124,6	91,4
δ_{C}		174,1
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]		
J_{AB}	-276,43 (04)	-282,70 (02)
$J_{\text{AA}'/\text{AC}}$	62,13 (06)	75,86 (02)
$J_{\text{AB}'/\text{BC}}$	22,21 (03)	49,65 (01)
$J_{\text{BB}'}$	-7,27 (06)	
R-Wert [%]	3,65	6,17

Tabelle 5: ^{31}P -NMR-Parameter von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3(\text{SePh})_2$ und $\beta\text{-P}_4\text{S}_3(\text{SePh})_2$

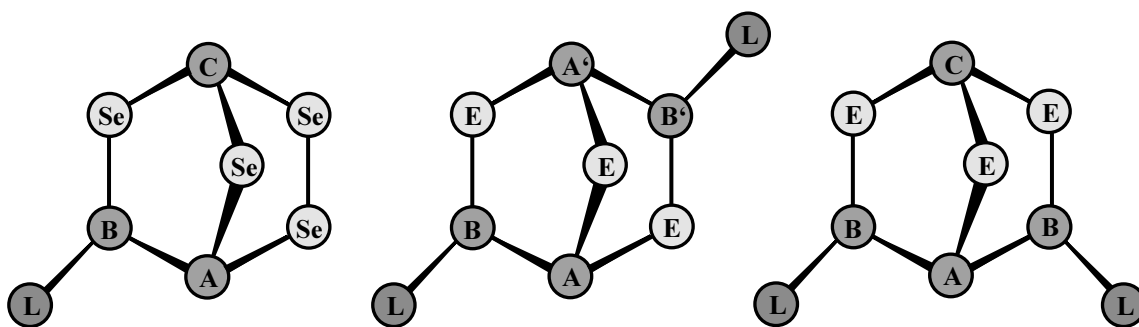


Abbildung 4: Strukturformeln von $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$, $\alpha\text{-P}_4\text{E}_3\text{L}_2$ und $\beta\text{-P}_4\text{E}_3\text{L}_2$ (E = S oder Se)

$P_4S_3 + Me-Se-Se-Me$:

	$\alpha-P_4S_3(SeMe)_2$	$\beta-P_4S_3(SeMe)_2$
Die chemischen Verschiebungen		
δ_A	105,2	105,1
δ_B	122,4	89,4
δ_C		172,5
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]		
J_{AB}	-281,89 (03)	-284,30 (01)
$J_{AA'/AC}$	60,74 (05)	74,60 (02)
$J_{AB'/BC}$	21,84 (03)	49,40 (01)
$J_{BB'}$	-9,50 (04)	
R-Wert [%]	3,29	7,19

Tabelle 6: ^{31}P -NMR-Parameter von $\alpha-P_4S_3(SeMe)_2$ und $\beta-P_4S_3(SeMe)_2$

$P_4Se_3 + Ph-S-S-Ph$:

	$\alpha-P_4Se_3(SPh)_2^1$	$\beta-P_4Se_3(SPh)_2$	$P_3Se_4(SPh)^2$	$\beta-P_4Se_4$
Die chemischen Verschiebungen				
δ_A	97,5	121,0	83,9	84,7
δ_B	133,9	102,5	127,6	233,1
δ_C		153,8	119,5	185,6
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]				
J_{AB}	-277,74 (04)	-296,38 (01)	-280,82 (05)	-195,38 (04)
$J_{AA'/AC}$	69,79 (06)	78,57 (02)	116,71 (05)	59,77 (06)
$J_{AB'/BC}$	22,87 (03)	49,17 (01)	40,07 (05)	12,49 (03)
$J_{BB'}$	-8,81 (06)			
R-Wert [%]	7,62	7,62	7,62	9,61

Tabelle 7: ^{31}P -NMR-Parameter von $\alpha-P_4Se_3(SPh)_2$, $\beta-P_4Se_3(SPh)_2$, $P_3Se_4(SPh)$ und $\beta-P_4Se_4$

¹ δ_A 94,6 ppm, δ_B 131,3 ppm, $^1J_{AB}$ -277,7 Hz, $^2J_{AA'}$ 69,8 Hz, $^2J_{AB'}$ 23,9 Hz, $^3J_{BB'}$ -10,1 Hz [Bla96b]

² δ_A 81,2 ppm, δ_B 125,0 ppm, δ_C 116,7 ppm, $^1J_{AB}$ -280,3 Hz, $^2J_{AC}$ 115,9 Hz, $^2J_{BC}$ 39,7 Hz [Bal89]

P₄Se₃ + Ph-Se-Se-Ph:

	α -P ₄ Se ₃ (SePh) ₂ ³	β -P ₄ Se ₃ (SePh) ₂	P ₃ Se ₄ (SePh)
Die chemischen Verschiebungen			
δ_A	94,1	115,9	80,7
δ_B	126,1	89,9	121,4
δ_C		148,9	117,2
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]			
J_{AB}	-270,50 (05)	-285,51 (03)	-273,40 (03)
$J_{AA'/AC}$	71,89 (08)	83,42 (05)	117,16 (03)
$J_{AB'/BC}$	22,37 (05)	47,20 (03)	38,57 (03)
$J_{BB'}$	-9,27 (08)		
R-Wert [%]	9,61	15,59	7,04

Tabelle 8: ³¹P-NMR-Parameter von α -P₄Se₃(SePh)₂, β -P₄Se₃(SePh)₂ und P₃Se₄(SePh)

P₄Se₃ + Me-Se-Se-Me:

	α -P ₄ Se ₃ (SeMe) ₂	β -P ₄ Se ₃ (SeMe) ₂	P ₃ Se ₄ (SeMe)
Die chemischen Verschiebungen			
δ_A	90,7	109,9	78,8
δ_B	124,5	88,5	122,1
δ_C		148,5	117,0
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]			
J_{AB}	-275,35 (03)	-286,71 (02)	-280,04 (03)
$J_{AA'/AC}$	69,91 (05)	81,58 (03)	118,34 (03)
$J_{AB'/BC}$	22,69 (03)	47,43 (02)	38,96 (03)
$J_{BB'}$	-11,84 (04)		
R-Wert [%]	11,84	15,03	11,84

Tabelle 9: ³¹P-NMR-Parameter von α -P₄Se₃(SeMe)₂, β -P₄Se₃(SeMe)₂ und P₃Se₄(SeMe)

³ δ_A 126,1 ppm, δ_B 93,9 ppm, ¹ J_{AB} -270,5 Hz, ² $J_{AA'}$ 71,7 Hz, ² $J_{AB'}$ 22,9 Hz, ³ $J_{BB'}$ -9,9 Hz [Kar94]

α -P₄Se₃I₂ bzw. P₃Se₄I + Me₃Si-SMe:

	α -P ₄ Se ₃ (SMe) ₂	α -P ₄ Se ₃ I(SMe)	P ₃ Se ₄ (SMe)
Die chemischen Verschiebungen			
δ_A	92,2	96,6	80,7
δ_B	132,7	131,3	121,4
δ_C		101,7	117,2
δ_D		138,0	
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]			
J _{AB}	-284,34 (01)	-238,68 (01)	-273,40 (03)
J _{AA'/AC}	68,14 (02)	76,98 (01)	117,16 (03)
J _{AD}		25,65 (01)	
J _{AB'/BC}	22,81 (01)	17,40 (01)	38,57 (03)
J _{BB'/BD}	-11,02 (02)	-4,38 (01)	
J _{CD}		-285,29 (01)	
R-Wert [%]	5,14	5,14	7,04

Tabelle 10: ³¹P-NMR-Parameter von α -P₄Se₃(SMe)₂, α -P₄Se₃I(SMe) und P₃Se₄(SMe)

α - $P_4Se_3I_2$ bzw. $P_3Se_4I + Me_3Si-SEt$:

	α - $P_4Se_3(SEt)_2$ ⁴	$P_3Se_4(SEt)$ ⁵
Die chemischen Verschiebungen [ppm]		
δ_A	90,86	79,81
δ_B	127,92	125,20
δ_C		115,94
δ_D		
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]		
J_{AB}	-283,67 (02)	-288,11 (03)
$J_{AA'/AC}$	67,95 (04)	115,62 (03)
$J_{AB'/BC}$	22,89 (02)	40,48 (03)
$J_{BB'}$	-10,87 (04)	
R-Wert [%]	4,92	8,81

Tabelle 11: ³¹P-NMR-Parameter von α - $P_4Se_3(SEt)_2$ und $P_3Se_4(SEt)$

5.2.3. Diskussion der NMR-Parameter

Vergleich von β - $P_4S_3(SeMe)_2$ bzw. β - $P_4S_3(SePh)_2$ mit den entsprechenden Verbindungen mit Mercaptoliganden

Die Differenz der chemischen Verschiebungen von Phosphoratom A zwischen SMe und SPh beträgt 11,1 ppm und zwischen SeMe und SePh 7,7 ppm. Daraus folgt, daß δ_A bei den Mercaptoliganden stärker vom Rest R (R = Me, Ph) abhängig ist als bei den Selenomercaptoliganden. Die Mittelwerte von $\delta_A(SR)$ und $\delta_A(SeR)$ sind annähernd gleich.

Im Gegensatz dazu zeigt die chemische Verschiebung des Phosphoratoms B einen deutlichen Unterschied zwischen SR und SeR. Hierbei führen die Selenomercaptoliganden aufgrund der etwas geringeren Elektronegativität wie erwartet zu einer Hochfeldverschiebung. Der Einfluß des Restes R ist gering, denn er beträgt für SR 1 ppm und SeR 2 ppm. SePh führt im

⁴ δ_A 89,8 ppm, δ_B 126,9 ppm, $^1J_{AB}$ -283,7 Hz, $^2J_{AA'}$ 72,3 Hz, $^2J_{AB'}$ 22,3 Hz, $^3J_{BB'}$ -9,5 Hz [Bla96b]

⁵ δ_A 79,5 ppm, δ_B 125,4 ppm, δ_C 116,5 ppm, $^1J_{AB}$ -286,6 Hz, $^2J_{AC}$ 115,4 Hz, $^2J_{BC}$ 39,5 Hz [Bal89]

Vergleich zu SeMe aufgrund des –I-Effektes des Phenylrestes erwartungsgemäß zu einer Tieffeldverschiebung. Im Gegensatz dazu kommt es bei SPh im Vergleich zu SMe zu einer Hochfeldverschiebung. Dies läßt sich nicht über einen induktiven Effekt erklären, es handelt sich vermutlich um einen sterischen Effekt.

Die chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms C verhalten sich ähnlich wie bei P_B, die Unterschiede sind jedoch kleiner.

Die Absolutwerte der ¹J_{AB}-Kopplungen der Mercaptoliganden sind ca. 11 Hz größer als die der Selenomercaptoliganden. Die Auswirkung des Ersatzes von Methyl durch Phenyl ist bei den SR-Resten ebenfalls größer.

Bei der ²J_{BC}-Kopplung verhält es sich gleich, nur daß die Unterschiede sehr viel geringer sind. Die ²J_{AC}-Kopplungen weisen ein gegensätzliches Verhalten auf, hier ist die Kopplung bei den Selenomercaptoliganden um ca. 4 Hz größer. Die Differenz zwischen SMe und SPh bleibt jedoch größer als bei SeMe und SePh.

Vergleich von β -P₄Se₃(SeMe)₂ bzw. β -P₄Se₃(SePh)₂ mit β -P₄S₃(SeMe)₂ bzw. β -P₄S₃(SePh)₂

Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen SeMe und SePh als Liganden sind im β -P₄S₃-Gerüst größer als beim Selenisomeren. Bei der ¹J_{AB}-Kopplung verhält es sich entsprechend. Die ²J_{AC}-Kopplung zeigt eine etwas größere Differenz zwischen Me und Ph beim β -P₄Se₃-Gerüst. Ein gegensätzliches Verhalten weist die ²J_{BC}-Kopplung auf. Während β -P₄S₃(SePh)₂ eine etwas größere ²J_{BC}-Kopplung als β -P₄S₃(SeMe)₂ hat, ist ²J_{BC} bei β -P₄Se₃(SePh)₂ kleiner als im entsprechenden SeMe-Derivat. Dies deutet auf unterschiedliche sterische Einflüsse des Liganden bei den Schwefel- bzw. Selen-Käfigmolekülen hin.

Vergleich der Verbindungen β -P₄S₃(ER)₂ mit α -P₄S₃(ER)₂

Die Differenzen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zwischen Verbindungen mit Mercaptoliganden und Selenomercaptoliganden sind bei β -P₄S₃L₂ größer als bei α -P₄S₃L₂. Bei der ¹J_{AB}-Kopplung ist die Differenz zwischen SR und SeR in α -P₄S₃L₂ größer als in β -P₄S₃L₂. Moleküle mit β -Gerüst zeigen im Bezug auf die chemische Verschiebung einen deutlichen Unterschied zwischen SR und SeR, während bei α -P₄S₃L₂ die ¹J_{AB}-Kopplung der empfindlichste Parameter ist.

Vergleich der Verbindungen $\beta\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeR})_2$ mit $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeR})_2$

Die chemische Verschiebung δ_A sowie die $^1J_{AB}$ -Kopplung dieser Verbindungen verhalten sich entsprechend den Schwefelgerüstmolekülen. Die Differenzen zwischen SeMe und SePh von $\beta\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeR})_2$ und $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeR})_2$ sind bei δ_B , $^2J_{AC}$ und $^2J_{BC}$ annähernd gleich.

Die neue Verbindung mit AM_2X -Spinsystem

Aufgrund der hohen Konzentrationen von P_4Se_3 und $\text{SeP}(\text{SPh})_3$ in der Lösung, ist eine Reaktion zwischen diesen beiden Molekülen wahrscheinlich. Dabei wird ein Selenatom von $\text{SeP}(\text{SPh})_3$ auf P_4Se_3 übertragen und in eine Phosphor-Phosphor-Bindung des P_3 -Ringes von P_4Se_3 insertiert. Die entstehende Verbindung, bei der es sich vermutlich um $\beta\text{-P}_4\text{Se}_4$ handelt, besitzt die gleiche chemische Struktur und ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungen wie $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$.

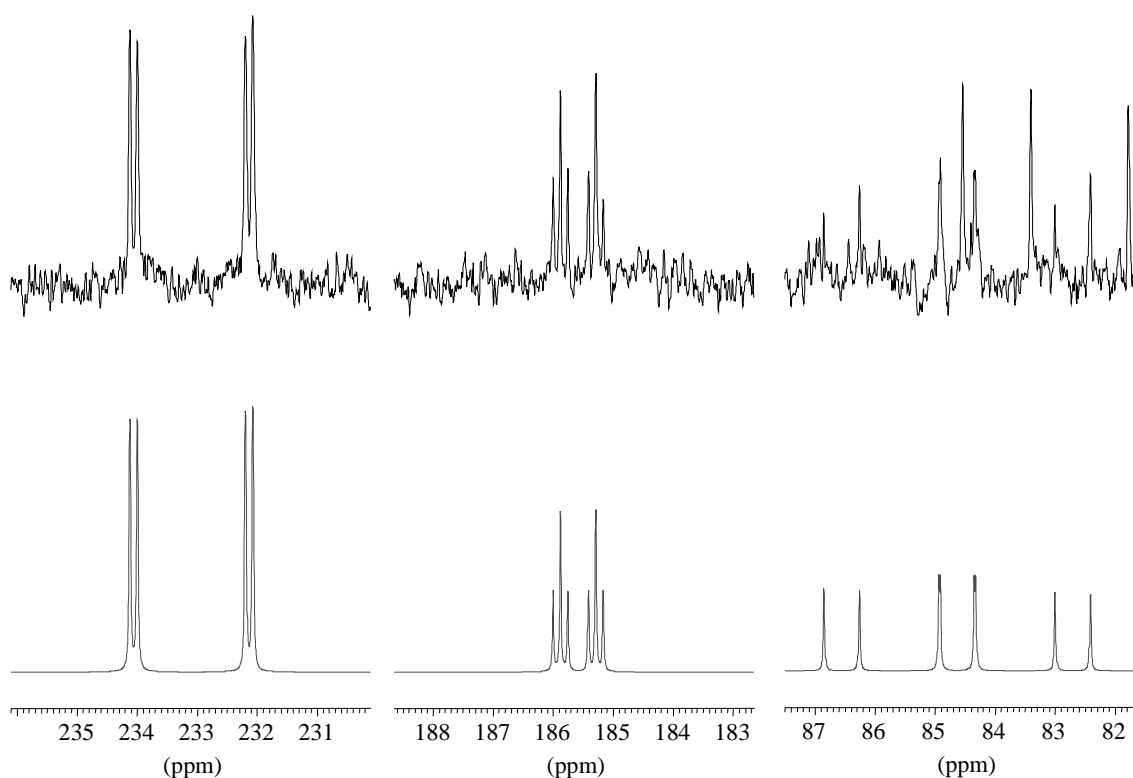


Abbildung 5: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) Spektrum von $\beta\text{-P}_4\text{Se}_4$

6. Umsetzung von P_3Se_4I mit sekundären Aminen

Die Arbeiten zu diesem Kapitel wurden in Newcastle upon Tyne in England in Zusammenarbeit mit Dr. B. W. Tattershall durchgeführt.

Reaktionen mit dem Phosphor-Chalkogen-Iodid P_3Se_4I sollten, analog zu $\alpha-P_4S_3I_2$ und $\alpha-P_4Se_3I_2$, zu einer Reihe von Derivaten P_3Se_4R führen [Bla94a]. Die Darstellung von P_3Se_4Br , P_3Se_4Cl , P_3Se_4CN , P_3Se_4F und P_3Se_4NHR gelingt auf dem gleichen Weg wie für $\alpha-P_4S_3I_2$ bzw. $\alpha-P_4Se_3I_2$. Die Umsetzung von P_3Se_4I mit sekundären Aminen sollte daher zu den erwarteten Produkten $P_3Se_4NR^1R^2$ führen. Da die Reaktion mit sekundären Aminen, aufgrund der Bildung von Dithiocarbaminsäuren, nicht in CS_2 durchgeführt werden kann, wird als Lösemittel Toluol verwendet. Die Löslichkeit von P_3Se_4I in Toluol ist allerdings so gering, daß es zu einem Überschuß von Amin in der Lösung kommt. Als Folge davon wird ein Teil von P_3Se_4I zersetzt. Aus den Fragmenten und unzersetzten P_3Se_4I bzw. $\alpha-P_4Se_3I_2$, das sich in der Reaktionslösung durch Disproportionierung von P_3Se_4I bildet, entstehen Verbindungen des Typs $P_3Se_4SeP(Se)(NR^1R^2)_2$ bzw. $\alpha-P_4Se_3(SeP(Se)(NR^1R^2)_2)_2$.

6.1. Experimentelles

0,5 g (0,93 mmol) P_3Se_4I werden in 10 – 20 mL Toluol suspendiert. Um eine günstige Verteilung der Teilchengröße zu erreichen, wird die Suspension 30 Minuten bei $50^\circ C$ gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die äquimolare Menge des sekundärenamins wird in 10 mL Toluol gelöst und in einen Tropftrichter gegeben. Für die Umsetzung mit Dimethylamin wird Me_2NH in einen Rundkolben, der mittels einer Trockeneis/Aceton-Mischung auf $-78^\circ C$ gekühlt wird, kondensiert und in 20 mL Toluol gelöst. Von dieser ca. 0,3 molaren Lösung wurden 6 mL in einen Tropftrichter gegeben. Die Amin-Lösung wird innerhalb einer Stunde unter Rühren zur P_3Se_4I -Suspension zugetropft und weitere 1 bis 2 Tage unter Lichtausschluß gerührt. Von dieser Lösung wird eine Probe entnommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

Die Toluol-Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 10 mL CS_2 suspendiert und NMR-spektroskopisch vermessen.

6.2. NMR-spektroskopische Untersuchung

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker WM-300-WB mit Aspect 3000 und Array-Prozessor. Die Meßfrequenzen für die Kerne Phosphor und Selen waren: 121,497 MHz für ^{31}P bezogen auf 85% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und 57,315 MHz für ^{77}Se bezogen auf eine gesättigte $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung. Die Messungen wurden in 10 mm-Proberöhrchen, in die zur Frequenzstabilisierung je eine abgeschmolzene Glaskapillare mit Deuteroacetone inseriert war, gemessen. Die entkoppelten Spektren wurden mit der Invers-Gated-Technik gemessen, um Intensitätsverfälschungen durch den NOE-Effekt zu vermeiden.

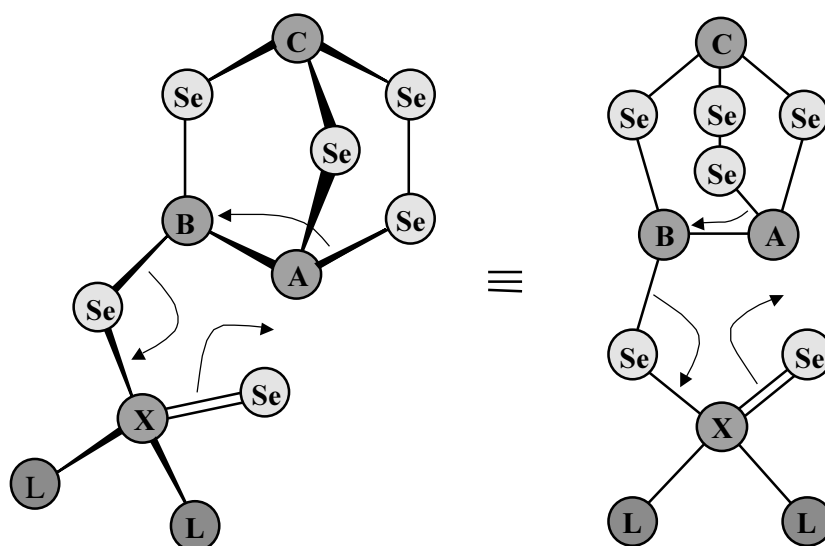


Abbildung. 6 Intramolekulare Umwandlung der beiden Enantiomere bei Verbindungen des Typs $\text{P}_3\text{Se}_4(\text{SeP}(\text{Se})\text{L}_2)$ mit $\text{L} = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2$ und NMePh

Da es sich bei Verbindungen des Typs $\text{P}_3\text{Se}_4(\text{SeP}(\text{Se})(\text{NR}_2)_2)$ um bei Raumtemperatur fluktuierende Systeme handelt (siehe Abb. 6), wurden die NMR-Spektren bei 240 K gemessen. Bei dieser Temperatur beträgt die Fluktuationsrate nur noch etwa 5 s^{-1} . Um eine Aussage über die intramolekulare Umwandlung der beiden Enantiomere machen zu können, wurden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

6.2.1. $P_3Se_4I + HNMe_2$

Toluol-Lösung

Die Messung der Toluol-Lösung ergab:

- kein P_3Se_4I , kein P_2Se_5 , wenig P_4Se_3
- großes Singulett bei 34 ppm mit ^{77}Se -Satelliten (8% des Hauptsignals, $J_{PSe} = 861$ Hz)
- $[AMX]_2$ - bzw. AA'MM'XX'-Spinsystem (α - $P_4Se_3(SeP(Se)(NMe_2)_2)_2$)
- Drei Singuletts, 4 Dubletts, ein Triplet und ein Dublett von Dublett, die nicht zugewiesen werden konnten

CS₂-Lösung

Die Messung der CS₂-Lösung ergab:

- P_3Se_4I , P_2Se_5
- großes Singulett bei 34 ppm mit ^{77}Se -Satelliten (8% des Hauptsignals, $J_{PSe} = 863$ Hz)
- AFMX-Spinsystem ($P_3Se_4(SeP(Se)(NMe_2)_2)$)
- zwei Singuletts, ein Dublett und ein Triplet, die nicht zugewiesen werden konnten

6.2.2. $P_3Se_4I + HNEt_2$

Toluol-Lösung

Die Messung der Toluol-Lösung ergab:

- kein P_3Se_4I , kein P_2Se_5 , sehr wenig P_4Se_3
- $[AMX]_2$ - bzw. AA'MM'XX'-Spinsystem (α - $P_4Se_3(SeP(Se)(NEt_2)_2)_2$)
- 4 Singuletts, 6 Dubletts, ein Triplet und ein Quadruplett, die nicht zugewiesen werden konnten

CS₂-Lösung

Die Messung der CS₂-Lösung ergab:

- wenig P_3Se_4I , P_2Se_5 , sehr wenig P_4Se_3
- großes Singulett bei 17 ppm mit ^{77}Se -Satelliten (8% des Hauptsignals, $J_{PSe} = 852$ Hz)
- AFMX-Spinsystem ($P_3Se_4(SeP(Se)(NEt_2)_2)$)

- wenig [AMX]₂- bzw. AA'MM'XX'-Spinsystem (α -P₄Se₃(SeP(Se)(NEt₂)₂)₂)
- ein Singulett, ein Dublett und ein Triplett, die nicht zugewiesen werden konnten

6.2.3. P₃Se₄I + HNMePh

CS₂-Lösung

Die Messung der CS₂-Lösung ergab:

- kein P₃Se₄I, kein P₂Se₅, sehr wenig P₄Se₃
- großes Singulett bei 69 ppm mit ⁷⁷Se-Satelliten (8% des Hauptsignals, J_{PSe} = 846 Hz)
- AFMX-Spinsystem (P₃Se₄(SeP(Se)(NMePh)₂)₂)
- P₃Se₄NMePh
- ein Singulett, das nicht zugewiesen werden konnte

6.3. Die ³¹P-NMR-Parameter

6.3.1. Zuordnung der NMR-Signale

Die zu den intensiven Singulett mit ⁷⁷Se-Satelliten gehörigen Verbindungen konnten nicht einwandfrei identifiziert werden. Aufgrund der großen J_{PSe}-Kopplung von 846-863 Hz und der Intensität der ⁷⁷Se-Satelliten, die eindeutig ein P:Se-Verhältnis von 1:1 belegen, ist sicher, daß alle ein P=Se-Strukturfragment enthalten. Aufgrund der chemischen Verschiebung und der Kopplung kann es sich dabei weder um SeP(NR₂)₃ [McF72, Kro79a, Kro79b] noch um SePI₃ [Bau73] handeln. Vermutlich handelt es sich bei diesen Verbindungen um SeP(NR₂)_xI_{3-x} mit x = 1 oder 2.

Moleküle mit P₃Se₄-Gerüst

Die Verbindungen P₃Se₄(SeP(Se)(NR¹R²)₂) zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum für das Isotomere ohne ⁷⁷Se ein AFMX-Spinsystem, mit einer großen, negativen ¹J-Kopplung, zwei großen, positiven ²J-Kopplungen und einer kleineren ²J-Kopplung besteht. Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den einzelnen Phosphoratomen lassen sich folgende Tatsachen nutzen:

- Die große ¹J-Kopplung zwischen den Phosphoratomen A und B
- Die großen ²J-Kopplungen zwischen Phosphor A und C sowie B und X

- Die kleinere 2J -Kopplung zwischen Phosphor B und C

Dadurch lassen sich alle chemischen Verschiebungen eindeutig zu den entsprechenden Phosphorkernen zuordnen.

Moleküle mit α - P_4Se_3 -Gerüst

Die Verbindungen α - $P_4Se_3(SeP(Se)(NR^1R^2)_2)_2$ zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum für das Isotopomere ohne ^{77}Se die signale eines $[AMX]_2$ -Spinsystems mit folgenden Charakteristika:

- Eine große negative 1J -Kopplung zwischen den Phosphorkernen A und B
- Zwei größere, positive 2J -Kopplungen zwischen P_A und $P_{A'}$ sowie P_B und P_X
- Eine kleinere, positive 2J -Kopplung zwischen P_B und $P_{A'}$
- Eine kleine 3J -Kopplung zwischen P_B und $P_{B'}$, die sowohl positiv als auch negativ sein kann

Aufgrund der zusätzlichen Kopplung zwischen P_B und P_X , im Vergleich zu α - $P_4E_3L_2$ mit NMR-inaktivem Rest, lassen sich alle Phosphoratome eindeutig den chemischen Verschiebungen zuordnen.

6.3.2. Die ^{31}P -NMR-Daten

	$\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeP}(\text{Se})\text{L}_2)_2$		$\text{P}_3\text{Se}_4(\text{SeP}(\text{Se})\text{L}_2)$		
L	NMe ₂	NEt ₂	NMe ₂	NEt ₂	NMePh
Lösemittel	Toluol	Toluol	CS ₂	CS ₂	CS ₂
T [K]	240	240	240	240	240
Die chemischen Verschiebungen					
δ_{A}	99,0	97,2	79,6	77,2	82,0
δ_{B}	124,7	125,0	119,3	119,8	116,2
δ_{C}			124,3	123,5	125,3
δ_{X}	83,0	71,7	83,5	71,9	67,6
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]					
J_{AB}	-269,9 (1)	-273,7 (1)	-268,4 (1)	-270,21 (06)	-273,94 (04)
$J_{\text{AA}'/\text{AC}}$	74,1 (2)	73,6 (2)	117,5 (1)	116,70 (06)	117,83 (04)
$J_{\text{AB}'/\text{BC}}$	23,9 (1)	24,6 (1)	36,6 (2)	36,63 (06)	35,65 (04)
J_{AX}	16,2 (1)	18,8 (1)	20,0 (1)	23,29 (06)	16,74 (04)
$J_{\text{AX}'/\text{CX}}$	-0,6 (1)	-0,3 (1)	-0,2 (1)	-0,23 (06)	-0,02 (04)
$J_{\text{BB}'}$	0,2 (2)	-0,4 (2)			
J_{BX}	61,2 (2)	71,1 (1)	64,1 (1)	71,27 (06)	63,25 (04)
$J_{\text{BX}'}$	0,7 (1)	0,2 (1)			
$J_{\text{XX}'}$	0,0 (2)	0,0 (2)			
Die Phosphor-Selen-Kopplungen [Hz]					
$J_{\text{P}(\text{X})\text{Se}(\text{X})}$	-361,4	-339,1		-342,2	-374,6
$J_{\text{P}(\text{X})\text{Se}(\text{Y})}$	-829,3	-821,9		-817,1	-834,1
rms [Hz]	0,699	0,564	0,185	0,096	0,073

Tabelle 12: ^{31}P -NMR-Parameter von $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeP}(\text{Se})\text{L}_2)_2$ und $\text{P}_3\text{Se}_4(\text{SeP}(\text{Se})\text{L}_2)$

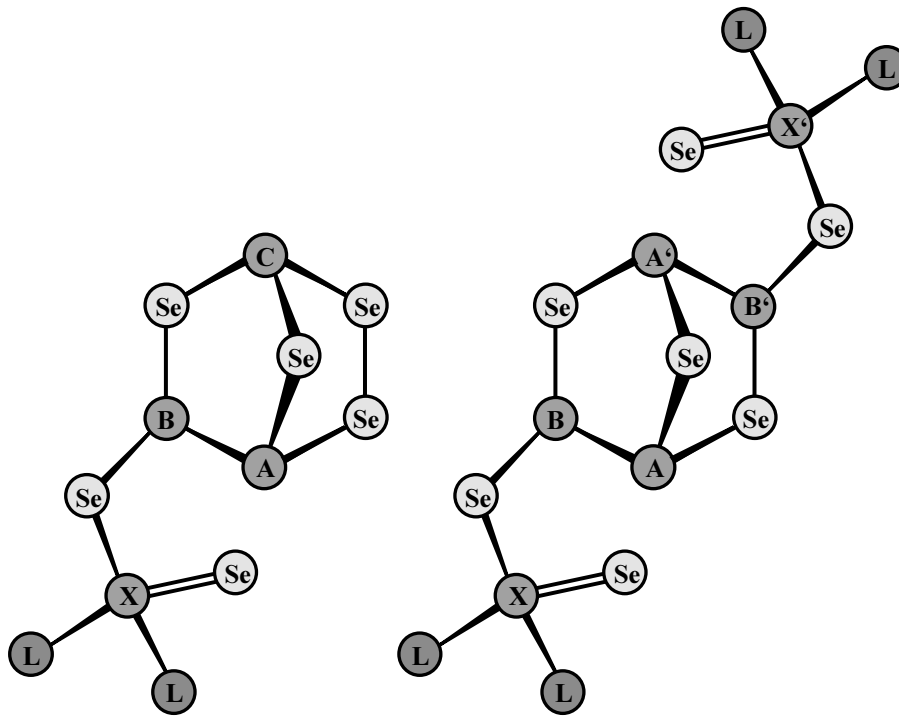


Abbildung 7: Strukturformeln von $P_3Se_4(SeP(Se)L_2)$ und $\alpha-P_4Se_3(SeP(Se)L_2)_2$

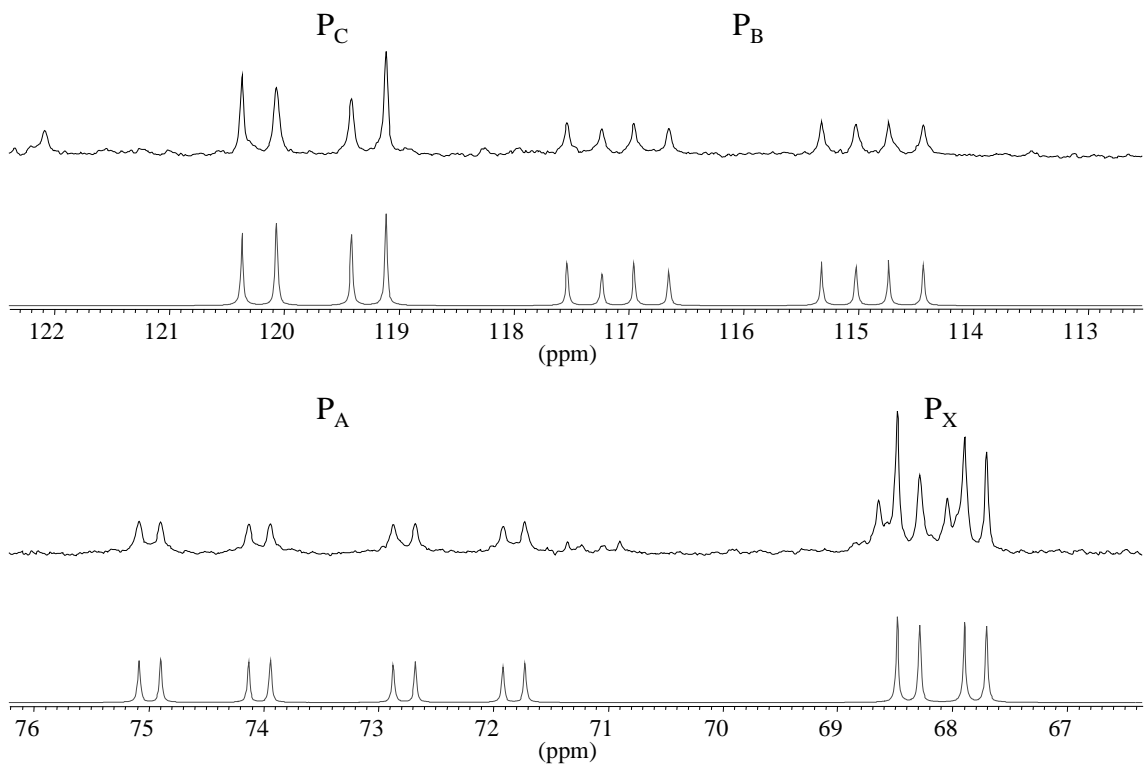


Abbildung 8: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) Spektrum von $P_3Se_4(SeP(Se)(NEt_2)_2)$ bei 240 K

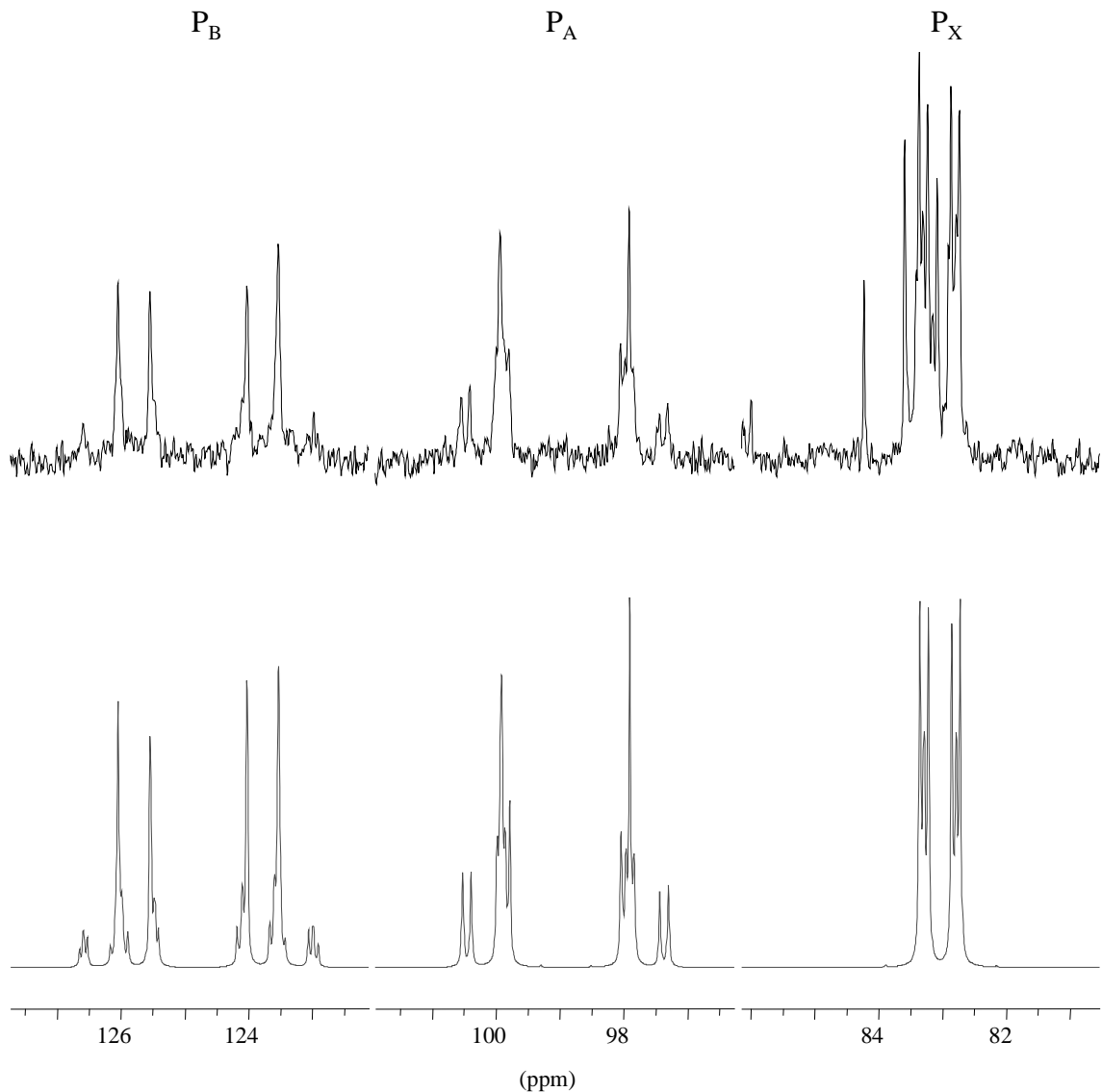


Abbildung. 9: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) Spektrum von $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeP}(\text{Se})(\text{NMe}_2)_2)_2$ bei 240 K

6.4. Linienformanalyse

Die NMR-Spektroskopie liefert außer den statischen Parametern der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten, die einen Einblick in die chemische Struktur erlauben, auch dynamische Daten über das Relaxationsverhalten und Austauschprozesse [Gie97]. Dies ist möglich, weil in der NMR-Spektroskopie kohärente elektromagnetische Strahlung benutzt wird, die eine Phasen-Beziehung zwischen quantenmechanischen Zuständen der Mikrosysteme induziert. Dadurch entsteht makroskopisch beobachtbare Strahlung. Die zufällige Bewegung der Moleküle in Flüssigkeiten und Gasen führt zur Wiederherstellung der statistischen Phasenverteilung. Die spektroskopischen Methoden, die sich mit diesem Phänomen beschäftigen, werden als dynamische Spektroskopie bezeichnet.

Die Bezeichnung „dynamic NMR“ bzw. „DNMR“, die 1968 von *Binsch* [Bin68] für die Untersuchung von Austauschprozessen eingeführt wurde, ist heutzutage etabliert.

Es gibt zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden, um Austauschprozesse zu untersuchen:

1. Mittels Polarisationstransfer wird der Effekt der Bewegung auf die Intensitäten der Übergänge beobachtet, welche verschiedenen chemischen Positionen, die sich gegenseitig austauschen, entsprechen. Die zweidimensionale Variante dieser Methode ist identisch mit der NOESY-Pulsfolge, wird aber oft als EXSY-Experiment bezeichnet, wenn sie zur Aufklärung von Austauschphänomenen benutzt wird.
2. Die Ausnutzung des Effektes, daß die Linienform in einem eindimensionalen Spektrum vom chemischen Austausch beeinflusst wird. Die Methode wird als „Linienformanalyse“ oder „line shape analysis“ bezeichnet [Bin80].

6.4.1. Ergebnisse der kinetischen Untersuchung

Für eine vollständige Linienformanalyse war das Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen nicht gut genug und es hätten deutlich mehr Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht werden müssen [Bin80, Gie97]. Dies war wegen der langen Meßzeiten jedoch nicht möglich. Daher wird auf die Angabe der Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie verzichtet, da die Verlässlichkeit dieser berechneten Werte nicht ausreichend gesichert wäre.

Temperatur [K]	Fluktuationsrate k [s^{-1}]		
	$P_3Se_4(SeP(Se)(NMe_2)_2)$	$P_3Se_4(SeP(Se)(NEt_2)_2)$	$P_3Se_4(SeP(Se)(NMePh)_2)$
240	4,7	3,5	2,0
260	30	30	—
280	260	300	—
294	950	1050	450
310	2500	—	—

Tabelle 13: Fluktuationsraten von $P_3Se_4(SeP(Se)(NR_2)_2)$ mit $R = Me, Et$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die Aufnahme der Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen und die Bestimmung der Fluktuationsraten für die entsprechenden Temperaturen (siehe Tab. 13) macht die Anwendung

der Eyring-Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger möglich.

$$\ln(k/T) = 23,76 - (\Delta H^\ddagger/R) \cdot 1/T + (\Delta S^\ddagger/R) \quad (14)$$

R = allgemeine Gaskonstante

In einer graphischen Darstellung wird $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Korrelationskoeffizienten R^2 von 0,998 bzw. 0,996 sind recht gut. Da es sich allerdings nur um vier bzw. fünf Meßpunkte handelt, darf dieses Ergebnis nicht überbewertet werden.

Aus der Steigung der Regressionsgeraden läßt sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger ableiten. Die Aktivierungsentropie leitet sich vom Achsenabschnitt ab. Die Zuverlässigkeit der erhaltenen Werte ist nicht so gut wie die Einfachheit der Methode suggeriert. Sogar im Falle von exakten Temperaturgleichgewichten und Messungen, guten Übereinstimmungen von simulierten und experimentellen Spektren und einer guten linearen Korrelation von $\ln k_R/T$ gegen $1/T$ nach der Eyring-Gleichung ist der Wert der Aktivierungsentropie Gegenstand von signifikanten Fehlern. Das rührt von der Tatsache, daß ΔS^\ddagger anfälliger für Fehler ist als k oder ΔH^\ddagger . Die Hauptfehlerquelle ist die intrinsische Linienbreite, die bei der Messung auch ohne Austausch existiert. Dieser Parameter wird für die Simulation von temperaturabhängigen NMR-Spektren benötigt, weil die Linienverbreiterung durch den Austausch zu der schon vorhandenen hinzukommt. Die Linienbreite ohne Austausch kann nicht aus den experimentellen Spektren erhalten werden, da die niedrigen Temperaturen, bei denen der Austausch ausgeschlossen werden kann, aus technischen Gründen nicht erreicht werden können. Um dieses Problem zu umgehen, wird die Linienbreite ohne Austausch von einer Resonanz, die nicht von Austauschprozessen beeinflusst wird, aber im selben Spektrum vorhanden ist, ermittelt. In diesem Falle wird vorausgesetzt, daß die Linienbreite von allen Signalen des Spektrums eine ähnliche Temperaturabhängigkeit in Abwesenheit von chemischem Austausch zeigen, was nicht immer zutreffend ist.

7. Analyse der ^{31}P -NMR-Parameter von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$, $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$ und $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$

Durch eine Analyse der ^{31}P -NMR-Daten von sieben symmetrischen Verbindungen des Typs $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$ ermittelte *Tattershall* [Tat87] Substituentenkonstanten und berechnete daraus ^{31}P -NMR-Parameter. In späteren Arbeiten konnten *Tattershall* und *Kendall* [Tat94] durch eine weitere Substituentenkonstante diese Korrelation auf 17 $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$ -Verbindungen erweitern. *Blachnik* et.al. [Bla94a], *Hepp* [Hep98] und *Kendall* [Ken93] wiesen auf den Zusammenhang zwischen ^{31}P -NMR-Parameter und Elektronegativität der Halogenliganden in symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen mit P_3Se_4 -, $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ -, $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3$ - und P_5S_2 -Gerüst hin.

Zur weiteren Aufklärung des Einflusses der Liganden werden die ^{31}P -NMR-Parameter δ_{A} , δ_{B} , $^1J_{\text{AB}}$, $^2J_{\text{AA}}/{}^2J_{\text{AC}}$, $^2J_{\text{AB}}/{}^2J_{\text{BC}}$ und $^3J_{\text{BB}}$ von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$, $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$ und $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$ (L = F, Cl, Br, I, NHR¹, NPhR², THC, SMe, SEt, SPh, SeMe, SePh, PSe₂(NMe₂)₂ und PSe₂(NEt₂)₂) verwendet. Der Rest R¹ entspricht ^tBu, Ad, Ph, Flu, TPMP und R² entspricht Me, Et, ⁱPr. Die Abkürzungen der Reste R¹ und R² sind: Me = Methyl, Et = Ethyl, ⁱPr = iso-Propyl, ^tBu = tertiär-Butyl, Ad = 1-Adamantyl, Ph = Phenyl, Flu = 2-Fluorenyl, TPMP = 4-Triphenylmethylphenyl, THC = 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin.

7.1. Ergebnisse und Diskussion

Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne in Phosphor(III)-Verbindungen hängen im wesentlichen von drei Faktoren ab [Let97]:

- Der Differenz der Elektronegativität der Kerne der P-X-Bindung $\Delta\chi_{\text{x}}$,
- der Änderung der π -Elektronen-Überlappung Δn_{π} und
- der Änderung des Bindungswinkels $\Delta\Theta$

$$\Delta\delta = C \Delta\chi_{\text{x}} + k \Delta n_{\pi} + A \Delta\Theta. \quad (15)$$

In den Fällen, in denen nur ein Parameter geändert wird, ergeben sich für die Interpretation und Vorhersage von ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen innerhalb einer Verbindungs-klasse nützliche Korrelationen, wie der lineare Zusammenhang zwischen der Elektronegativität von Halogenliganden X (X= Cl, Br, I) und der chemischen Verschiebung der ligandentragenden Phosphoratome [Bla94a]. Fehlen Elektronegativitäten, wie bei den Aminoliganden, kann versucht werden, durch Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von einer Reihe von

Aminoderivaten unterschiedlicher Phosphorchalkogenide, Aussagen über die Einflüsse der Substituenten zu erhalten. Für diesen Vergleich wurden die ^{31}P -NMR-Parameter δ_{A} , δ_{B} , $^1J_{\text{AB}}$, $^2J_{\text{AA'}/^2J_{\text{AC}}}$, $^2J_{\text{AB'}/^2J_{\text{BC}}}$ und $^3J_{\text{BB'}}$ verwendet, wobei die Werte von $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$ als Ordinate jeweils gegen die entsprechenden Daten von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$ und $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$ aufgetragen wurden. ^{31}P -NMR-Daten von Verbindungen, die nicht in den Kapiteln 3, 4, 5 und 6 dieser Arbeit aufgeführt sind, wurden der Literatur entnommen [Tat87, Bla91, Tat91, Bla94a, Bla95a, Bla96a, Tat97, Hep98]. Die folgenden statistischen Auswertungen sollen zeigen, wie unterschiedliche Substituenten die ^{31}P -NMR-Parameter der drei Gerüststrukturen beeinflussen. Eine gute Korrelation bedeutet, daß die Liganden in gleicher Art und Weise die elektronische Umgebung der Phosphorkerne bestimmen.

Die Steigung der Regressionsgeraden gibt an, wie stark der jeweilige NMR-Parameter von $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$ bzw. $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$ relativ zu $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$ von den Liganden L beeinflusst wird. Ist die Steigung kleiner, gleich oder größer eins, so ist auch der mittlere Einfluß der Liganden auf einen Käfig kleiner, gleich oder größer als in $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$. Die Steigung ist somit ein Maß für die Empfindlichkeit des jeweiligen NMR-Parameters gegenüber einer Substitution im Vergleich zum $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3$ -Gerüst.

	Steigung der Regressionsgeraden (Standardabweichung R^2)	
	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$	$\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$
δ_{A}	1,40 (0,970)	0,72 (0,720)
δ_{B}	0,91 (0,965)	0,63 (0,973)
$^1J_{\text{AB}}$	0,99 (0,992)	0,90 (0,947)
$^2J_{\text{AA'}/\text{AC}}$	0,93 (0,967)	0,65 (0,787)
$^2J_{\text{AB'}/\text{BC}}$	0,96 (0,920)	-0,58 (0,391)
$^3J_{\text{BB'}}$	1,11 (0,798)	—

Tabelle 14: Die Steigungen der Regressionsgeraden

7.1.1. Die chemischen Verschiebungen

Das Phosphoratom B ist der ligandenträgende Kern und wird deshalb am stärksten vom Substituenten beeinflusst. Die Korrelationen der chemischen Verschiebungen von Phosphor B zeigen, daß der Einfluß des Liganden bei allen drei Strukturtypen praktisch gleich ist ($R^2=0,965$ bzw. $0,973$) (Abb. 9). Bemerkenswert ist dabei, daß die Regression sehr gut ist, obwohl die Substituenten unterschiedliche sterische und elektronische Eigenschaften haben. Wäre der sterische Einfluß groß, sollten die Auswirkungen auf die Phosphorchalkogen-Gerüste unterschiedlich sein und sich Abweichungen ergeben, was nicht zutrifft. Die Empfindlichkeit gegenüber einer Substitution ist sowohl bei $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$ mit $0,91$, als auch bei $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$ mit $0,63$ kleiner als in $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$.

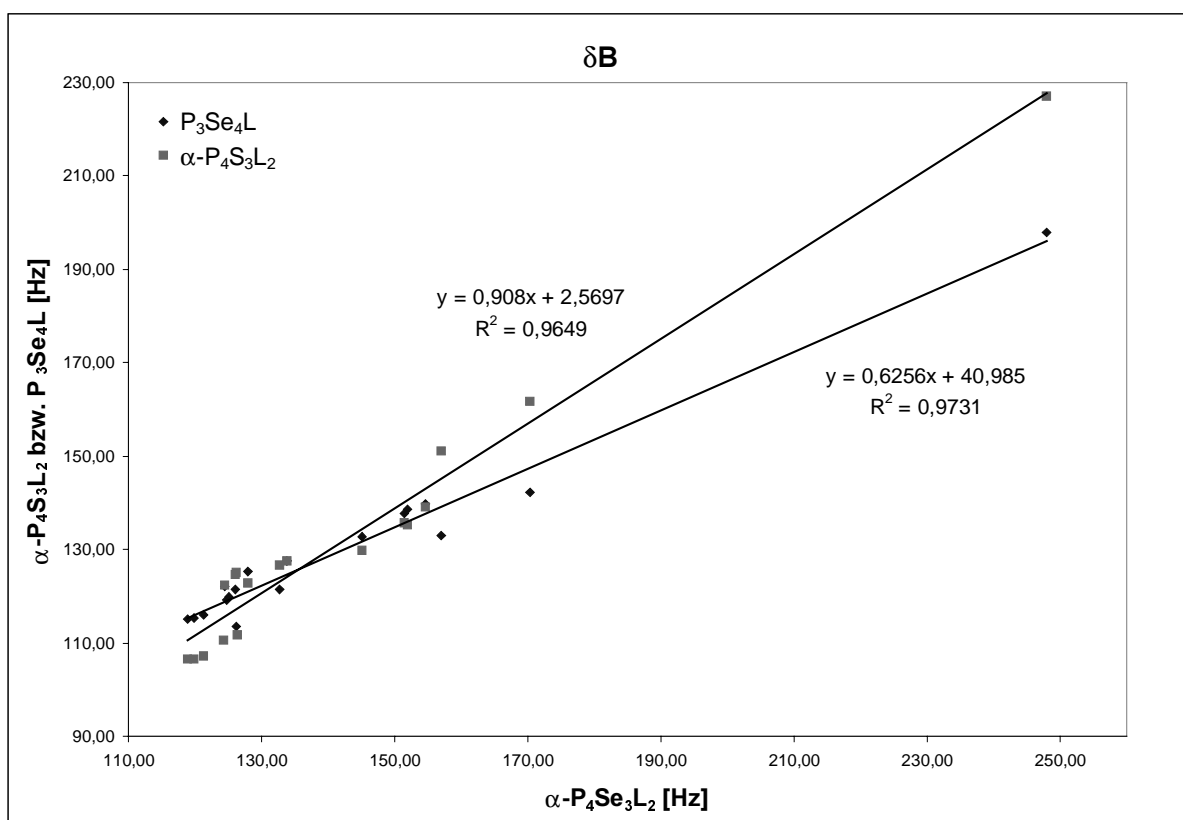


Abbildung 10: Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms B

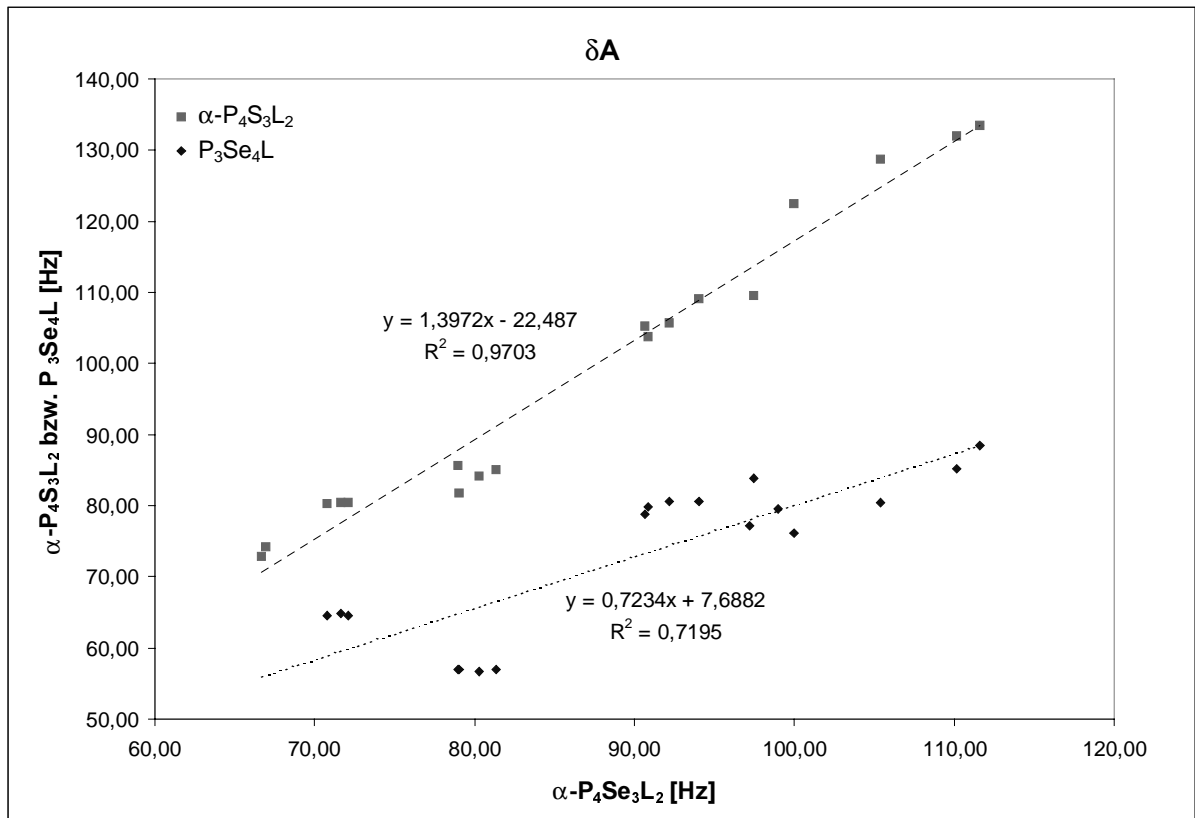


Abbildung 11: Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms A

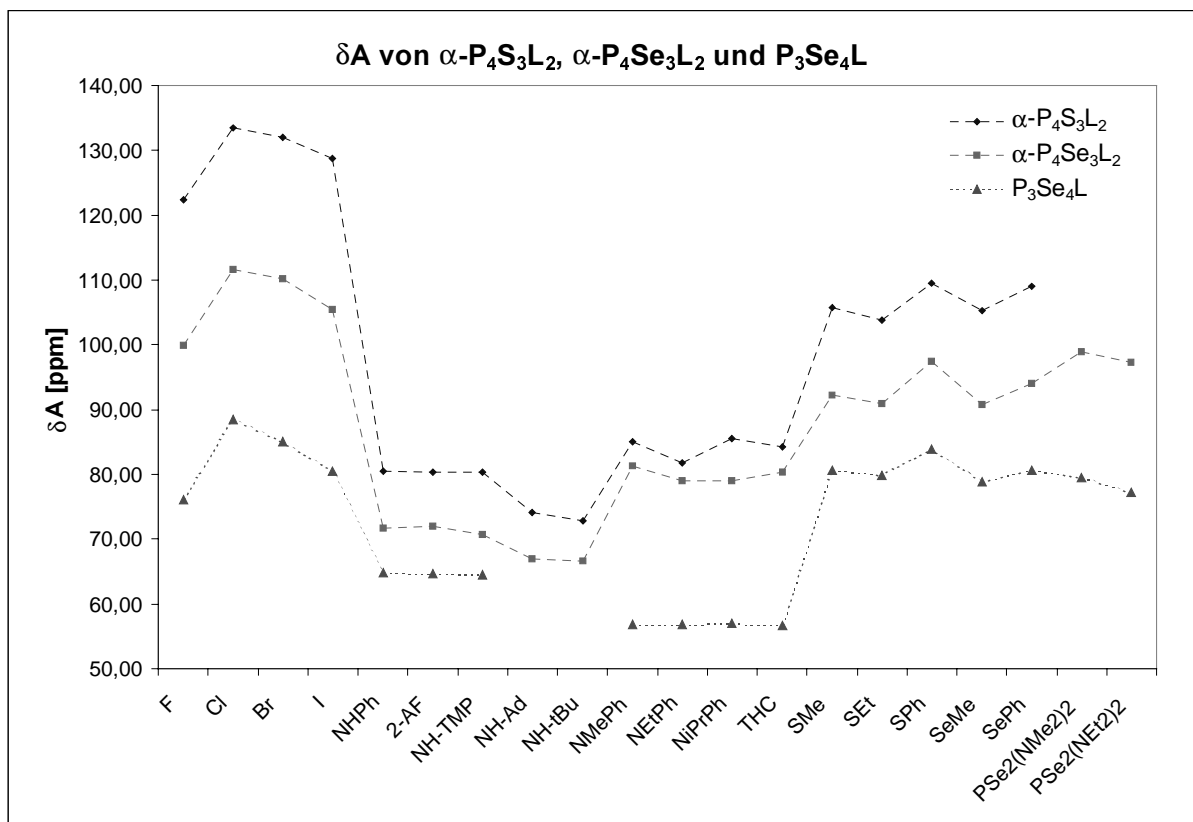


Abbildung 12: Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms A

Das Phosphoratom A ist der direkte Nachbar von P_B. Die Regression für die chemische Verschiebung von Phosphor A ist für α -P₄S₃L₂ mit R²=0,970 sehr gut, für P₃Se₄L schlechter (R²=0,720) (Abb. 10). Die Diskrepanz im Falle von P₃Se₄L wird vom unterschiedlichen Einfluß der Liganden NHR¹ und NPhR² verursacht. Abbildung 11 zeigt, daß die Differenzen der chemischen Verschiebungen δ_A von α -P₄S₃L₂ und α -P₄Se₃L₂, sowie α -P₄Se₃L₂ und P₃Se₄L mit Ausnahme der sekundären Amine überall ungefähr gleich sind. Der Kern P_A in α -P₄S₃L₂ und α -P₄Se₃L₂ wird durch NPhR² stärker entschirmt als durch NHR¹. Der entschirmende Einfluß ist jedoch im α -P₄Se₃L₂ deutlich größer. Im Gegensatz dazu wird Phosphoratom A in P₃Se₄L durch NPhR² im Vergleich zu NHR¹ stärker abgeschirmt. Dieser Effekt kann sowohl sterische als auch elektronische Ursachen haben. Vermutlich spielt dabei die Veränderung der Bindungswinkel am Stickstoffatom eine entscheidende Rolle. Die relative Empfindlichkeit gegenüber Substitution, die sich aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt, ist für α -P₄S₃L₂ 1,40 und für P₃Se₄L 0,72. Die deutlich größere Abhängigkeit vom Substituenten bei α -P₄S₃L₂ gegenüber α -P₄Se₃L₂ ist auf stärkere sterische Wechselwirkungen aufgrund der kürzeren Bindungslängen zwischen Phosphor und Schwefel im Vergleich zu Phosphor und Selen zurückzuführen.

7.1.2. Die Kopplungskonstanten

Die Regression für ¹J_{AB} ist für α -P₄S₃L₂ und P₃Se₄L sehr gut (R²=0,992 bzw. 0,947) (Abb. 12). Die ¹J-Kopplungen der drei Käfigmolekültypen mit jeweils gleichem Substituenten unterscheiden sich nur wenig (größter Unterschied 14,7 Hz (≈5%), mittlerer Unterschied 4,6 Hz). Die Steigungen der Regressionsgeraden sind sowohl für α -P₄S₃L₂ mit 0,99 als auch für P₃Se₄L mit 0,90 die am nächsten an eins liegenden aller hier untersuchten NMR-Parameter. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß in allen drei Käfigfamilien nahezu gleiche Bindungsverhältnisse zwischen den Phosphoratomen A und B herrschen. Unterschiede in den anderen NMR-Parametern der drei Verbindungsklassen sollten daher hauptsächlich durch unterschiedliche Chalkogen-Umgebungen der P_A-P_B-Gruppen verursacht werden.

Die statistische Analyse der ²J_{AA'}- bzw. ²J_{AC}-Kopplungen ergab für α -P₄S₃L₂ einen sehr guten R²-Wert von 0,967 und für P₃Se₄L einen Wert von 0,787 (Abb. 13). Der Substituenteneinfluß ist für alle drei Käfigmolekülfamilien groß. Es liegt keine unsymmetrische Verzerrung des Gerüsts vor, da sonst eine schlechtere Regression zu erwarten wäre.

Die lineare Korrelation der ²J_{AB}- bzw. ²J_{BC}-Kopplungen von α -P₄Se₃L₂ und α -P₄S₃L₂ ist gut (R²=0,920), für P₃Se₄L ist der Korrelationskoeffizient allerdings schlecht (R²=0,391)

(Abb. 14). Entfernt man den Wert für P_3Se_4F , so steigt der R^2 -Wert auf einen akzeptablen Wert von 0,739. Die Steigung der Regressionsgeraden ist für $\alpha-P_4S_3L_2$ 0,96 und damit entspricht die Empfindlichkeit gegenüber einer Substitution ungefähr der von $\alpha-P_4Se_3L_2$. Die Steigung für P_3Se_4L ist allerdings $-0,58$. P_3Se_4L verhält sich somit entgegengesetzt zu den Molekülen mit $\alpha-P_4E_3$ -Struktur. Die Substituenten müssen sich also auf die ${}^2J_{BC}$ - und ${}^2J_{AB}$ -Kopplung unterschiedlich auswirken. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Winkel im $P_A-P_B-Se-P_C-Se-Se$ -Sechsring in P_3Se_4L von denen im $P_A-P_B-E-P_A-P_B-E$ -Sechsring in $\alpha-P_4E_3L_2$ stärker abweichen.

Die Regression der ${}^3J_{BB}$ -Kopplung von $\alpha-P_4Se_3L_2$ mit der von $\alpha-P_4S_3L_2$ ergibt nur einen R^2 -Wert von 0,798 (Abb. 16). Diese Kopplung ist sehr empfindlich gegenüber Verzerrungen des Molekülgerüsts. Unterschiedliche sterische und/oder elektronische Effekte machen sich deshalb besonders deutlich bemerkbar.

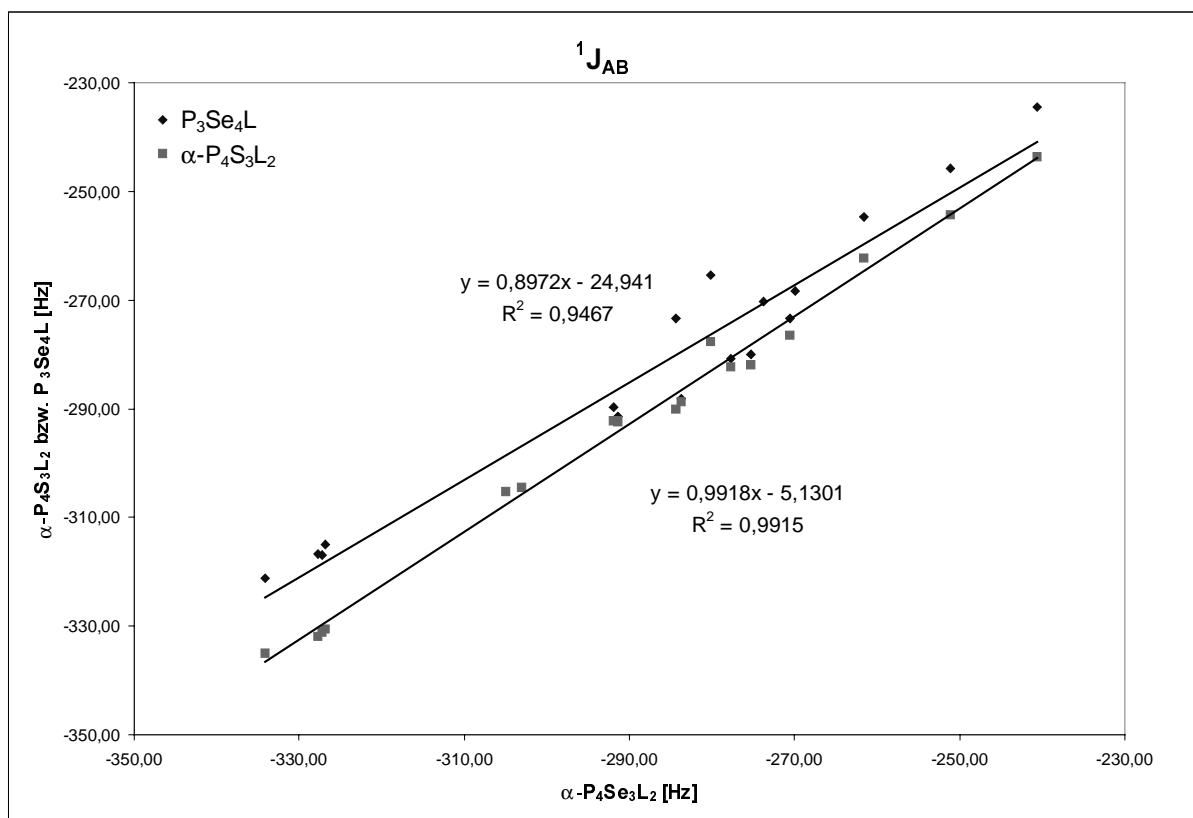


Abbildung 13: Die ${}^1J_{AB}$ -Kopplung

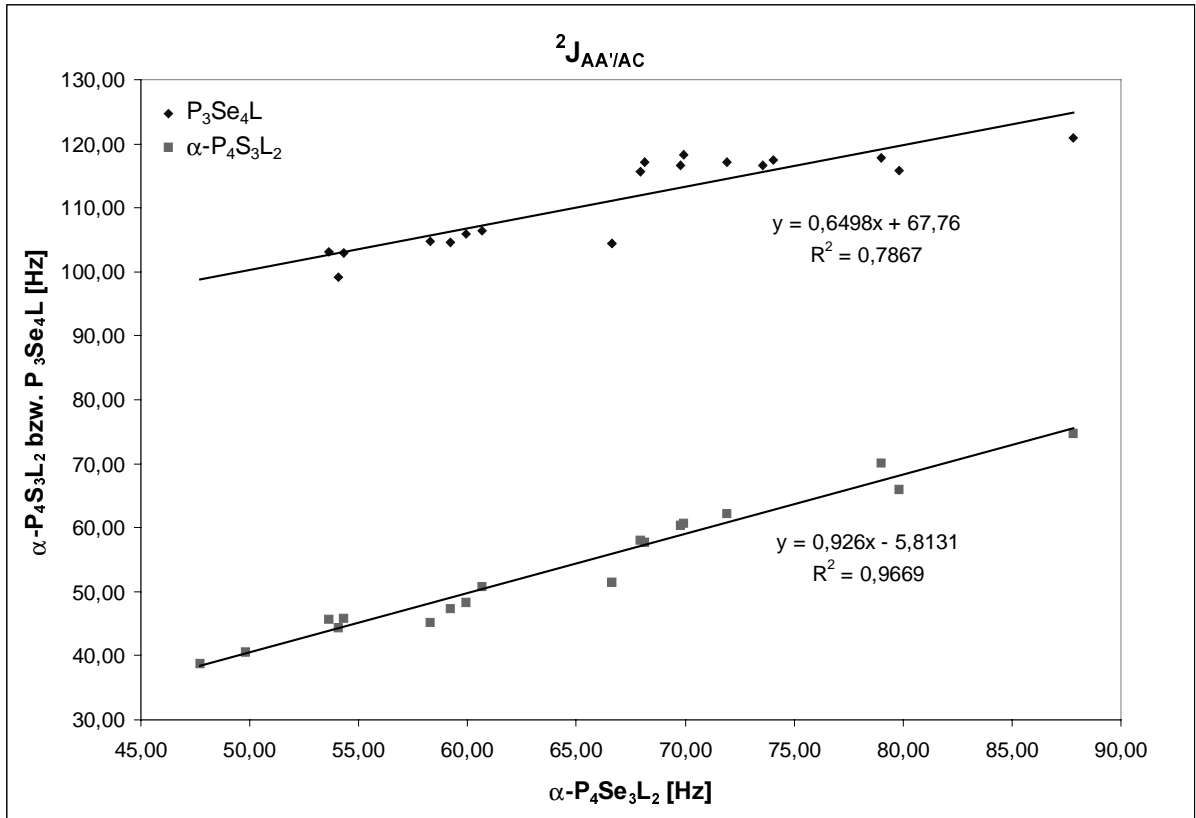


Abbildung 14: Die ${}^2J_{AA'/AC}$ -Kopplung

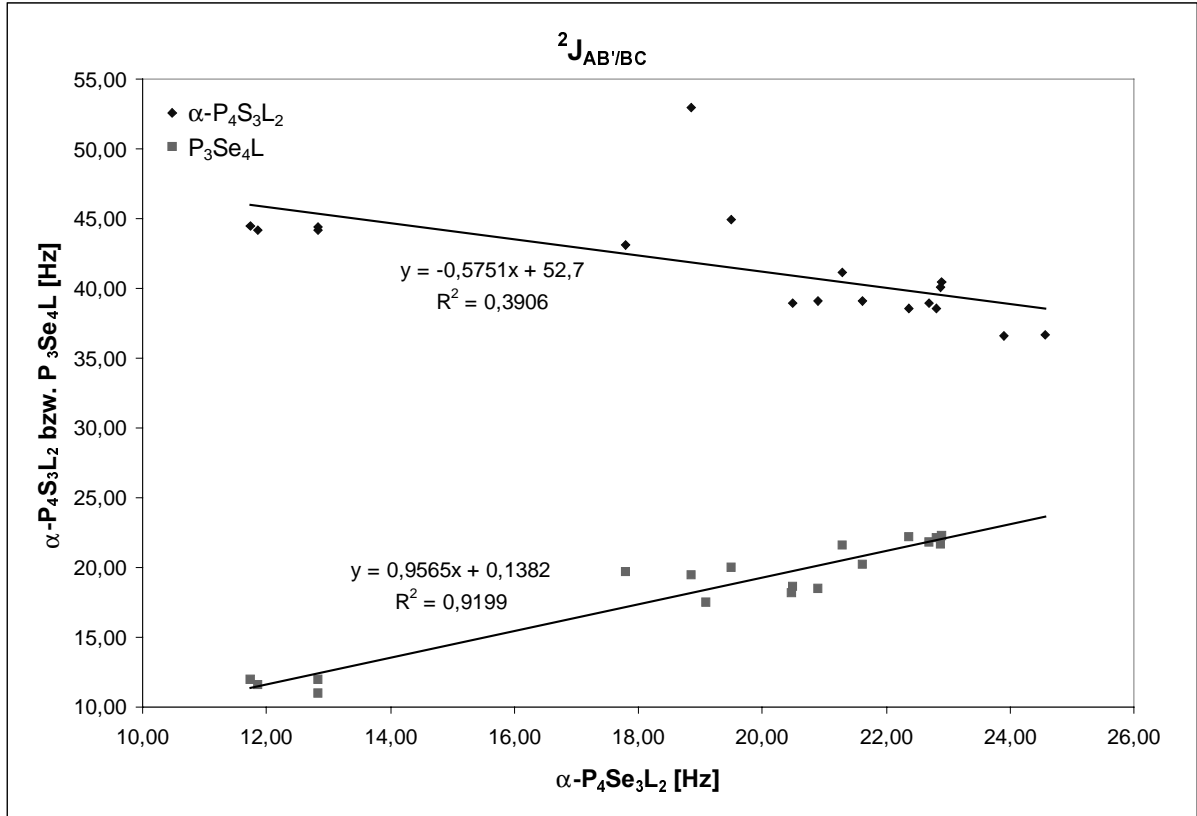


Abbildung 15: Die ${}^2J_{AB'/BC}$ -Kopplung

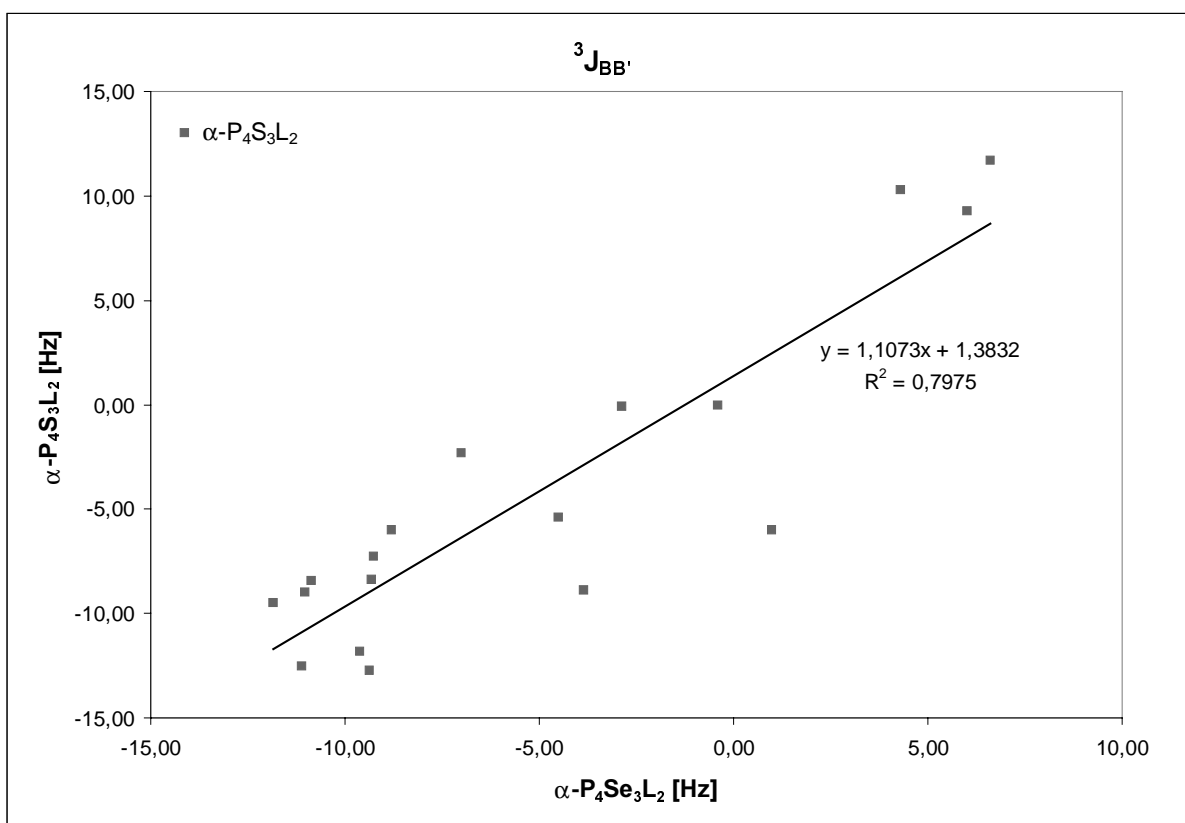


Abbildung 16: Die $^3J_{BB'}$ -Kopplung

7.1.3. Statistische Auswertung der NMR-Parameter mittels Substituentenkonstanten

Tattershall [Tat87] hat für $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$ die sechs NMR-Parameter miteinander korreliert und hierfür die Substituentenkonstanten organischer Reste F und R von *Swain* und *Lupton* [Swa68] verwendet. Diese Konstanten geben die elektronischen Einflüsse der Liganden wieder. Die Anwendung dieser Konstanten auf die NMR-Parameter der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen konnte nicht überzeugen. Die Konstante F, die den induktiven Effekt widerspiegelt, besitzt für Halogene einen annähernd gleichen Wert ($F = 0,45$ (F), $0,42$ (Cl), $0,45$ (Br), $0,42$ (I)), während die Konstante R, welche den Resonanz-Einfluß beschreibt, eine Abnahme der elektronenschiebenden Wirkung von Fluor zu Iod aufweist ($R = -0,39$ (F), $-0,19$ (Cl), $-0,22$ (Br), $-0,24$ (I)) [Han91]. Diese geringfügigen Unterschiede in der Konstante F und die Werte für die Konstante R sind mit den chemischen Verschiebungen des Phosphorkerns B, der einem starken Elektronegativitätseinfluß unterliegt, nicht vereinbar. Die Anwendung auf die chemische Verschiebung von Phosphorkern A führt jedoch zu einer guten Übereinstimmung (R^2 für die Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Werten ist $0,967$).

8. Zusammenfassung

Kapitel 5 beschäftigte sich mit der Darstellung von $P_4S_3L_2$, $P_4Se_3L_2$ und P_3Se_4L mit Mercapto- und Selenomercapto-Resten als Liganden. Die Umsetzung von α - $P_4Se_3I_2$ bzw. P_3Se_4I mit Trimethylsilylmercaptan führte zu α - P_4Se_3 - und P_3Se_4 -Verbindungen mit Methylmercapto- und Ethylmercapto-Liganden. Bei der photochemischen Reaktion von P_4S_3 und P_4Se_3 mit Diphenyldisulfid, Diphenyl- und Dimethydiselenid entstand β - $P_4E_3(ER)_2$ (E = S oder Se, ER = SPh, SePh oder SeMe). Unter Umwandlung von β - $P_4S_3(ER)_2$ in die thermodynamisch stabilere α -Form bildete sich α - $P_4S_3(ER)_2$. Aus β - $P_4Se_3(ER)_2$ entstand neben dem α -Isomer auch noch $P_3Se_4(ER)$.

Bei einer Variante der Reaktion von P_4Se_3 mit Diphenyldisulfid waren im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale zu beobachten, die mit großer Wahrscheinlichkeit dem bislang unkannten Phosphorselenid β - P_4Se_4 zugeschrieben werden konnten.

In den Kapiteln 3 und 6 wurden die Verbindungen α - $P_4Se_3I_2$ und P_3Se_4I mit primären und sekundären Aminen umgesetzt. Die Reaktionen in Schwefelkohlenstoff führten zu *exo,exo*-Isomeren von α - $P_4Se_3L_2$ und zu P_3Se_4L . Die Umsetzung mit Dimethyl- und Diethylamin wurde in Toluol durchgeführt, da diese Amine mit CS_2 Dithiocarbaminsäuren bilden. Durch einen Überschuß von Amin in der Lösung, hervorgerufen durch die geringe Löslichkeit von P_3Se_4I in Toluol, kommt es zur teilweisen Zersetzung und anschließenden Reaktion mit unzersetzten P_3Se_4I . Aufgrund der Disproportionierung von P_3Se_4I ist ebenfalls α - $P_4Se_3I_2$ in der Reaktionslösung vorhanden. Dadurch entstehen Verbindungen des bisher unbekanntens Typs $P_3Se_4SeP(Se)(NR^1R^2)_2$ und α - $P_4Se_3(SeP(Se)(NR^1R^2)_2)_2$.

Bei den Phosphorchalkogenmolekülen $P_3Se_4SeP(Se)(NR^1R^2)_2$ handelt es sich um fluktuierende Systeme. Die ^{31}P -NMR-Parameter und die Fluktuationsraten bei unterschiedlichen Temperaturen wurden bestimmt.

Die statistische Auswertung hat gezeigt, wie unterschiedliche Substituenten die ^{31}P -NMR-Parameter von α - $P_4S_3L_2$, α - $P_4Se_3L_2$ und P_3Se_4L beeinflussen. Die Empfindlichkeit gegenüber der Substitution ist bei P_3Se_4L generell kleiner als bei den beiden anderen Gerüstmolekülen. Bei α - $P_4S_3L_2$ und α - $P_4Se_3L_2$ sind die Steigungen der Regressionsgeraden in etwa gleich, mit Ausnahme der chemischen Verschiebungen von Phosphoratom A, bei dem sterische Wechselwirkungen eine größere Rolle spielen. Der Einfluß des Liganden ist bei δ_B am größten. Die $^1J_{AB}$ -Kopplungen der drei Käfigmolekülfamilien mit jeweils gleichem

Substituenten unterscheiden sich nur wenig. Daraus folgt, daß die Bindungsverhältnisse zwischen den Phosphoratomen A und B nahezu gleich sind.

9. Anhang

9.1. ^{31}P -NMR-Daten von $\text{P}_5\text{S}_2(\text{SMe})$

	$\text{P}_5\text{S}_2(\text{SMe})$
δ_{A}	-81,81
δ_{B}	-51,94
δ_{C}	20,53
δ_{D}	148,82
δ_{E}	-215,54
J_{AB}	-194,89 (02)
J_{AC}	61,58 (02)
J_{AD}	18,22 (02)
J_{AE}	-173,50 (02)
J_{BC}	55,37 (02)
J_{BD}	-12,49 (02)
J_{BE}	-188,75 (02)
J_{CD}	-278,43 (02)
J_{CE}	23,14 (02)
J_{DE}	-382,75 (02)
R-Wert [%]	13,7

9.2. NMR-Daten

	δ_A	δ_B	δ_C	J_{AB}	$J_{AC/AA'}$	$J_{AB'/BC}$	$J_{BD/BB'}$	Literatur
α -P ₄ S ₃ F ₂	122,41	227,05		-277,60	51,40	19,50	-8,90	Bla95a
α -P ₄ S ₃ Cl ₂	133,43	161,74		-262,20	65,90	20,00	10,30	Tat87
α -P ₄ S ₃ Br ₂	132,05	151,15		-254,30	70,10	19,70	11,70	Tat87
α -P ₄ S ₃ I ₂	128,72	125,06		-243,70	74,80	21,60	9,30	Tat87
α -P ₄ S ₃ (NHPh) ₂	80,48	106,40		-292,30	44,40	20,20	-0,10	Bla96a
α -P ₄ S ₃ (2-AF) ₂	80,38	107,28		-292,20	45,60	18,60	-6,00	Now96
α -P ₄ S ₃ (NH-TMP) ₂	80,27	106,46		-292,50	45,90	18,50	-5,40	Now96
α -P ₄ S ₃ (NH-Ad) ₂	74,20	110,63		-304,50	40,60	17,50	-2,30	Now96
α -P ₄ S ₃ (NH- ⁱ Bu) ₂	72,89	111,70		-305,30	38,80	18,20	0,00	Bla96a
α -P ₄ S ₃ (NMePh) ₂	85,11	135,25		-330,60	48,30	11,98	-12,70	Tat91
α -P ₄ S ₃ (NEtPh) ₂	81,77	135,66		-332,00	47,40	12,00	-11,80	Tat91
α -P ₄ S ₃ (N ⁱ PrPh) ₂	85,60	139,11		-335,07	50,77	10,98	-8,39	Lut99
α -P ₄ S ₃ (THC) ₂	84,22	129,72		-331,11	45,18	11,57	-12,51	Lut99
α -P ₄ S ₃ (SMe) ₂	105,74	126,62		-290,10	57,80	22,10	-9,00	Tat85
α -P ₄ S ₃ (SEt) ₂	103,74	122,72		-288,80	58,10	22,30	-8,40	Tat85
α -P ₄ S ₃ (SPh) ₂	109,49	127,48		-282,40	60,30	21,70	-6,00	Tat85
α -P ₄ S ₃ (SeMe) ₂	105,23	122,43		-281,89	60,74	21,84	-9,50	Kapitel 5
α -P ₄ S ₃ (SePh) ₂	109,09	124,63		-276,43	62,13	22,21	-7,27	Kapitel 5

	δ_A	δ_B	δ_C	J_{AB}	$J_{AC/AA'}$	$J_{AB'/BC}$	$J_{BD/BB'}$	Literatur
α -P ₄ Se ₃ F ₂	99,97	247,92		-280,17	66,61	18,85	-3,86	Hep98
α -P ₄ Se ₃ Cl ₂	111,58	170,37		-261,60	79,80	19,50	4,30	Bla91
α -P ₄ Se ₃ Br ₂	110,13	156,96		-251,10	79,00	17,80	6,60	Bla91
α -P ₄ Se ₃ I ₂	105,40	126,15		-240,60	87,80	21,30	6,00	Bla91
α -P ₄ Se ₃ (NHPh) ₂	71,63	119,87		-291,93	54,08	21,62	-2,88	Lut99
α -P ₄ Se ₃ (2-AF) ₂	72,07	121,31		-291,37	53,65	20,49	0,99	Lut99
α -P ₄ Se ₃ (NH-TMP) ₂	70,74	118,88		-291,40	54,30	20,90	-4,50	Now96
α -P ₄ Se ₃ (NH-Ad) ₂	66,95	124,34		-303,10	49,80	19,10	-7,00	Now96
α -P ₄ Se ₃ (NH- ^t Bu) ₂	66,66	126,30		-304,95	47,73	20,47	-0,40	Lut99
α -P ₄ Se ₃ (NMePh) ₂	81,36	151,94		-326,82	59,94	12,84	-9,37	Lut99, Kapitel 3
α -P ₄ Se ₃ (NEtPh) ₂	79,01	151,50		-327,75	59,19	11,73	-9,63	Lut99, Kapitel 3
α -P ₄ Se ₃ (N ⁱ PrPh) ₂	78,97	154,65		-334,12	60,68	12,83	-9,33	Lut99, Kapitel 3
α -P ₄ Se ₃ (THC) ₂	80,26	145,02		-327,25	58,31	11,86	-11,11	Lut99, Kapitel 3
α -P ₄ Se ₃ (SMe) ₂	92,21	132,71		-284,34	68,14	22,81	-11,02	Kapitel 5
α -P ₄ Se ₃ (SEt) ₂	90,86	127,92		-283,67	67,95	22,89	-10,87	Bla96b, Kapitel 5
α -P ₄ Se ₃ (SPh) ₂	97,46	133,88		-277,74	69,79	22,87	-8,81	Bla96b, Kapitel 5
α -P ₄ Se ₃ (SeMe) ₂	90,68	124,48		-275,35	69,91	22,69	-11,84	Kapitel 5
α -P ₄ Se ₃ (SePh) ₂	94,06	126,10		-270,50	71,89	22,37	-9,27	Kar94, Kapitel 5
α -P ₄ Se ₃ (SeP(Se)(NMe ₂) ₂) ₂	98,96	124,73		-269,86	74,05	23,90	0,19	Kapitel 6
α -P ₄ Se ₃ (SeP(Se)(NEt ₂) ₂) ₂	97,23	125,03		-273,71	73,56	24,56	-0,37	Kapitel 6

	δ_A	δ_B	δ_C	J_{AB}	$J_{AC/AA'}$	$J_{AB'/BC}$	$J_{BD/BB'}$	Literatur
P_3Se_4F	76,14	197,80	118,45	-265,48	104,44	52,96		Lut99, Kapitel 4
P_3Se_4Cl	88,48	142,33	122,99	-254,70	115,74	44,91		Bla94a
P_3Se_4Br	85,13	132,97	124,32	-245,76	117,85	43,13		Bla94a
P_3Se_4I	80,48	113,61	125,06	-234,43	120,99	41,10		Bla94a
$P_3Se_4(NHPh)$	64,81	115,33	112,15	-289,74	99,20	39,07		Lut99, Kapitel 3
$P_3Se_4(2-AF)$	64,60	116,01	112,06	-291,46	103,06	38,95		Lut99, Kapitel 3
$P_3Se_4(NH-TMP)$	64,56	115,06	112,02	-291,54	102,91	39,07		Lut99, Kapitel 3
$P_3Se_4(NMePh)$	56,92	138,60	119,33	-315,07	105,91	44,41		Lut99, Kapitel 3
$P_3Se_4(NEtPh)$	56,91	137,65	117,03	-316,78	104,56	44,46		Lut99, Kapitel 3
$P_3Se_4(N^iPrPh)$	56,96	139,80	117,48	-321,31	106,40	44,15		Lut99, Kapitel 3
$P_3Se_4(THC)$	56,62	132,85	118,70	-317,03	104,76	44,19		Lut99, Kapitel 3
$P_3Se_4(SMe)$	80,65	121,44	117,21	-273,40	117,16	38,57		Kapitel 5
$P_3Se_4(SEt)$	79,81	125,20	115,94	-288,11	115,62	40,48		Bal89, Kapitel 5
$P_3Se_4(SPh)$	83,87	127,59	119,49	-280,82	116,71	40,07		Bal89, Kapitel 5
$P_3Se_4(SeMe)$	78,78	122,09	116,96	-280,04	118,34	38,96		Kapitel 5
$P_3Se_4(SePh)$	80,65	121,44	117,21	-273,40	117,16	38,57		Kapitel 5
$P_3Se_4(SeP(Se)(NMe_2)_2)$	79,55	119,27	124,31	-268,36	117,49	36,60		Kapitel 6
$P_3Se_4(SeP(Se)(NEt_2)_2)$	77,22	119,75	123,50	-270,21	116,70	36,63		Kapitel 6

10. Literatur

- [Bal89] H. P. Baldus,
Dissertation, Universität Osnabrück 1989.
- [Bau73] M. Baudler, B. Volland, H. W. Valpertz,
Chem. Ber., **1973**, 106(3), 1049
- [Bin68] G. Binsch,
Top. Stereochem., **1968**, 3, 97.
- [Bin80] G. Binsch, H. Kessler,
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1980**, 19, 729.
- [Bla84a] R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel,
Z. Naturforsch., **1984**, 39b, 778.
- [Bla84b] R. Blachnik, U. Wickel, P. Schmitt,
Z. Naturforsch., **1984**, 39b, 1135.
- [Bla87] R. Blachnik, W. Buchmeier, C. Schneider, U. Wickel,
Z. Naturforsch., **1987**, 42b, 47.
- [Bla91] R. Blachnik, K. Hackmann, H. P. Baldus,
Z. Naturforsch. **1991**, 46b, 1165.
- [Bla92] R. Blachnik, P. Lönnecke,
Phosphorus, Sulfur, and Silicon **1992**, 65, 103.
- [Bla94a] R. Blachnik, P. Lönnecke, B. W. Tattershall,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1994**, 620, 1115.
- [Bla94b] R. Blachnik, A. Hepp, P. Lönnecke, J. A. Donkin, B. W. Tattershall,
Z. Anorg. Allg. Chem., **1994**, 620, 1925
- [Bla95a] R. Blachnik, K. Hackmann,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, 621, 1015.
- [Bla95b] R. Blachnik, K. Hackmann, U. Peukert,
Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, 621, 1211.

- [Bla96a] R. Blachnik, K. Hackmann, B. W. Tattershall,
Polyhedron **1996**, *15*, 1415.
- [Bla96b] R. Blachnik, U. Peukert, H. P. Baldus,
Z. Anorg. Allg. Chem., **1996**, *622*, 958.
- [Bru96] WinDaisy, Spektreniterationsprogramm, Version 4.0 ,
Bruker Franzen Analytik, 1996.
- [Flu76] E. Fluck, S. Yutronic, W. Haubold,
Z. Anorg. Allg. Chem., **1976**, *420*, 247.
- [Gie97] K. Gierling,
Dissertation, Universität Tübingen 1997
- [Hac94] K. Hackmann,
Dissertation, Universität Osnabrück 1994.
- [Han91] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft,
Chem. Rev. **1991**, *91*, 165.
- [Hep98] A. Hepp,
Dissertation, Universität Osnabrück 1998.
- [Hun71] G. W. Hunt, A. W. Cordes,
Inorg. Chem., **1971**, *10*, 1935.
- [Kar94] K. Karaghiosoff,
private Mitteilung
- [Ken93] N. Kendall,
Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne/UK 1993.
- [Kro79a] R. D. Kroshefsky, R. Weiss, J. G. Verkade,
Inorg. Chem., **1979**, *2*, 469
- [Kro79b] R. D. Kroshefsky, J. G. Verkade,
Phosphorus and Sulfur, **1979**, *6*, 397
- [Let97] J. H. Letcher, J. R. van Wazer,
Top. Phosphorus Chem. **1997**, *5*, 75.
- [Lön93] P. Lönnecke,
Dissertation, Universität Osnabrück 1993

- [Lut95] J. Lutz,
Diplomarbeit, Universität Osnabrück 1995
- [Lut99] J. Lutz, H. Nowotnick, R. Blachnik,
Z. Anorg. Allg. Chem., **1999**, 625, 1019.
- [Mai27] J. Mai,
Chem. Ber., **1927**, 60, 2222.
- [McF72] W. McFarlane, D. S. Rycroft,
J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1972**, 302
- [Net96] A. Neto,
Dissertation, Universität Osnabrück 1996
- [Now96] H. Nowotnick,
Diplomarbeit, Universität Osnabrück 1996
- [Ouv92] L. Ouvrard,
Compt. Rend., **1892**, 115, 1301.
- [Ouv94] L. Ouvrard,
Ann. Chim. Phys., **1894**, 7, 221.
- [Pen70] G. J. Penney, G. M. Sheldrick,
Acta Cryst., **1970**, B26, 2092.
- [Pen71] G. J. Penney, G. M. Sheldrick,
J. Chem Soc. (A), **1971**, 1100.
- [Ste78] D. S. Stephenson, G. Binsch,
QCPE 11, **1978**, 365
- [Swa68] C. G. Swain, E. C. Lupton, Jr.,
J. Am. Chem. Soc. **1968**, 90, 4328.
- [Tat85] B. W. Tattershall,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1985**, 1707.
- [Tat87] B. W. Tattershall,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1987**, 1515
- [Tat91] B. W. Tattershall,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1991**, 483.

- [Tat93] B. W. Tattershall, N. L. Kendall,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1993**, 3163.
- [Tat94] B. W. Tattershall, N. L. Kendall,
Polyhedron 1994, 13, 1507.
- [Tat96] B. W. Tattershall,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1987**, 1515.
- [Tat97] B. W. Tattershall, E. L. Sandham, W. Clegg,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1997**, 977.
- [Top56] R. D. Topsom, C. J. Wilkins,
J. Inorg. Nucl. Chem., **1956**, 3, 187.
- [Wri58] D. A. Wright, B. R. Penfold,
Acta Cryst., **1959**, 12, 455.