

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

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>3</b>
1.1. Grundgerüste.....	3
1.2. Substitutionsreaktionen.....	4
<b>2. Apparatives.....</b>	<b>5</b>
2.1. <sup>31</sup> P-NMR-spektroskopische Messungen .....	5
2.2. Handhabung empfindlicher Substanzen .....	5
2.3. Verwendete Ausgangssubstanzen.....	6
<b>3. Die Aminoderivate von α-P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> .....</b>	<b>7</b>
3.1. Experimentelles .....	8
3.2. Ergebnisse .....	8
<b>4. Die Verbindungen P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>CN und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>F .....</b>	<b>12</b>
4.1. Experimentelles .....	12
4.2. Ergebnisse .....	12
<b>5. Mercapto- und Selenomercapto-Liganden.....</b>	<b>13</b>
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 <sup>31</sup> P-NMR-Parameter .....	16
5.2.3. Diskussion der NMR-Parameter .....	20
<b>6. Umsetzung von P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I mit sekundären Aminen .....</b>	<b>23</b>
6.1. Experimentelles .....	23
6.2. NMR-spektroskopische Untersuchung .....	24
6.2.1. P <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> I + HNMe <sub>2</sub> .....	25
6.2.2. P <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> I + HNEt <sub>2</sub> .....	25

6.2.3. $P_3Se_4I + HNMePh$ .....	26
<b>6.3. Die <math>^{31}P</math>-NMR-Parameter</b> .....	<b>26</b>
6.3.1. Zuordnung der NMR-Signale.....	26
6.3.2. Die $^{31}P$ -NMR-Daten.....	28
<b>6.4. Linienformanalyse</b> .....	<b>30</b>
6.4.1. Ergebnisse der kinetischen Untersuchung.....	31
<b>7. Analyse der <math>^{31}P</math>-NMR-Parameter von <math>\alpha</math>-<math>P_4S_3L_2</math>, <math>\alpha</math>-<math>P_4Se_3L_2</math> und <math>P_3Se_4L</math></b> .....	<b>33</b>
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
<b>8. Zusammenfassung</b> .....	<b>41</b>
<b>9. Anhang</b> .....	<b>43</b>
9.1. $^{31}P$ -NMR-Daten von $P_5S_2(SMe)$ .....	43
9.2. NMR-Daten.....	44
<b>10. Literatur</b> .....	<b>48</b>

# 1. Einleitung

## 1.1. Grundgerüste

Als Begründer der Phosphorhithaiodid-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  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> mit Silberbromid, -chlorid, -cyanid und -rhodanid zu  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>X<sub>2</sub> (X = Br, Cl, CN, NCS) umsetzten [Flu76]. Diese Reihe wurde 1989 von *Baldus* um die Selenderivate  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>X<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>X (X = Br, Cl) erweitert [Bal89]. Durch Einsatz der reaktiveren Bismut- und Quecksilbersalze konnten auch die entsprechenden  $\beta$ -Isomere dargestellt werden [Bla91].

Die Darstellung von Phosphorgerüstmolekülen mit organischen Liganden wurde erstmals 1985 von *Tattershall* am Beispiel von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(SR)<sub>2</sub> (R= Me, Et, Ph) durchgeführt [Tat85]. Seitdem sind zahlreiche Verbindungen dieses Typs synthetisiert worden. Als Reaktionspartner zur Einführung der Liganden in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub>,  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L wurden eingesetzt: Dithiocarbamate, Amine, Imine, Carboxylate, Alkoxide, Mercapto, Selenomercapto, -PR<sub>2</sub>, -P(S)R<sub>2</sub>, 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 <sup>31</sup>P-NMR-Parameter von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub>,  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I untersucht.

## 2. Apparatives

### 2.1. $^{31}\text{P}$ -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 Spektrensimsulations- 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  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Toluol wurde über Natrium-Kalium-Legierung frisch destilliert und anschließend verwendet.

Eine Besonderheit der in  $\text{CS}_2$  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.

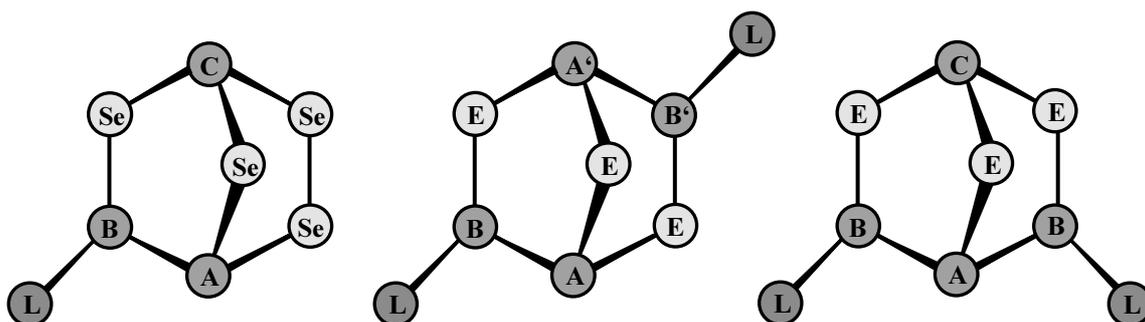
### 2.3. Verwendete Ausgangssubstanzen

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

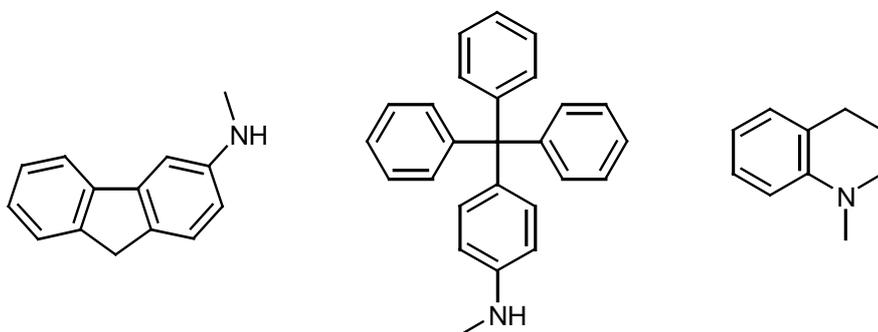
### 3. Die Aminoderivate mit $\alpha$ - $P_4Se_3$ - und $P_3Se_4$ -Gerüst

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

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



**Abbildung 1:** Strukturformeln von  $P_3Se_4L$ ,  $\alpha$ - $P_4E_3L_2$  und  $\beta$ - $P_4E_3L_2$  (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  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub> mit sekundären Aminen sehr gut gelingt und Triethylamin bei P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I zur Zersetzung des Phosphor-Chalkogen-Gerüsts führt.

*Reaktion von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub> mit sekundären Aminen:*

0,2 g (0,33 mmol)  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub> werden in 40 mL CS<sub>2</sub> gelöst. 1,32 mmol Amin werden in 20 mL CS<sub>2</sub> gelöst und innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die gelbe Lösung wird auf die Hälfte eingeeengt.

Nach *Tattershall* [Tat91] lassen sich die Iodliganden in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub> in Gegenwart von überschüssigem Amin zum Abfangen von HI leicht durch Aminoreste ersetzen.



Diese Reaktionen verliefen in CS<sub>2</sub>-Lösung ohne Bildung von Zersetzungsprodukten.

*Reaktion von P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I mit primären und sekundären Aminen:*

0,1 g (0,19 mmol) P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I werden in 30 mL CS<sub>2</sub> suspendiert. 0,38 mmol Amin werden in 20 mL CS<sub>2</sub> 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 eingeeengt.



Die Reaktion von P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I 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 P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Gerüsts, wie auch bei dem Versuch der Substitution von Iod durch den tert.-Butylaminoliganden.

### 3.2. Ergebnisse

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

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

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

	$\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$		
L	NHPh	NHFlu	NHTPMP
Die chemischen Verschiebungen			
$\delta_{\text{A}}$	64,8	64,6	64,6
$\delta_{\text{B}}$	115,3	116,0	115,1
$\delta_{\text{C}}$	112,2	112,1	112,0
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]			
$J_{\text{AB}}$	-289,74 (02)	-291,46 (02)	-291,54 (03)
$J_{\text{AC}}$	99,20 (01)	103,06 (01)	102,91 (02)
$J_{\text{BC}}$	39,07 (02)	38,95 (02)	39,07 (03)
R-Wert [%]	3,5	13,0	8,1

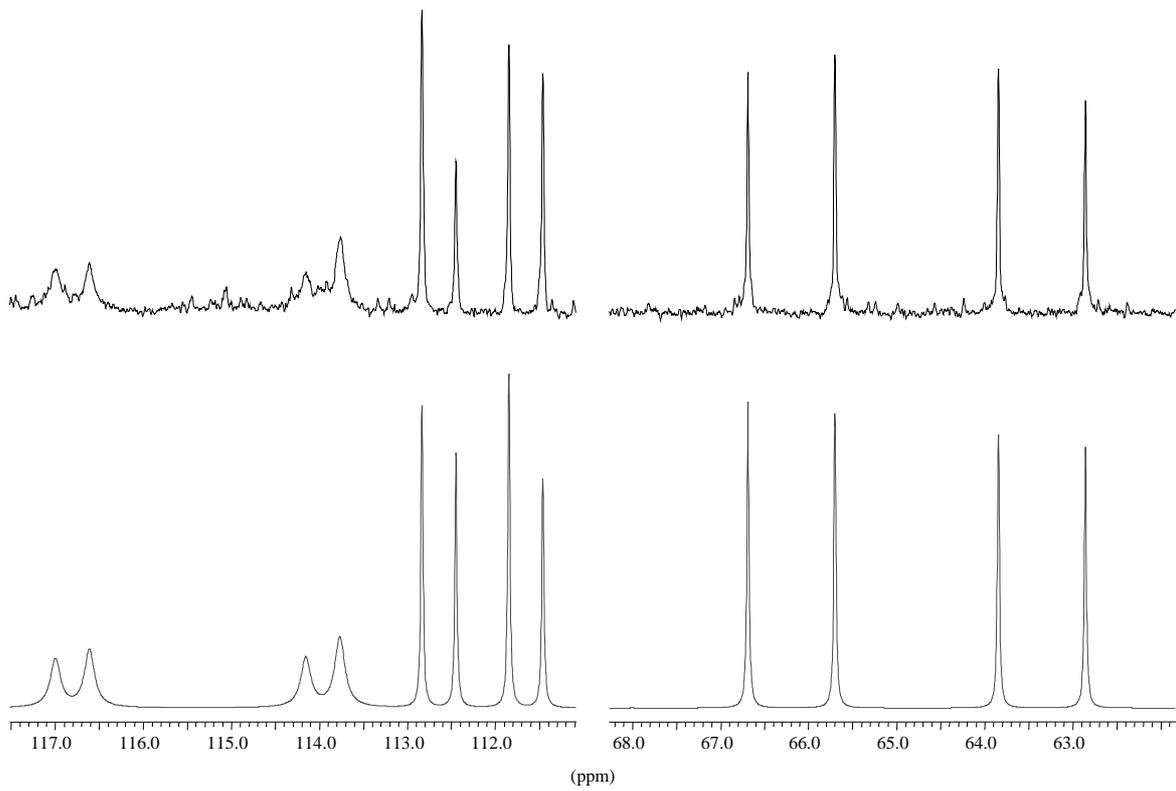
**Tabelle 1:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter von  $\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$  (L = NHPh, NHFlu und NHTPMP)

	$P_3Se_4L$			
L	NMePh	NEtPh	N <sup>i</sup> PrPh	THC
Die chemischen Verschiebungen				
$\delta_A$	56,9	56,9	57,0	56,6
$\delta_B$	138,6	137,7	139,8	132,9
$\delta_C$	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, N<sup>i</sup>PrPh und THC)

	$\alpha-P_4Se_3L_2$			
L	NMePh	NEtPh	N <sup>i</sup> PrPh	THC
Die chemischen Verschiebungen				
$\delta_A$	81,4	79,0	79,0	80,3
$\delta_B$	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, N<sup>i</sup>PrPh und THC)



**Abbildung 3:** Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{31}\text{P}$ -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		
$\delta_A$	89,9	76,1
$\delta_B$	17,1	197,8
$\delta_C$	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  $P_3Se_4F$

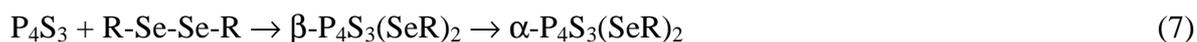
## 5. Mercapto- und Selenomercapto-Liganden

### 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.



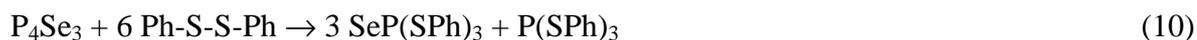
(R = Ph oder Me)

*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 CS<sub>2</sub>, innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Lösung wird weitere 30 Minuten gerührt und anschließend ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Probe aufgenommen.



(R=Me oder Et)

## 5.2. Ergebnisse

### 5.2.1. Zuordnung der NMR-Signale

#### Moleküle mit P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Gerüst

Verbindungen mit P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Gerüst zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein AMX-Spinsystem, mit einer großen, negativen <sup>1</sup>J-Kopplung, einer großen, positiven <sup>2</sup>J-Kopplung und einer kleineren <sup>2</sup>J-Kopplung. Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den einzelnen Phosphor-Atomen lassen sich folgende Tatsachen nutzen:

- Die große <sup>1</sup>J-Kopplung zwischen Phosphor A und B
- Die große <sup>2</sup>J-Kopplung zwischen Phosphor A und C
- Die kleinere <sup>2</sup>J-Kopplung zwischen Phosphor B und C

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

#### Moleküle mit α-P<sub>4</sub>E<sub>3</sub>-Gerüst

Verbindungen mit dem α-P<sub>4</sub>E<sub>3</sub>-Gerüst zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum [AX]<sub>2</sub>-Spinsystem mit folgenden Charakteristika:

- Eine große negative <sup>1</sup>J-Kopplung zwischen den Phosphorkernen A und B
- Eine größere, positive <sup>2</sup>J-Kopplung zwischen P<sub>A</sub> und P<sub>A'</sub>.
- Eine kleinere, positive <sup>2</sup>J-Kopplung zwischen P<sub>B</sub> und P<sub>A'</sub>.
- Eine kleine <sup>3</sup>J-Kopplung zwischen P<sub>B</sub> und P<sub>B'</sub>, 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  ${}^{14}\text{N}$ -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  ${}^{77}\text{Se}$ -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**

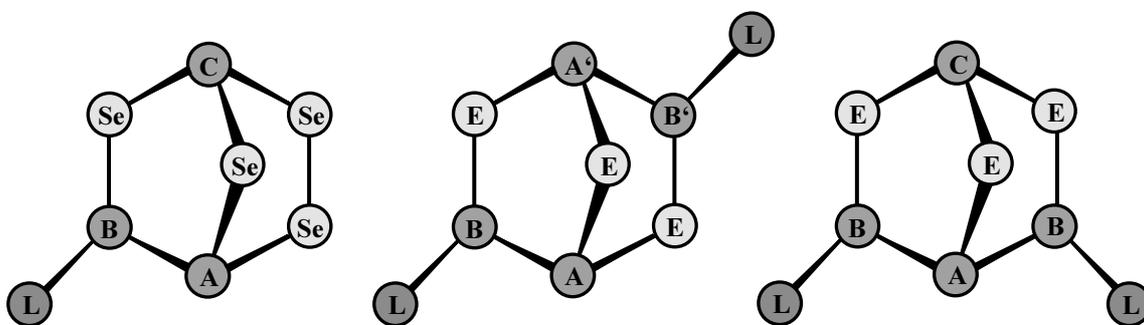
Die Verbindungen mit  $\beta$ - $\text{P}_4\text{E}_3$ -Gerüst zeigen im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Signale eines  $\text{AB}_2\text{X}$ -Spinsystems mit einer großen, negativen  ${}^1J$ -Kopplung zwischen den Kernen A und B, einer großen  ${}^2J$ -Kopplung zwischen den Kernen A und C und einer 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 $^{31}\text{P}$ -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		
$\delta_{\text{A}}$	109,1	112,8
$\delta_{\text{B}}$	124,6	91,4
$\delta_{\text{C}}$		174,1
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]		
$J_{\text{AB}}$	-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:**  $^{31}\text{P}$ -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		
$\delta_A$	105,2	105,1
$\delta_B$	122,4	89,4
$\delta_C$		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				
$\delta_A$	97,5	121,0	83,9	84,7
$\delta_B$	133,9	102,5	127,6	233,1
$\delta_C$		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  $\beta-P_4Se_4$

<sup>1</sup>  $\delta_A$  94,6 ppm,  $\delta_B$  131,3 ppm,  $^1J_{AB}$  -277,7 Hz,  $^2J_{AA'}$  69,8 Hz,  $^2J_{AB'}$  23,9 Hz,  $^3J_{BB'}$  -10,1 Hz [Bla96b]

<sup>2</sup>  $\delta_A$  81,2 ppm,  $\delta_B$  125,0 ppm,  $\delta_C$  116,7 ppm,  $^1J_{AB}$  -280,3 Hz,  $^2J_{AC}$  115,9 Hz,  $^2J_{BC}$  39,7 Hz [Bal89]

*P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> + Ph-Se-Se-Ph:*

	$\alpha$ -P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (SePh) <sub>2</sub> <sup>3</sup>	$\beta$ -P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (SePh) <sub>2</sub>	P <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> (SePh)
Die chemischen Verschiebungen			
$\delta_A$	94,1	115,9	80,7
$\delta_B$	126,1	89,9	121,4
$\delta_C$		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:** <sup>31</sup>P-NMR-Parameter von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SePh)<sub>2</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SePh)<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(SePh)

*P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> + Me-Se-Se-Me:*

	$\alpha$ -P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (SeMe) <sub>2</sub>	$\beta$ -P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (SeMe) <sub>2</sub>	P <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> (SeMe)
Die chemischen Verschiebungen			
$\delta_A$	90,7	109,9	78,8
$\delta_B$	124,5	88,5	122,1
$\delta_C$		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:** <sup>31</sup>P-NMR-Parameter von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SeMe)<sub>2</sub>,  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SeMe)<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(SeMe)

<sup>3</sup>  $\delta_A$  126,1 ppm,  $\delta_B$  93,9 ppm, <sup>1</sup> $J_{AB}$  -270,5 Hz, <sup>2</sup> $J_{AA'}$  71,7 Hz, <sup>2</sup> $J_{AB'}$  22,9 Hz, <sup>3</sup> $J_{BB'}$  -9,9 Hz [Kar94]

$\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I<sub>2</sub> bzw. P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I + Me<sub>3</sub>Si-SMe:

	$\alpha$ -P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (SMe) <sub>2</sub>	$\alpha$ -P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> I(SMe)	P <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> (SMe)
Die chemischen Verschiebungen			
$\delta_A$	92,2	96,6	80,7
$\delta_B$	132,7	131,3	121,4
$\delta_C$		101,7	117,2
$\delta_D$		138,0	
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]			
J <sub>AB</sub>	-284,34 (01)	-238,68 (01)	-273,40 (03)
J <sub>AA'/AC</sub>	68,14 (02)	76,98 (01)	117,16 (03)
J <sub>AD</sub>		25,65 (01)	
J <sub>AB'/BC</sub>	22,81 (01)	17,40 (01)	38,57 (03)
J <sub>BB'/BD</sub>	-11,02 (02)	-4,38 (01)	
J <sub>CD</sub>		-285,29 (01)	
R-Wert [%]	5,14	5,14	7,04

**Tabelle 10:** <sup>31</sup>P-NMR-Parameter von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SMe)<sub>2</sub>,  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>I(SMe) und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(SMe)

$\alpha$ - $P_4Se_3I_2$  bzw.  $P_3Se_4I + Me_3Si-SEt$ :

	$\alpha$ - $P_4Se_3(SEt)_2$ <sup>4</sup>	$P_3Se_4(SEt)$ <sup>5</sup>
Die chemischen Verschiebungen [ppm]		
$\delta_A$	90,86	79,81
$\delta_B$	127,92	125,20
$\delta_C$		115,94
$\delta_D$		
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:** <sup>31</sup>P-NMR-Parameter von  $\alpha$ - $P_4Se_3(SEt)_2$  und  $P_3Se_4(SEt)$

### 5.2.3. Diskussion der NMR-Parameter

#### Vergleich von $\beta$ - $P_4S_3(SeMe)_2$ bzw. $\beta$ - $P_4S_3(SePh)_2$ 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  $\delta_A$  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

<sup>4</sup>  $\delta_A$  89,8 ppm,  $\delta_B$  126,9 ppm,  $^1J_{AB}$  -283,7 Hz,  $^2J_{AA'}$  72,3 Hz,  $^2J_{AB'}$  22,3 Hz,  $^3J_{BB'}$  -9,5 Hz [Bla96b]

<sup>5</sup>  $\delta_A$  79,5 ppm,  $\delta_B$  125,4 ppm,  $\delta_C$  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<sub>B</sub>, die Unterschiede sind jedoch kleiner.

Die Absolutwerte der <sup>1</sup>J<sub>AB</sub>-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 <sup>2</sup>J<sub>BC</sub>-Kopplung verhält es sich gleich, nur daß die Unterschiede sehr viel geringer sind. Die <sup>2</sup>J<sub>AC</sub>-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 $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SeMe)<sub>2</sub> bzw. $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SePh)<sub>2</sub> mit $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(SeMe)<sub>2</sub> bzw. $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(SePh)<sub>2</sub>**

Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen SeMe und SePh als Liganden sind im  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Gerüst größer als beim Selenisomeren. Bei der <sup>1</sup>J<sub>AB</sub>-Kopplung verhält es sich entsprechend. Die <sup>2</sup>J<sub>AC</sub>-Kopplung zeigt eine etwas größere Differenz zwischen Me und Ph beim  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>-Gerüst. Ein gegensätzliches Verhalten weist die <sup>2</sup>J<sub>BC</sub>-Kopplung auf. Während  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(SePh)<sub>2</sub> eine etwas größere <sup>2</sup>J<sub>BC</sub>-Kopplung als  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(SeMe)<sub>2</sub> hat, ist <sup>2</sup>J<sub>BC</sub> bei  $\beta$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SePh)<sub>2</sub> kleiner als im entsprechenden SeMe-Derivat. Dies deutet auf unterschiedliche sterische Einflüsse des Liganden bei den Schwefel- bzw. Selen-Käfigmolekülen hin.

#### **Vergleich der Verbindungen $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(ER)<sub>2</sub> mit $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>(ER)<sub>2</sub>**

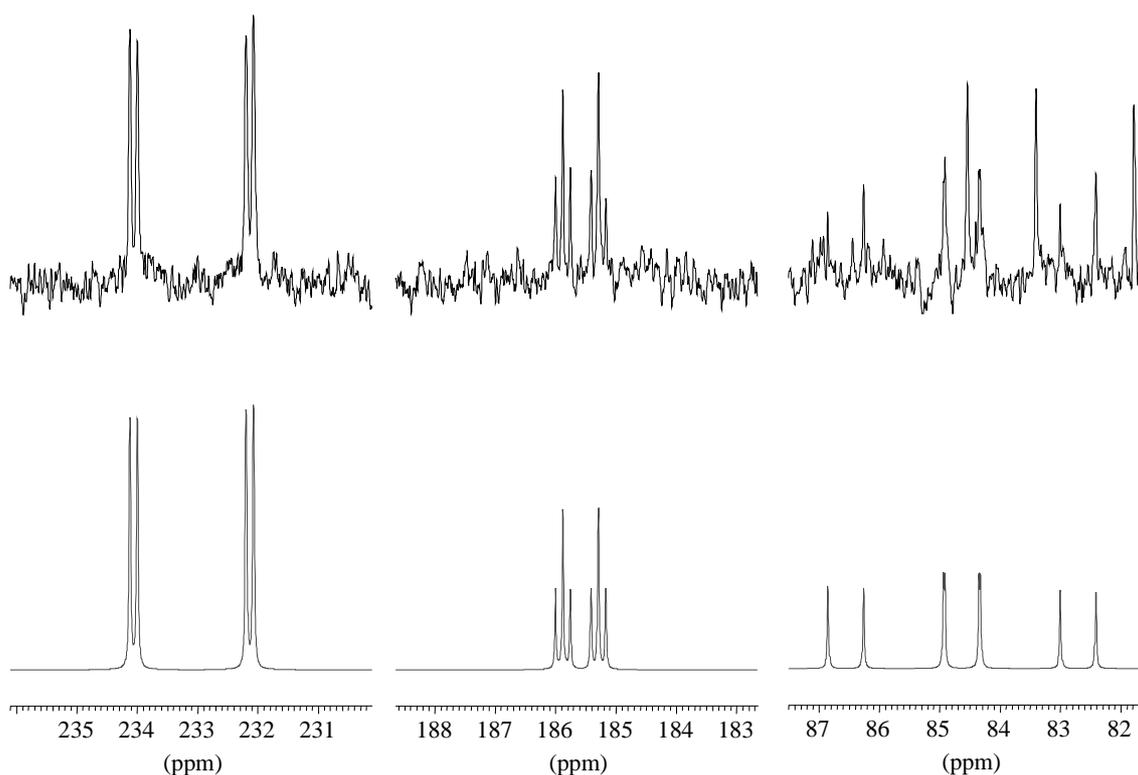
Die Differenzen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zwischen Verbindungen mit Mercaptoliganden und Selenomercaptoliganden sind bei  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> größer als bei  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub>. Bei der <sup>1</sup>J<sub>AB</sub>-Kopplung ist die Differenz zwischen SR und SeR in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> größer als in  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub>. Moleküle mit  $\beta$ -Gerüst zeigen im Bezug auf die chemische Verschiebung einen deutlichen Unterschied zwischen SR und SeR, während bei  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> die <sup>1</sup>J<sub>AB</sub>-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  $\delta_A$  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  $\delta_B$ ,  $^2J_{AC}$  und  $^2J_{BC}$  annähernd gleich.

### Die neue Verbindung mit $\text{AM}_2\text{X}$ -Spinsystem

Aufgrund der hohen Konzentrationen von  $\text{P}_4\text{Se}_3$  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  $\text{P}_4\text{Se}_3$  übertragen und in eine Phosphor-Phosphor-Bindung des  $\text{P}_3$ -Ringes von  $\text{P}_4\text{Se}_3$  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.  $\alpha-P_4Se_3(SeP(Se)(NR^1R^2)_2)_2$ .

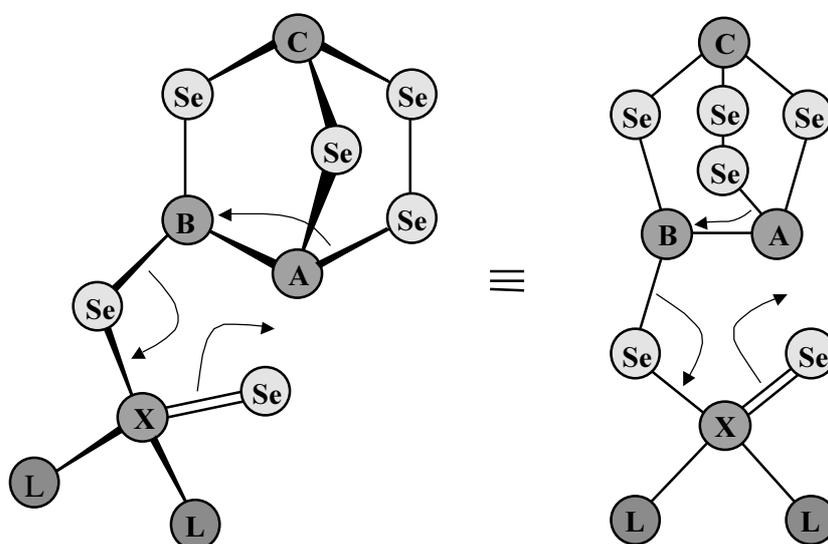
### 6.1. Experimentelles

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°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/Acetonmischung 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  $^{31}\text{P}$  bezogen auf 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$  und 57,315 MHz für  $^{77}\text{Se}$  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  $\text{NMePh}$

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  $5 \text{ s}^{-1}$ . Um eine Aussage über die intramolekulare Umwandlung der beiden Enantiomere machen zu können, wurden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

### 6.2.1. P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I + HNMe<sub>2</sub>

#### Toluol-Lösung

Die Messung der Toluol-Lösung ergab:

- kein P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I, kein P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, wenig P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>
- großes Singulett bei 34 ppm mit <sup>77</sup>Se-Satelliten (8% des Hauptsignals, J<sub>PSe</sub> = 861 Hz)
- [AMX]<sub>2</sub>- bzw. AA'MM'XX'-Spinsystem (α-P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SeP(Se)(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)
- Drei Singuletts, 4 Dubletts, ein Triplet und ein Dublett von Dublett, die nicht zugewiesen werden konnten

#### CS<sub>2</sub>-Lösung

Die Messung der CS<sub>2</sub>-Lösung ergab:

- P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I, P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>
- großes Singulett bei 34 ppm mit <sup>77</sup>Se-Satelliten (8% des Hauptsignals, J<sub>PSe</sub> = 863 Hz)
- AFMX-Spinsystem (P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(SeP(Se)(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>))
- zwei Singuletts, ein Dublett und ein Triplet, die nicht zugewiesen werden konnten

### 6.2.2. P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I + HNEt<sub>2</sub>

#### Toluol-Lösung

Die Messung der Toluol-Lösung ergab:

- kein P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I, kein P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, sehr wenig P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>
- [AMX]<sub>2</sub>- bzw. AA'MM'XX'-Spinsystem (α-P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SeP(Se)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)
- 4 Singuletts, 6 Dubletts, ein Triplet und ein Quadruplett, die nicht zugewiesen werden konnten

#### CS<sub>2</sub>-Lösung

Die Messung der CS<sub>2</sub>-Lösung ergab:

- wenig P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I, P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, sehr wenig P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>
- großes Singulett bei 17 ppm mit <sup>77</sup>Se-Satelliten (8% des Hauptsignals, J<sub>PSe</sub> = 852 Hz)
- AFMX-Spinsystem (P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(SeP(Se)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>))

- wenig [AMX]<sub>2</sub>- bzw. AA'MM'XX'-Spinsystem ( $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(SeP(Se)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)
- ein Singulett, ein Dublett und ein Triplett, die nicht zugewiesen werden konnten

### 6.2.3. P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I + HNMePh

#### CS<sub>2</sub>-Lösung

Die Messung der CS<sub>2</sub>-Lösung ergab:

- kein P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>I, kein P<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, sehr wenig P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>
- großes Singulett bei 69 ppm mit <sup>77</sup>Se-Satelliten (8% des Hauptsignals, J<sub>PSe</sub> = 846 Hz)
- AFMX-Spinsystem (P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(SeP(Se)(NMePh)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)
- P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>NMePh
- ein Singulett, das nicht zugewiesen werden konnte

## 6.3. Die <sup>31</sup>P-NMR-Parameter

### 6.3.1. Zuordnung der NMR-Signale

Die zu den intensiven Singulett mit <sup>77</sup>Se-Satelliten gehörigen Verbindungen konnten nicht einwandfrei identifiziert werden. Aufgrund der großen J<sub>PSe</sub>-Kopplung von 846-863 Hz und der Intensität der <sup>77</sup>Se-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(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [McF72, Kro79a, Kro79b] noch um SePI<sub>3</sub> [Bau73] handeln. Vermutlich handelt es sich bei diesen Verbindungen um SeP(NR<sub>2</sub>)<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> mit x = 1 oder 2.

#### Moleküle mit P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Gerüst

Die Verbindungen P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(SeP(Se)(NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>) zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für das Isotomere ohne <sup>77</sup>Se ein AFMX-Spinsystem, mit einer großen, negativen <sup>1</sup>J-Kopplung, zwei großen, positiven <sup>2</sup>J-Kopplungen und einer kleineren <sup>2</sup>J-Kopplung besteht. Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den einzelnen Phosphoratomen lassen sich folgende Tatsachen nutzen:

- Die große <sup>1</sup>J-Kopplung zwischen den Phosphoratomen A und B
- Die großen <sup>2</sup>J-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 $\alpha$ - $P_4Se_3$ -Gerüst**

Die Verbindungen  $\alpha$ - $P_4Se_3(SeP(Se)(NR^1R^2)_2)_2$  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  $\alpha$ - $P_4E_3L_2$  mit NMR-inaktivem Rest, lassen sich alle Phosphoratome eindeutig den chemischen Verschiebungen zuordnen.

### 6.3.2. Die $^{31}\text{P}$ -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 <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	NMePh
Lösemittel	Toluol	Toluol	CS <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>
T [K]	240	240	240	240	240
Die chemischen Verschiebungen					
$\delta_{\text{A}}$	99,0	97,2	79,6	77,2	82,0
$\delta_{\text{B}}$	124,7	125,0	119,3	119,8	116,2
$\delta_{\text{C}}$			124,3	123,5	125,3
$\delta_{\text{X}}$	83,0	71,7	83,5	71,9	67,6
Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen [Hz]					
$J_{\text{AB}}$	-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)
$J_{\text{AX}}$	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)			
$J_{\text{BX}}$	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:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter von  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{SeP}(\text{Se})\text{L}_2)_2$  und  $\text{P}_3\text{Se}_4(\text{SeP}(\text{Se})\text{L}_2)$

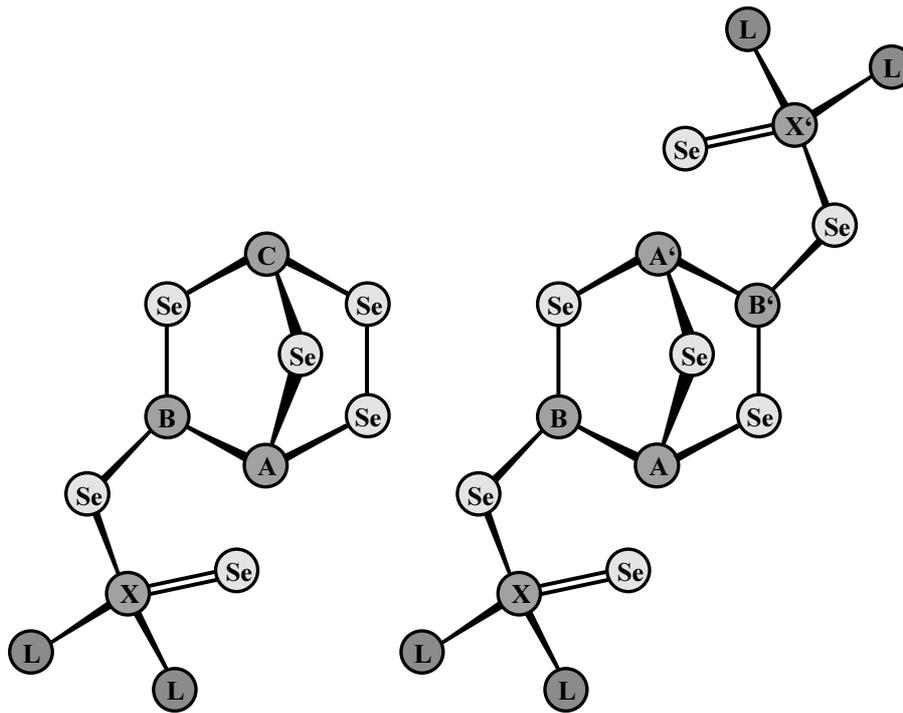


Abbildung 7: Strukturformeln von  $P_3Se_4(SeP(Se)L_2)$  und  $\alpha-P_4Se_3(SeP(Se)L_2)_2$

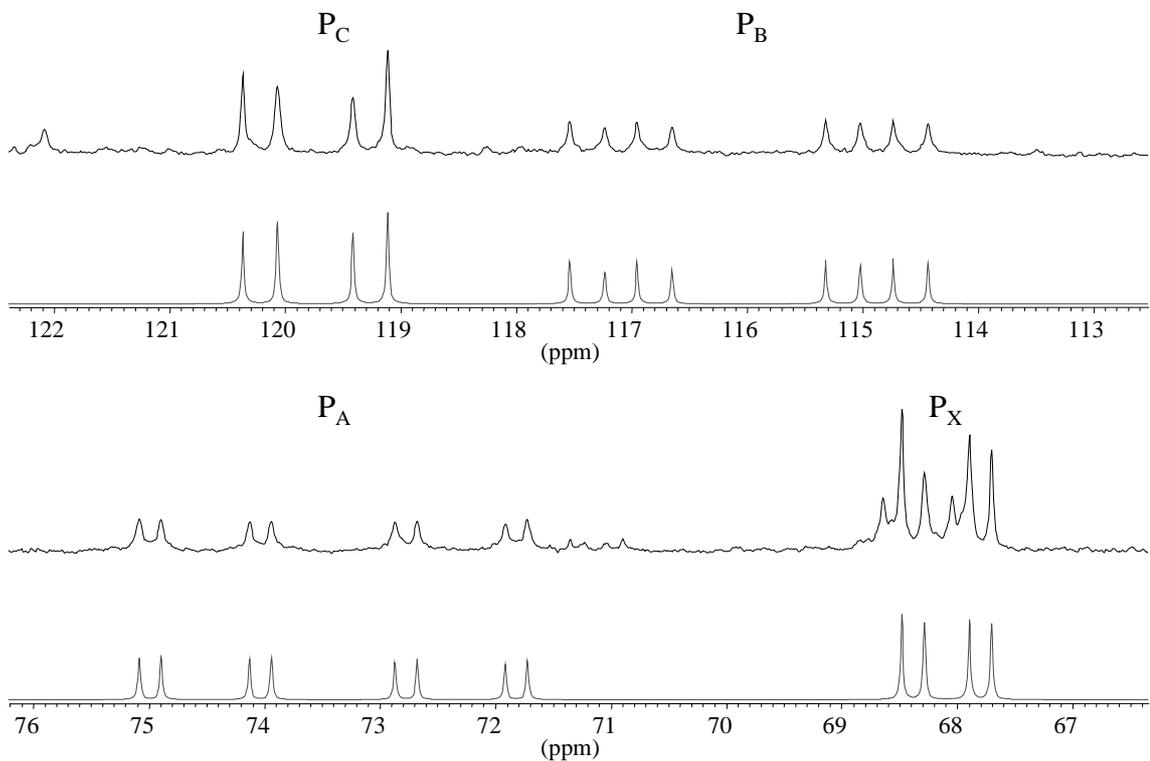
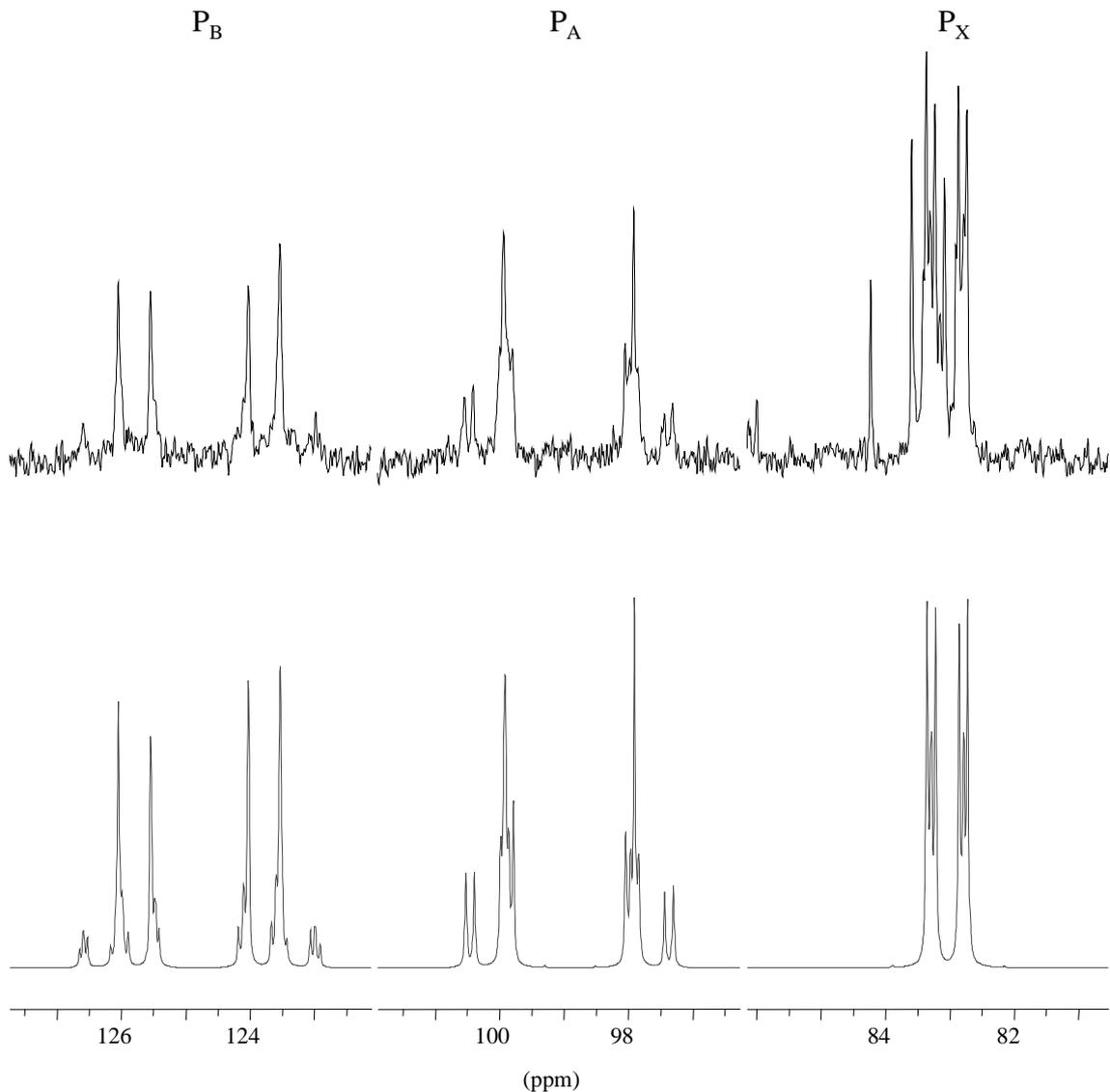


Abbildung 8: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) Spektrum von  $P_3Se_4(SeP(Se)(NEt_2)_2)$  bei 240 K



**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  $\Delta H^\ddagger$  und der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  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  $\Delta H^\ddagger$  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  $\Delta S^\ddagger$  anfälliger für Fehler ist als  $k$  oder  $\Delta H^\ddagger$ . 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 $^{31}\text{P}$ -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  $^{31}\text{P}$ -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  $^{31}\text{P}$ -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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter und Elektronegativität der Halogenliganden in symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen mit  $\text{P}_3\text{Se}_4$ -,  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ -,  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3$ - und  $\text{P}_5\text{S}_2$ -Gerüst hin.

Zur weiteren Aufklärung des Einflusses der Liganden werden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter  $\delta_{\text{A}}$ ,  $\delta_{\text{B}}$ ,  $^1J_{\text{AB}}$ ,  $^2J_{\text{AA}}/{}^2J_{\text{AC}}$ ,  $^2J_{\text{AB}}/{}^2J_{\text{BC}}$  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, NHR<sup>1</sup>, NPhR<sup>2</sup>, THC, SMe, SEt, SPh, SeMe, SePh, PSe<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und PSe<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) verwendet. Der Rest R<sup>1</sup> entspricht <sup>t</sup>Bu, Ad, Ph, Flu, TPMP und R<sup>2</sup> entspricht Me, Et, <sup>i</sup>Pr. Die Abkürzungen der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind: Me = Methyl, Et = Ethyl, <sup>i</sup>Pr = iso-Propyl, <sup>t</sup>Bu = 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  $\pi$ -Elektronen-Überlappung  $\Delta n_{\pi}$  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  $^{31}\text{P}$ -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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von einer Reihe von

Aminoderivaten unterschiedlicher Phosphorchalkogenide, Aussagen über die Einflüsse der Substituenten zu erhalten. Für diesen Vergleich wurden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter  $\delta_{\text{A}}$ ,  $\delta_{\text{B}}$ ,  $^1\text{J}_{\text{AB}}$ ,  $^2\text{J}_{\text{AA'}/^2\text{J}_{\text{AC}}}$ ,  $^2\text{J}_{\text{AB'}/^2\text{J}_{\text{BC}}}$  und  $^3\text{J}_{\text{BB'}}$  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.  $^{31}\text{P}$ -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  $^{31}\text{P}$ -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 $R^2$ )	
	$\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{L}_2$	$\text{P}_3\text{Se}_4\text{L}$
$\delta_{\text{A}}$	1,40 (0,970)	0,72 (0,720)
$\delta_{\text{B}}$	0,91 (0,965)	0,63 (0,973)
$^1\text{J}_{\text{AB}}$	0,99 (0,992)	0,90 (0,947)
$^2\text{J}_{\text{AA'}/\text{AC}}$	0,93 (0,967)	0,65 (0,787)
$^2\text{J}_{\text{AB'}/\text{BC}}$	0,96 (0,920)	-0,58 (0,391)
$^3\text{J}_{\text{BB'}}$	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  $\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3\text{L}_2$ .

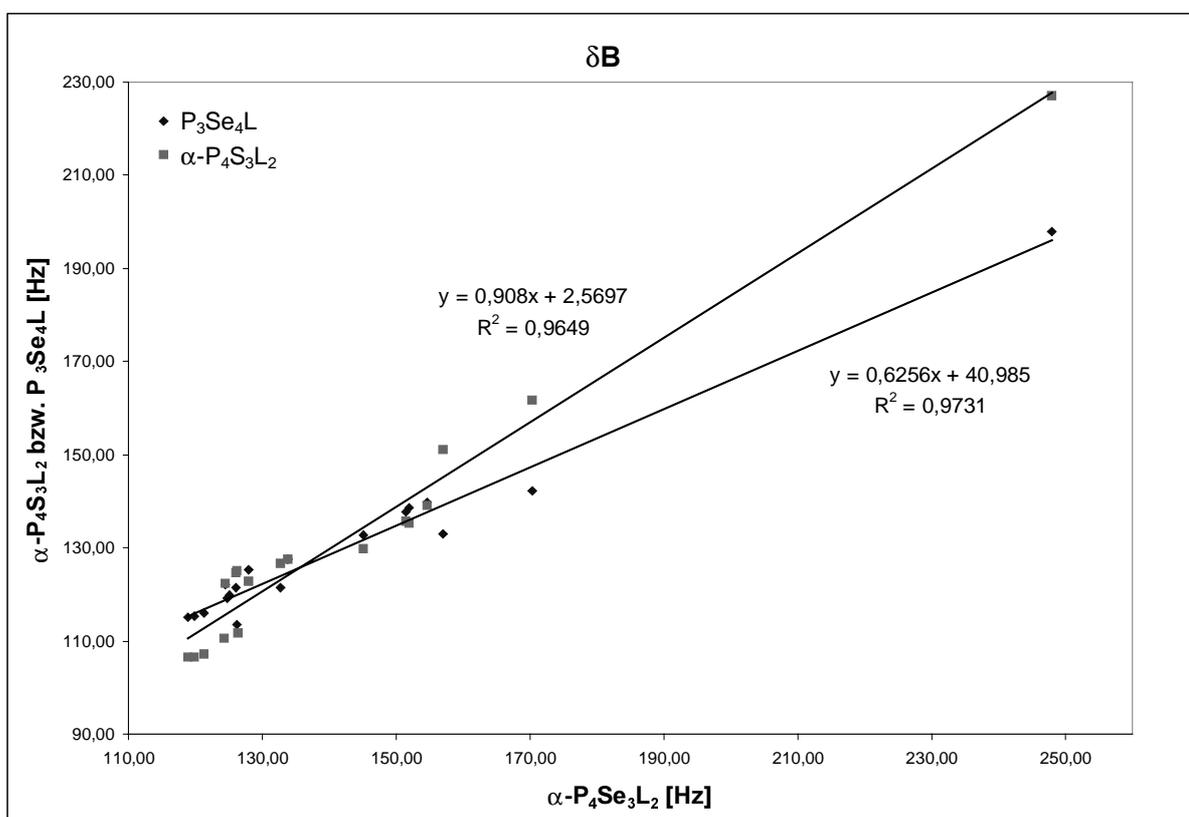
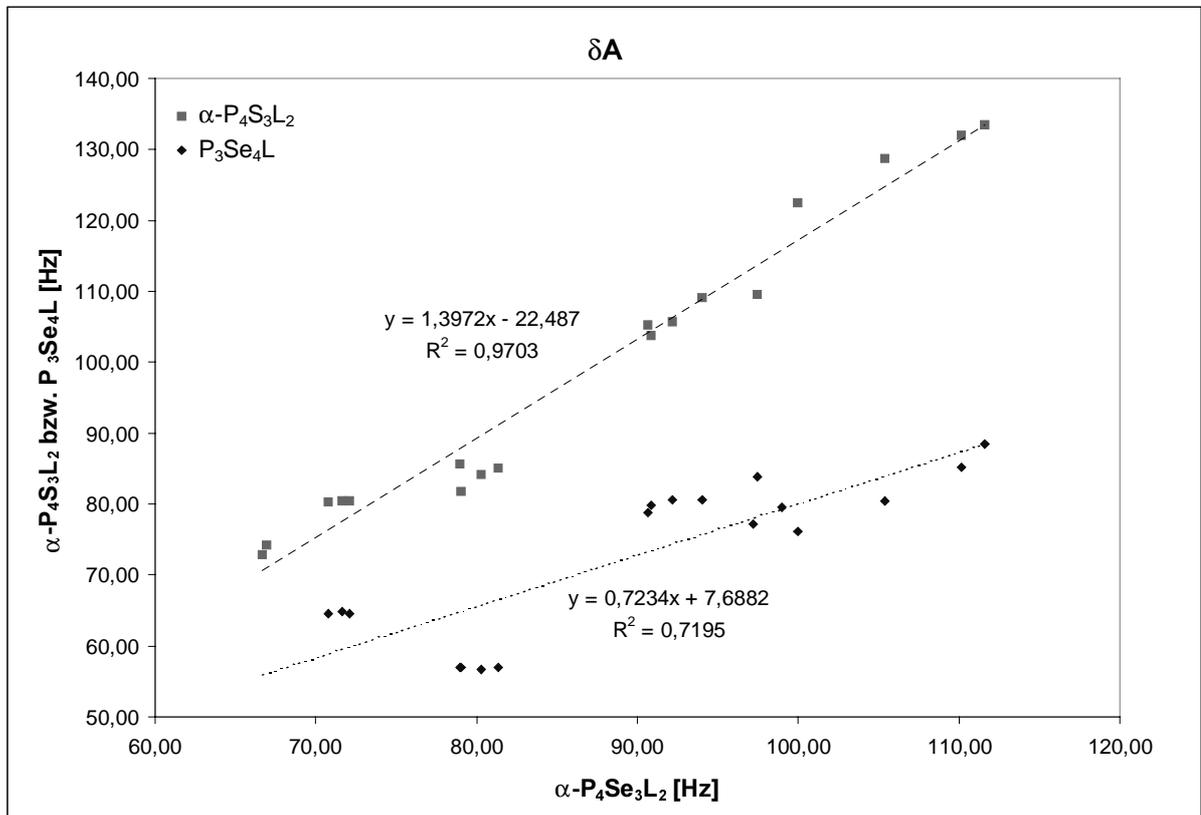
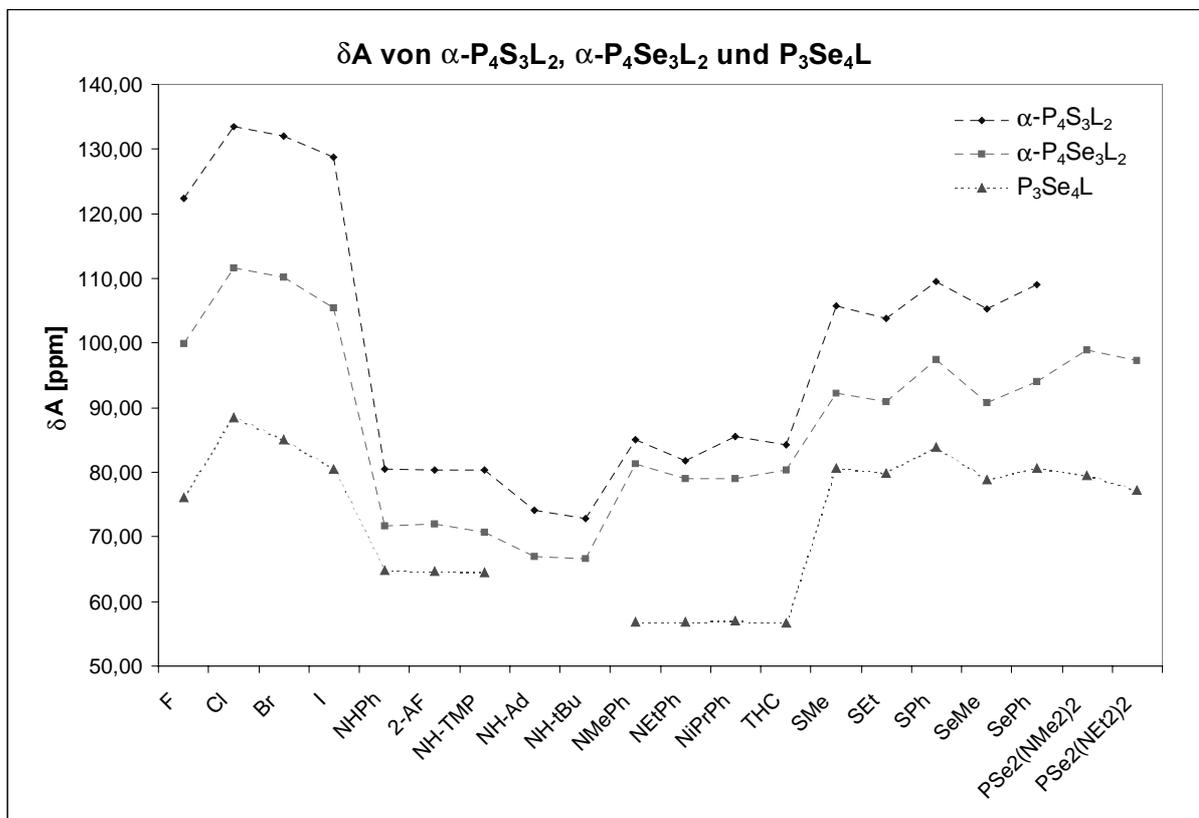


Abbildung 10: Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms B



**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<sub>B</sub>. Die Regression für die chemische Verschiebung von Phosphor A ist für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> mit R<sup>2</sup>=0,970 sehr gut, für P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L schlechter (R<sup>2</sup>=0,720) (Abb. 10). Die Diskrepanz im Falle von P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L wird vom unterschiedlichen Einfluß der Liganden NHR<sup>1</sup> und NPhR<sup>2</sup> verursacht. Abbildung 11 zeigt, daß die Differenzen der chemischen Verschiebungen  $\delta_A$  von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> und  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub>, sowie  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L mit Ausnahme der sekundären Amine überall ungefähr gleich sind. Der Kern P<sub>A</sub> in  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> und  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub> wird durch NPhR<sup>2</sup> stärker entschirmt als durch NHR<sup>1</sup>. Der entschirmende Einfluß ist jedoch im  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub> deutlich größer. Im Gegensatz dazu wird Phosphoratom A in P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L durch NPhR<sup>2</sup> im Vergleich zu NHR<sup>1</sup> 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  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 1,40 und für P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L 0,72. Die deutlich größere Abhängigkeit vom Substituenten bei  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> gegenüber  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>J<sub>AB</sub> ist für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L sehr gut (R<sup>2</sup>=0,992 bzw. 0,947) (Abb. 12). Die <sup>1</sup>J-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  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> mit 0,99 als auch für P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L 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<sub>A</sub>-P<sub>B</sub>-Gruppen verursacht werden.

Die statistische Analyse der <sup>2</sup>J<sub>AA'</sub>- bzw. <sup>2</sup>J<sub>AC</sub>-Kopplungen ergab für  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> einen sehr guten R<sup>2</sup>-Wert von 0,967 und für P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L 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 <sup>2</sup>J<sub>AB</sub>- bzw. <sup>2</sup>J<sub>BC</sub>-Kopplungen von  $\alpha$ -P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>L<sub>2</sub> und  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>L<sub>2</sub> ist gut (R<sup>2</sup>=0,920), für P<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>L ist der Korrelationskoeffizient allerdings schlecht (R<sup>2</sup>=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.

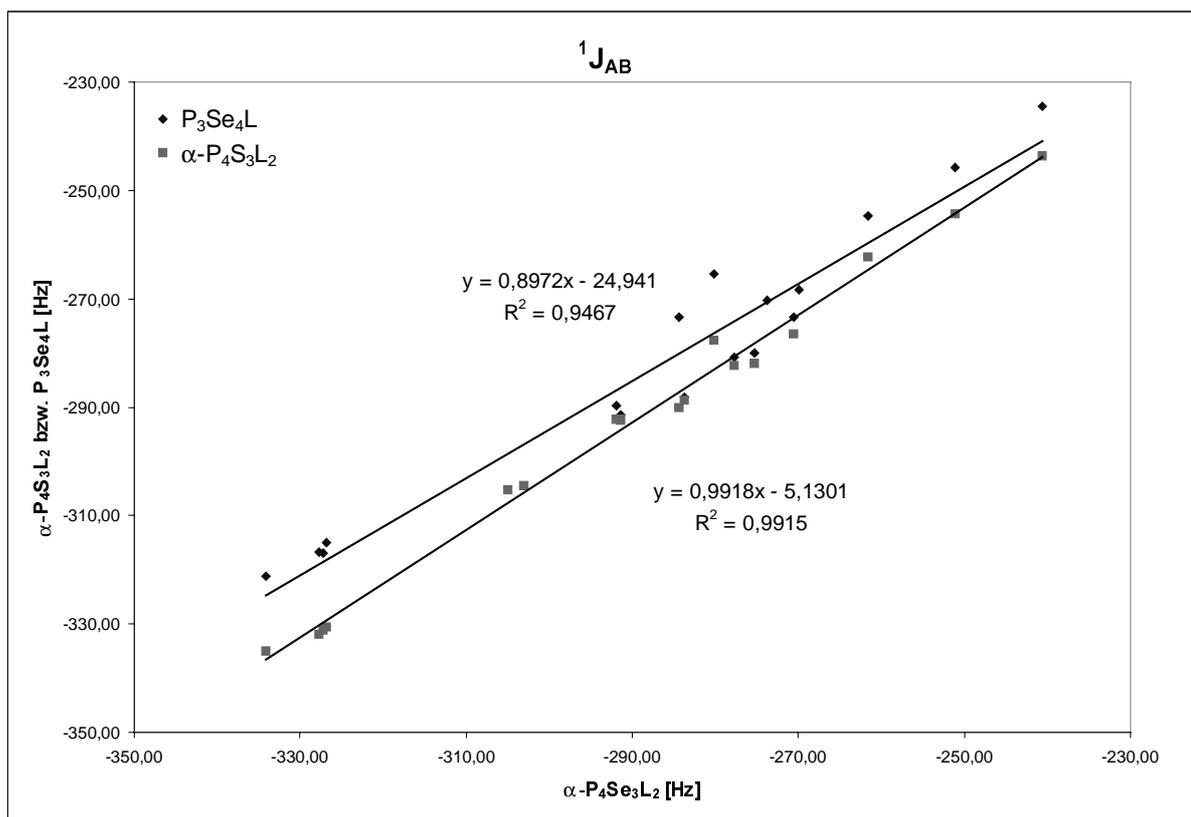


Abbildung 13: Die  ${}^1J_{AB}$ -Kopplung

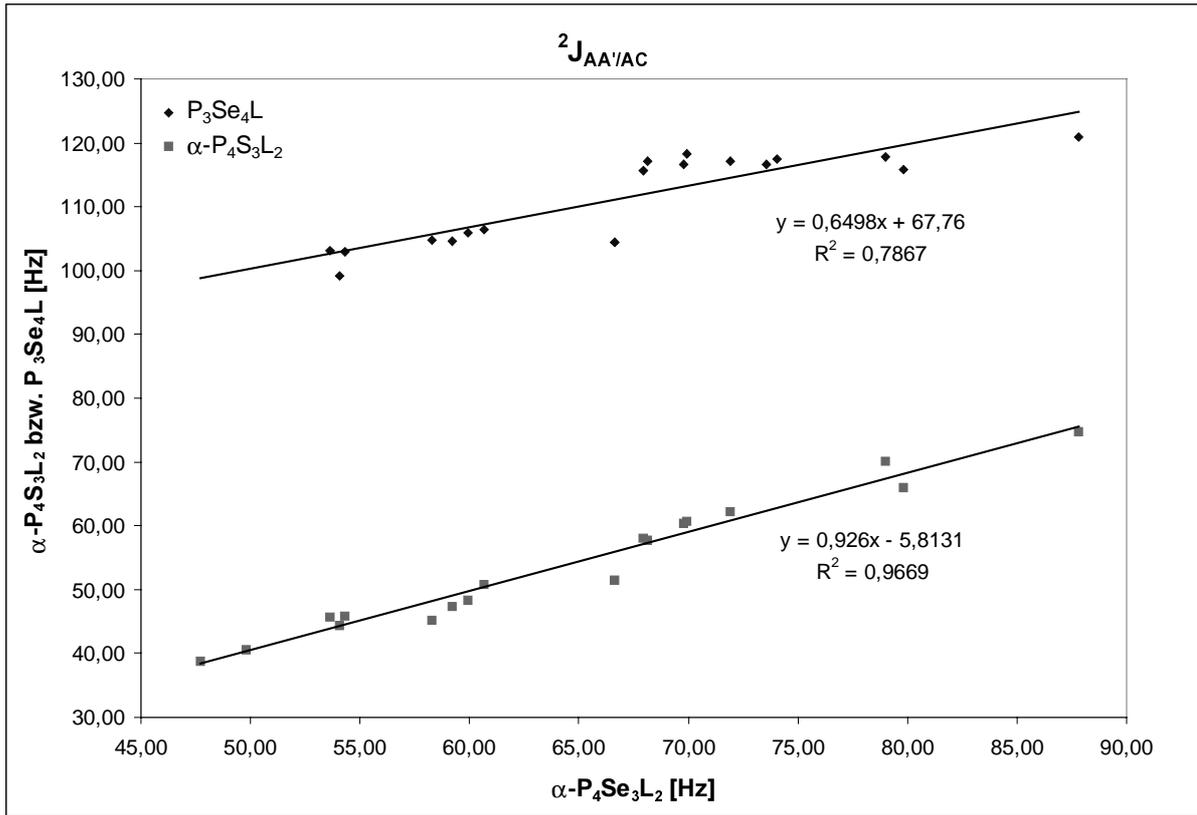


Abbildung 14: Die  ${}^2J_{AA'/AC}$ -Kopplung

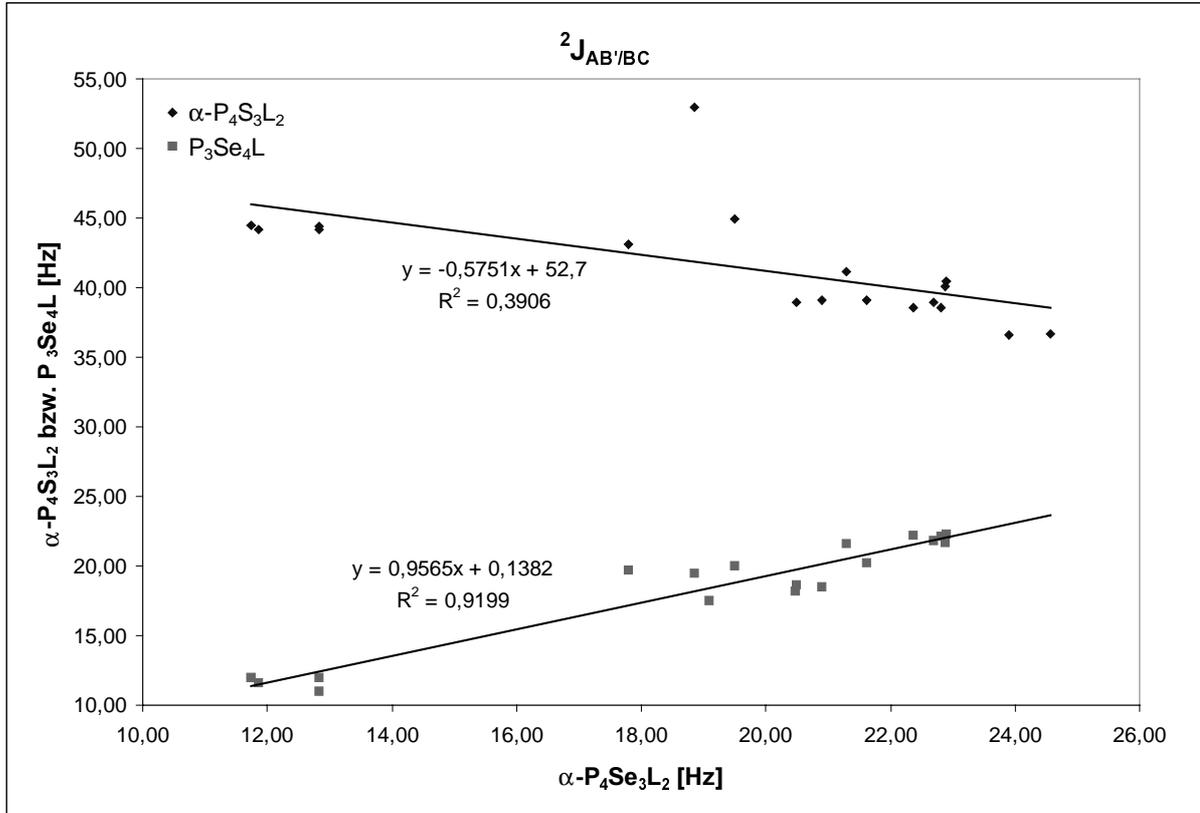


Abbildung 15: Die  ${}^2J_{AB'/BC}$ -Kopplung

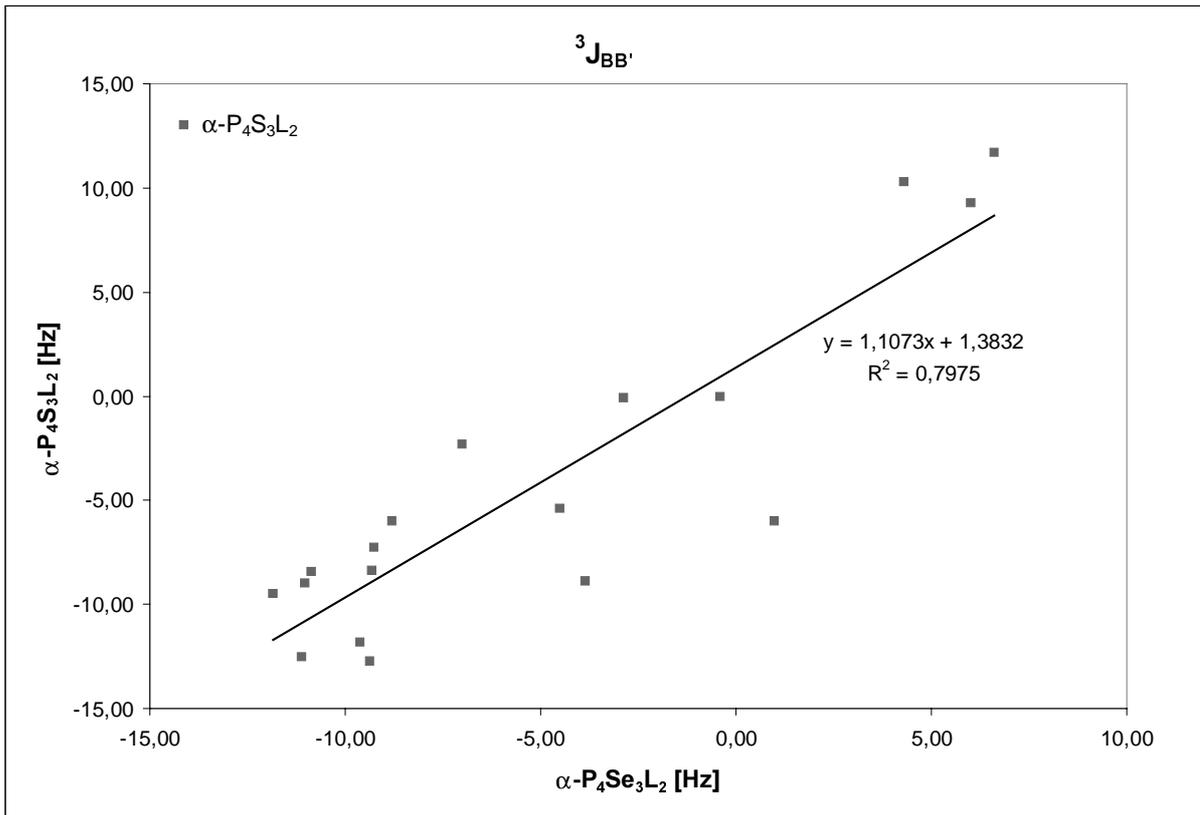


Abbildung 16: Die  ${}^3J_{BB'}$ -Kopplung

### 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  $\alpha$ - $P_4Se_3I_2$  bzw.  $P_3Se_4I$  mit Trimethylsilylmercaptan führte zu  $\alpha$ - $P_4Se_3$ - 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  $\beta$ - $P_4E_3(ER)_2$  (E = S oder Se, ER = SPh, SePh oder SeMe). Unter Umwandlung von  $\beta$ - $P_4S_3(ER)_2$  in die thermodynamisch stabilere  $\alpha$ -Form bildete sich  $\alpha$ - $P_4S_3(ER)_2$ . Aus  $\beta$ - $P_4Se_3(ER)_2$  entstand neben dem  $\alpha$ -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  $\beta$ - $P_4Se_4$  zugeschrieben werden konnten.

In den Kapiteln 3 und 6 wurden die Verbindungen  $\alpha$ - $P_4Se_3I_2$  und  $P_3Se_4I$  mit primären und sekundären Aminen umgesetzt. Die Reaktionen in Schwefelkohlenstoff führten zu *exo,exo*-Isomeren von  $\alpha$ - $P_4Se_3L_2$  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  $\alpha$ - $P_4Se_3I_2$  in der Reaktionslösung vorhanden. Dadurch entstehen Verbindungen des bisher unbekanntens Typs  $P_3Se_4SeP(Se)(NR^1R^2)_2$  und  $\alpha$ - $P_4Se_3(SeP(Se)(NR^1R^2)_2)_2$ .

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  $\alpha$ - $P_4S_3L_2$ ,  $\alpha$ - $P_4Se_3L_2$  und  $P_3Se_4L$  beeinflussen. Die Empfindlichkeit gegenüber der Substitution ist bei  $P_3Se_4L$  generell kleiner als bei den beiden anderen Gerüstmolekülen. Bei  $\alpha$ - $P_4S_3L_2$  und  $\alpha$ - $P_4Se_3L_2$  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  $\delta_B$  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. $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von $\text{P}_5\text{S}_2(\text{SMe})$

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

## 9.2. NMR-Daten

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

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

	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_C$	$J_{AB}$	$J_{AC/AA'}$	$J_{AB'/BC}$	$J_{BD/BB'}$	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.