

# Von *t*-Butylphosphonsäure zum ersten Bismutphosphonatcluster

Michael Mehrling,<sup>1</sup> Markus Schürmann,<sup>1</sup> Ralf Ludwig<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universität Dortmund, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, D-44221 Dortmund, Germany.

(Tel./ Fax: (49) 231-7553800 / 7555048, E-mail: mmeh@platon.chemie.uni-dortmund.de)

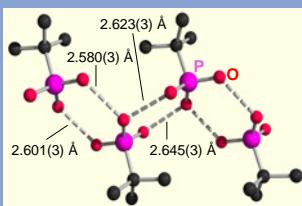
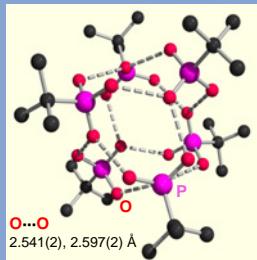
<sup>2</sup>Universität Dortmund, Physikalische Chemie, D-44221 Dortmund

(Tel.: (49) 231-7553800, E-mail: mmeh@platon.chemie.uni-dortmund.de)

Metallphosphonate stellen eine in den letzten Jahren intensiv untersuchte Verbindungsklasse dar. Dies geht sowohl auf ihre strukturelle Vielfalt als auch auf die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten als Ionenaustauscher, Molekularsiebe, Sensoren, photochemisch aktive Materialien oder Katalysatoren zurück.<sup>1</sup> Die meisten Metallphosphonate bilden polymere Netzwerke. Durch den Einsatz von *t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> konnten aber auch molekulare Cluster isoliert werden.<sup>2-4</sup> Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Metallphosphonaten haben wir einen Bismutphosphonat-Cluster strukturell charakterisiert, der zwölf Bismutatome enthält. Die Stabilisierung des Clusters gelang mit *t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. Ausserdem haben wir durch das Zusammenspiel experimenteller und theoretischer Untersuchungen die Strukturprinzipien der *t*-Butylphosphonsäure im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase aufgeklärt.

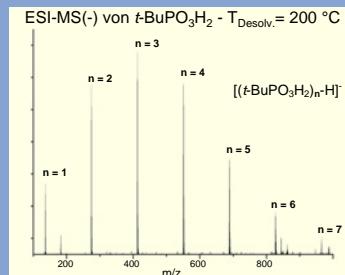
## *t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> im Festkörper

*t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> kristallisiert aus CDCl<sub>3</sub> in Form eines H-Brücken gebundenen hexameren Clusters...



...woegen die Verwendung von Acetonitril oder THF zur Bildung eines Polymers führt.

## *t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> in Lösung und in der Gasphase

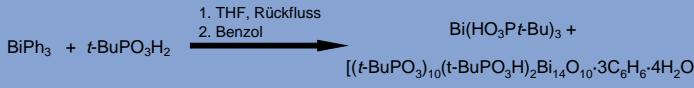
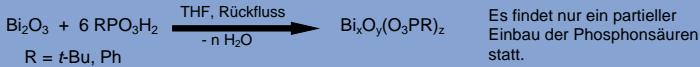


ESI-MS: Es können in Abhängigkeit von der Desolvatisierungs temperatur und der Skimmer spannung Spezies der Zusammensetzung  $[(t\text{-BuPO}_3\text{H}_2)_n\text{-H}]^+$  ( $n = 1\text{-}7$ ) detektiert werden. Mit steigender Temperatur und Spannung nimmt die Population der größeren Cluster ab. Ab initio MO Rechnungen stimmen mit diesem Ergebnis überein.

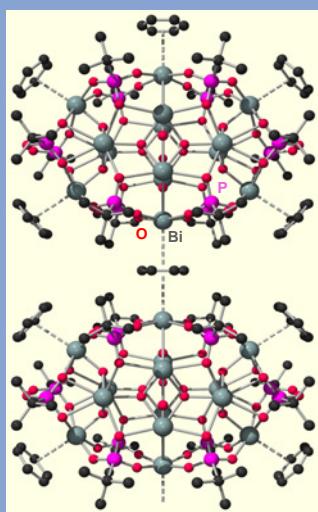
Unter der Annahme, dass *t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> bestrebt ist, die maximal mögliche Anzahl von H-Brücken auszubilden, wurden die optimierten Cluster-Strukturen (*t*-BuPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 1\text{-}6$ , C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) berechnet. In der Tabelle sind die B3LYP/6-31G\* Energien ( $E_{\text{B3LYP}}$ ), die cointerpoise-korrigierten B3LYP/6-31G\* Energien ( $E_{\text{CP}}$ ), die mittlere H-Brücken Bindungsenergie pro Molekül ( $\Delta E_{\text{HB}}$ ), die mittlere NBO-Delokalisierungsgenergie ( $\Delta E_{n\rightarrow n+1}$ ) und der Ladungstransfer ( $q_{\text{CT}}$ ) aufgeführt.<sup>5,6</sup> Die Delokalisierung der Ladungsdichte über das H-Brücken-Netzwerk und der damit verbundene kooperative Effekt erklären die energetische Bevorzugung des hexameren Clusters. Lineare Strukturen (P<sub>4</sub>) sind energetisch ungünstiger als die entsprechenden Cluster (C<sub>4</sub>).

$E_{\text{B3LYP}}$ , au	$E_{\text{CP}}$ , au	$\Delta E_{\text{HB}}$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta E_{n\rightarrow n+1}$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$q_{\text{CT}}$ , e
C <sub>1</sub> -726.1509386	-	-	-	-
C <sub>2</sub> -1452.3426619	-1452.299701	43.187	41.48	0.105
C <sub>3</sub> -2178.5439958	-2178.523878	62.191	56.98	0.108
C <sub>4</sub> -2904.7355549	-2904.705876	67.030	64.29	0.119
C <sub>5</sub> -3630.9406356	-3630.900509	76.568	66.26	0.120
C <sub>6</sub> -4357.1478472	-4357.097635	84.017	72.30	0.134
P <sub>4</sub> -2904.7201746	-2904.695458	60.192	-	-

## Herstellung von Bismutphosphonaten



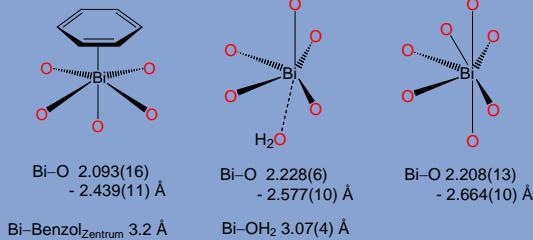
## Der erste Bismutphosphonatcluster [(*t*-BuPO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(*t*-BuPO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>Bi<sub>14</sub>O<sub>10</sub>·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O]



## Bismutphosphonate

Die Reaktion von Triphenylbismut mit Phosphonsäuren verläuft unter Eliminierung von Benzol und bietet einen einfachen Zugang zu Bismutphosphonaten. Als Nebenprodukt konnten wir einen Bismutphosphonat-Cluster mit zwölf Bismutatomen isolieren. Im Festkörper bildet dieser ein lineares Koordinationspolymer aus Bismutphosphonat-Clustern und Benzol.

## Koordinationspolyeder in [(*t*-BuPO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(*t*-BuPO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>Bi<sub>14</sub>O<sub>10</sub>·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O]



## Literatur

- [1] A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371.
- [2] M. G. Walawalkar, H. W. Roessy, R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 117.
- [3] M. Mehrling, G. Guerrero, F. Dahan, P. H. Mutin, A. Vieux, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3325.
- [4] V. Chandrasekhar, S. Kingsley, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2410.
- [5] M. J. Frisch et al., Gaussian 98 (Gaussian, Pittsburgh, Pennsylvania).
- [6] NBO 4.0 Program Manual, University of Wisconsin Theoretical Chemistry Institute Technical Report WISC-TCI-756 (USA: University of Wisconsin).

## Danksagung

Wir danken Prof. Dr. K. Jurkschat für die Unterstützung unserer Arbeiten.