

# „Hypervalente“ Verbindungen

Stabile hypervalente  
Verbindungen

B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

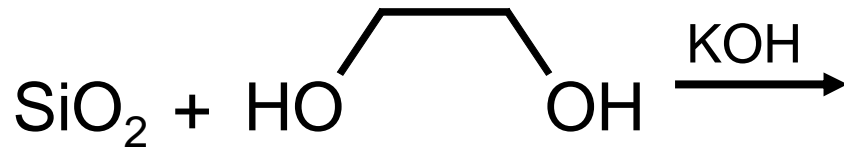
keine stabile  
hypervalente  
Verbindung

Radioaktiv

synthetisch nützlich

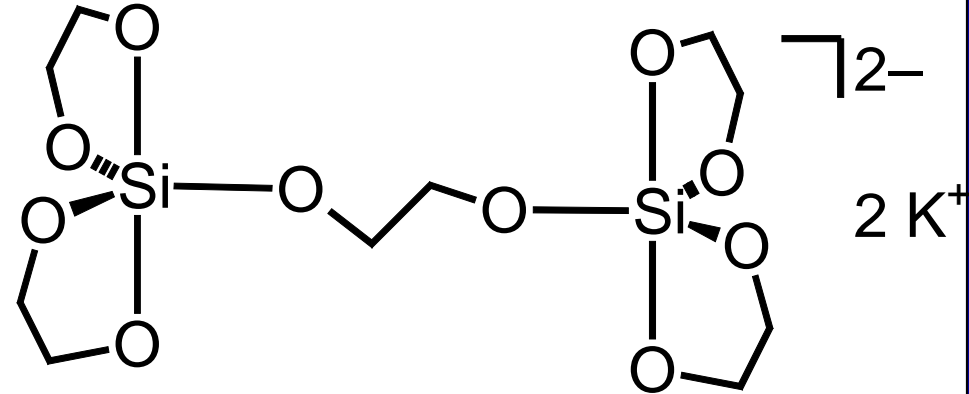
# Stabile „hypervalente“ Silicium-Verbindungen

Chemie mit Sand...

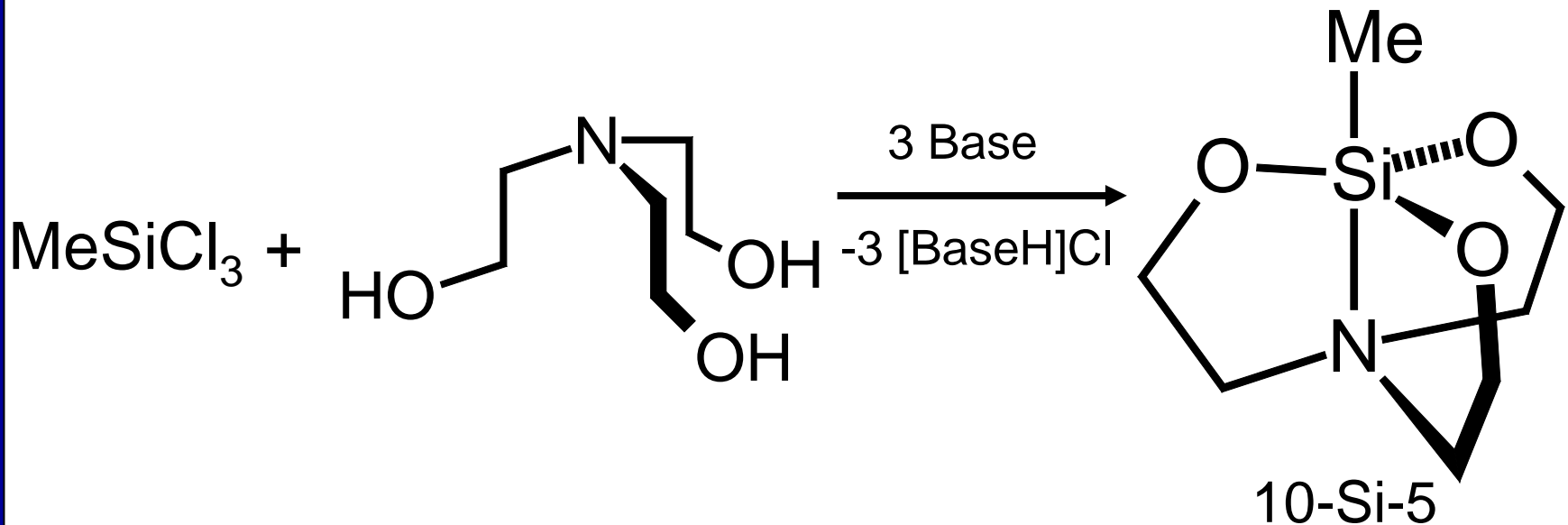


Silicagel: 1-2 h

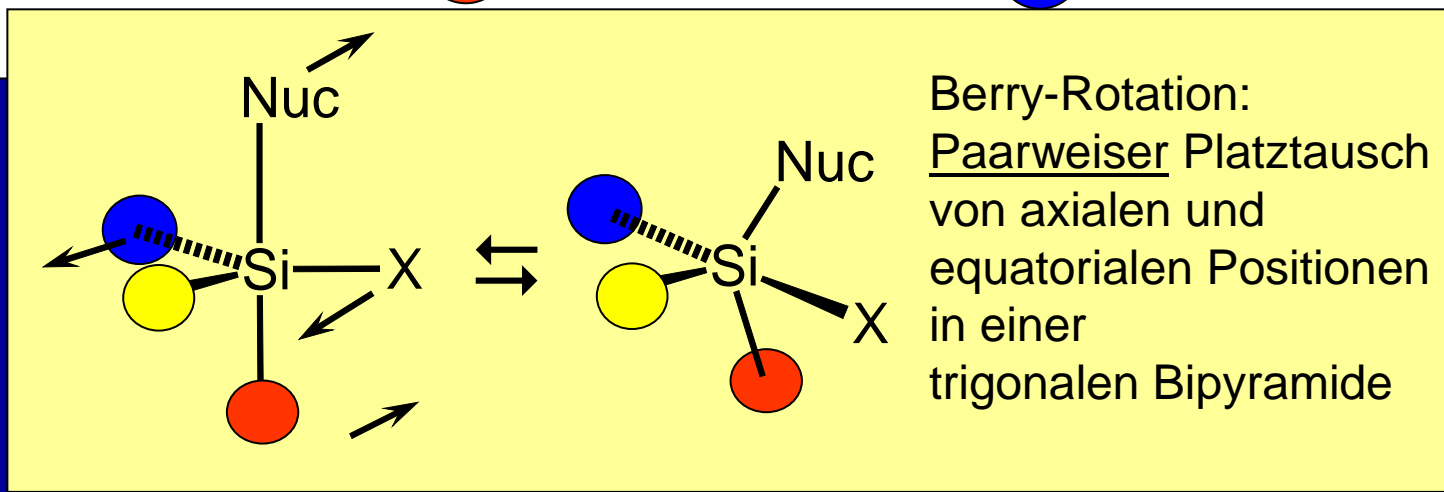
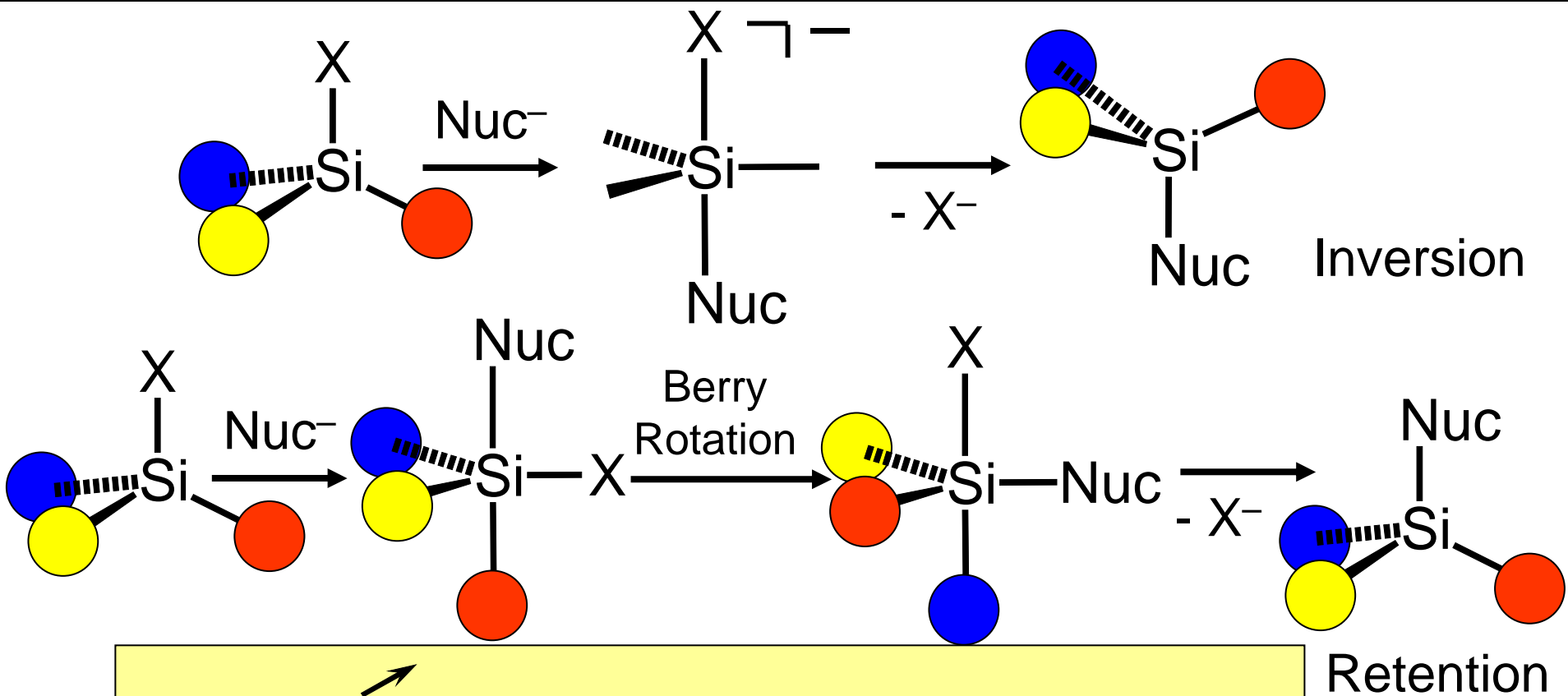
Sand: 200 h



Nature, 1991, 353, 642

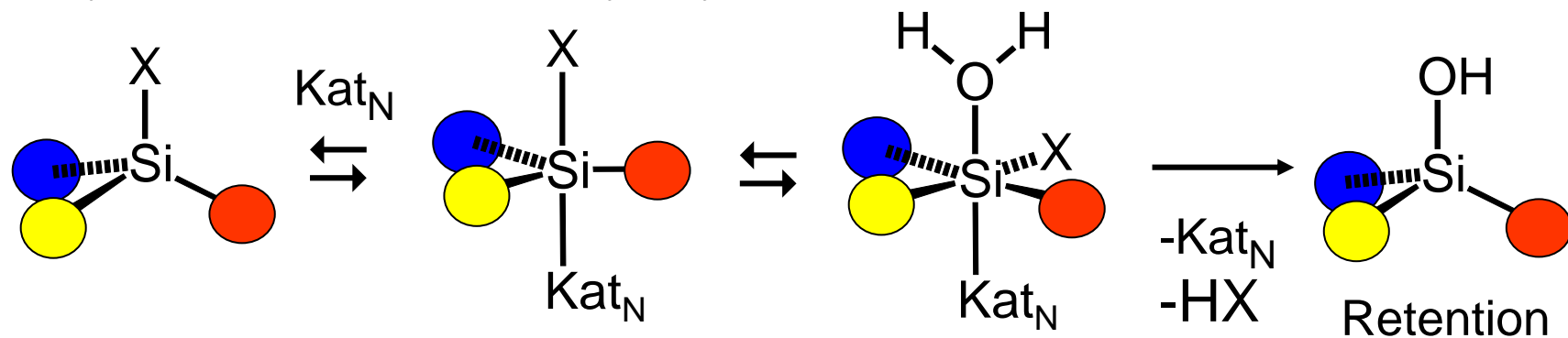


# „Hypervalente“ Silicium-Verbindungen als Zwischenprodukte in nucleophilen Substitutionen

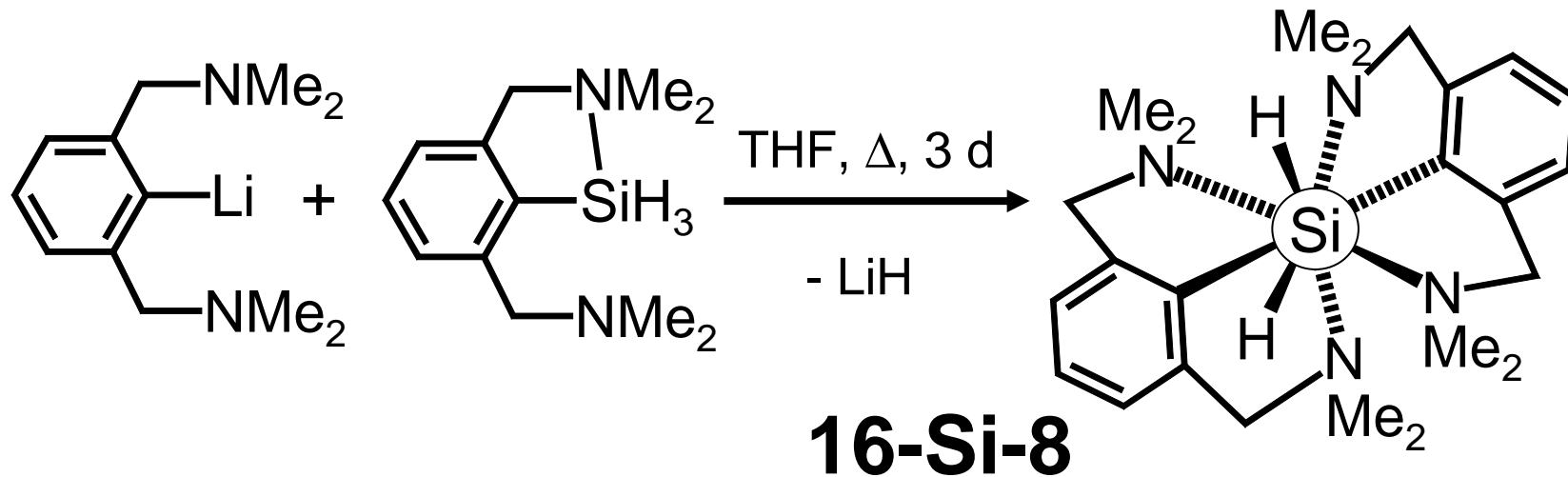
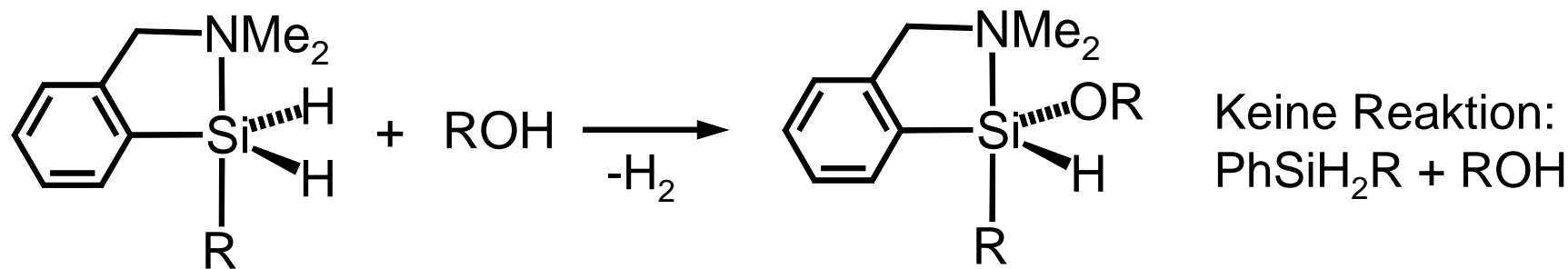


# „Hypervalente“ Silicium-Verbindungen

Katalyse der stereoselektiven Hydrolyse durch Nucleophile, Kat<sub>N</sub>

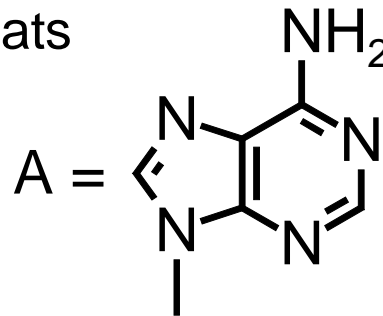
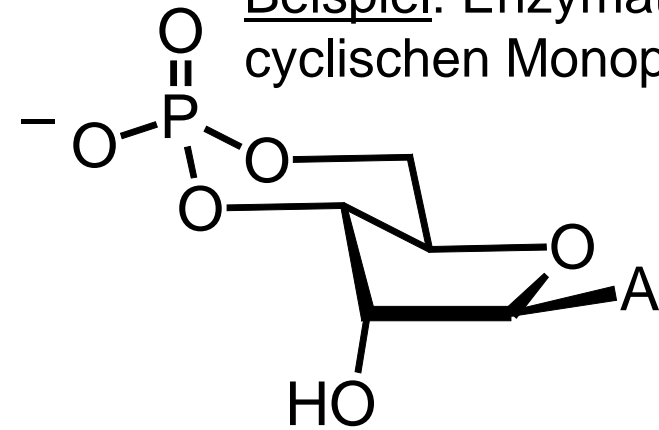


Aktivierung von Si-H, Si-O und Si-N-Bindungen:

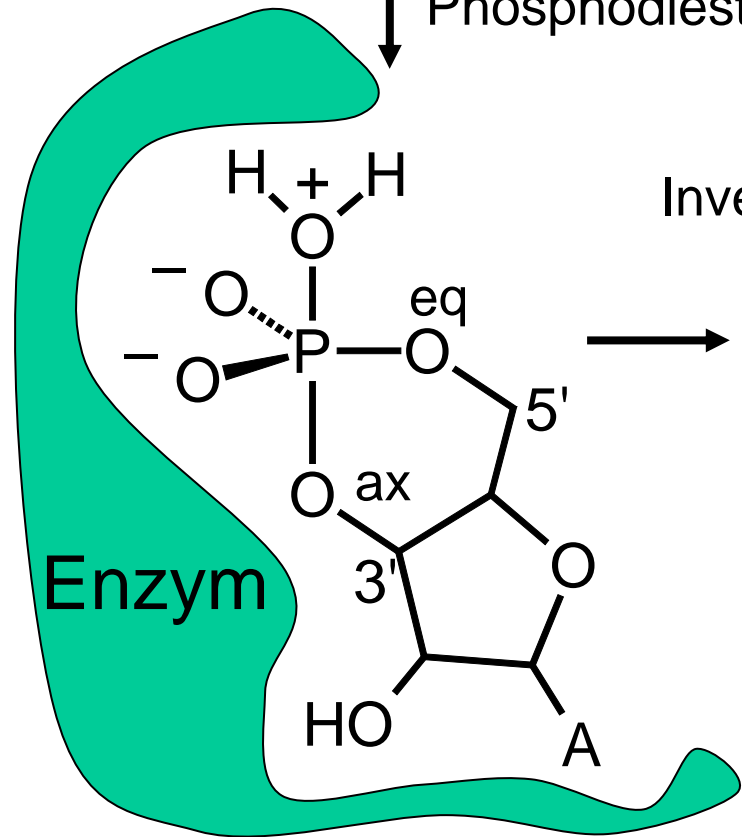


# „Hypervalente“ Phosphor-Verbindungen

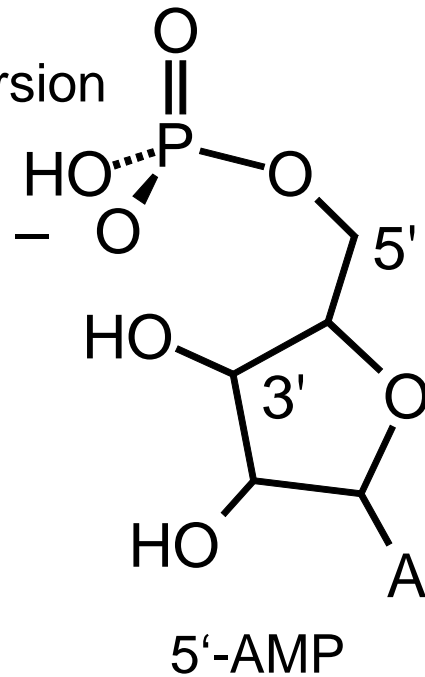
Beispiel: Enzymatische Hydrolyse eines cyclischen Monophosphats



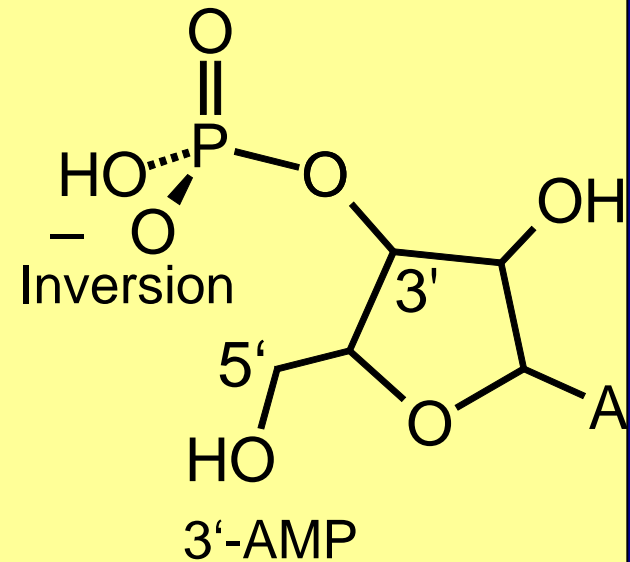
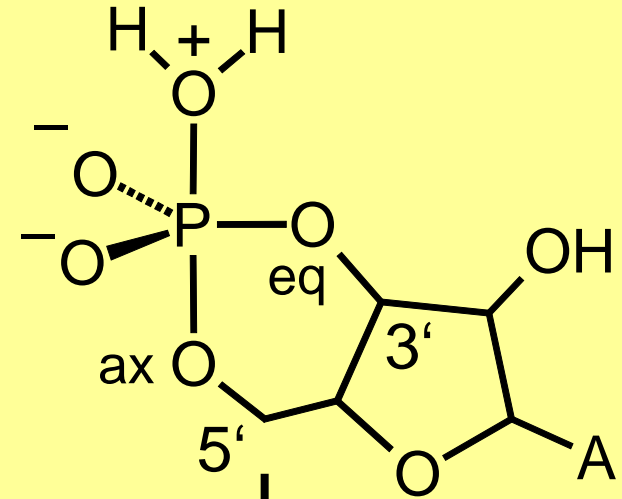
Phosphodiesterase



Inversion



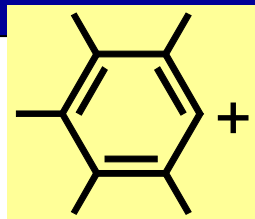
Nicht-enzymatische Hydrolyse





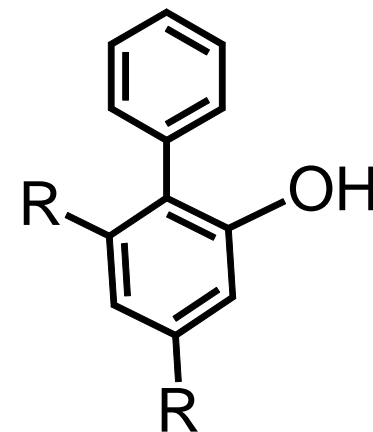
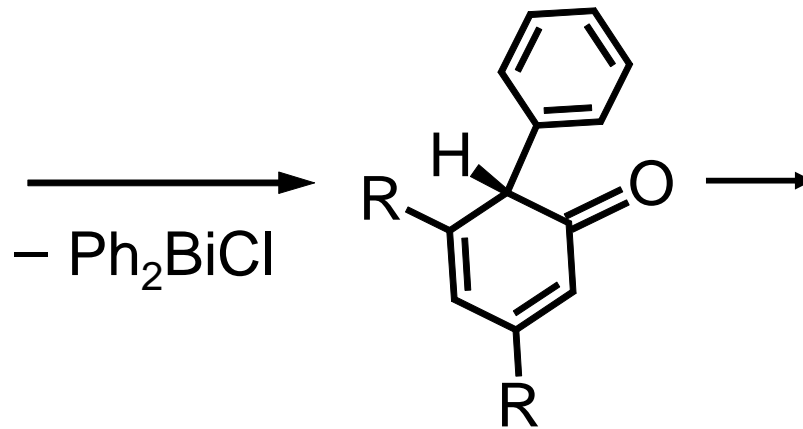
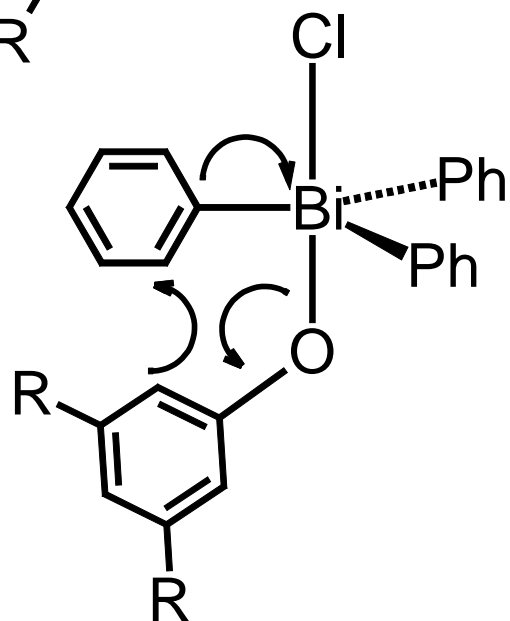
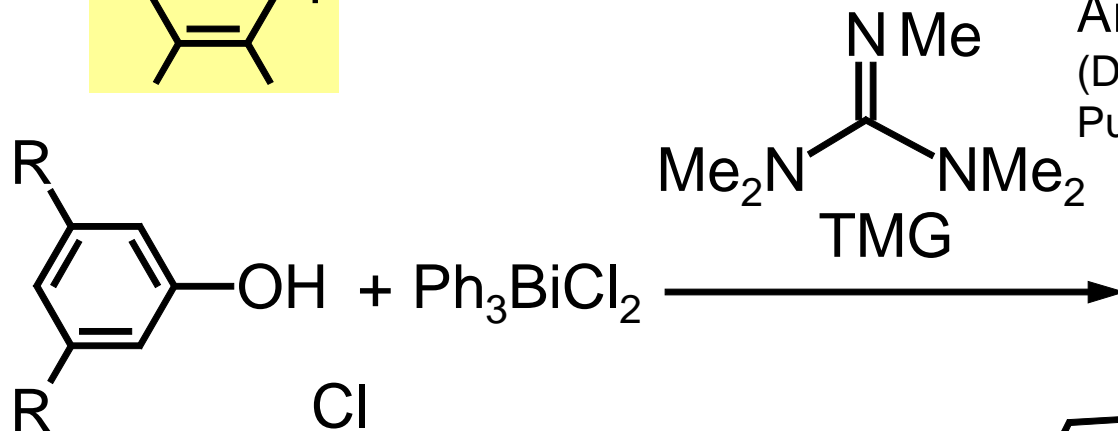
# „Hypervalente“ Bismut-Verbindungen in der organischen Synthese

Überträger von:



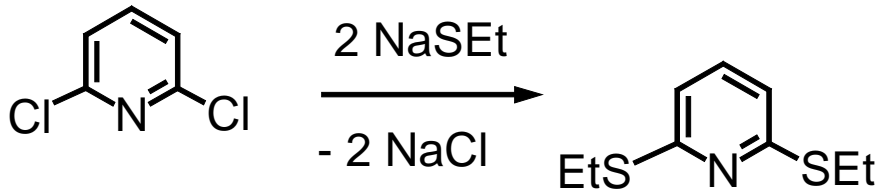
Beispiel:

Arylium-Phenolat-Kopplung  
(D.Barton,  
Pure&Appl. Chem. 1987, 59, 937.)

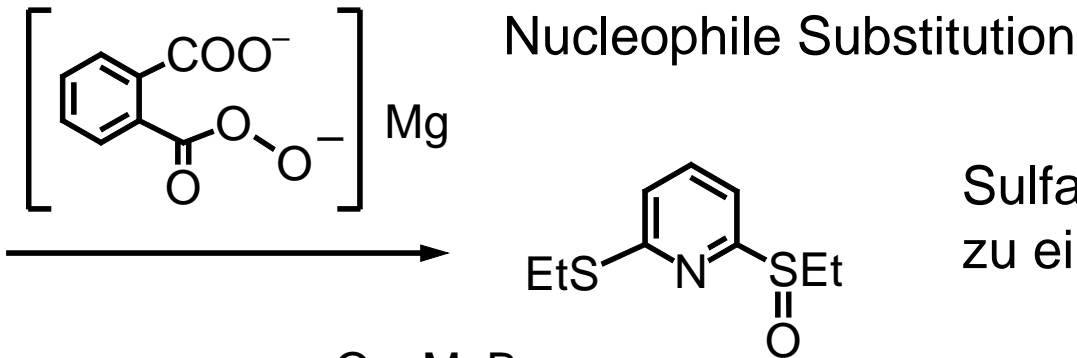


82%

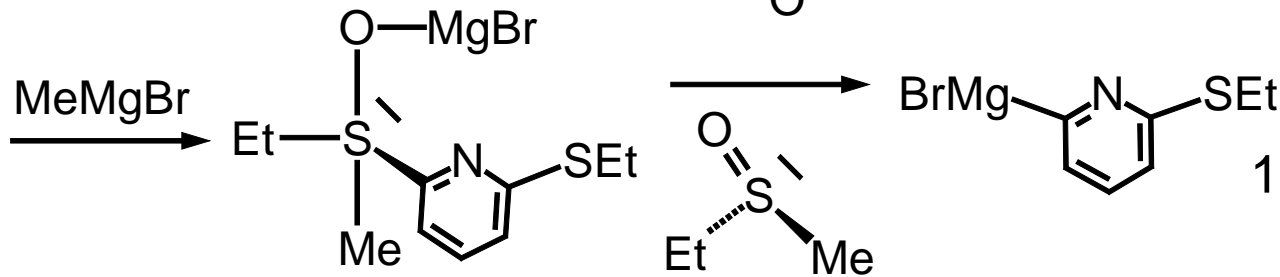
# „Hypervalente“ Schwefel-Verbindungen in der organischen Synthese



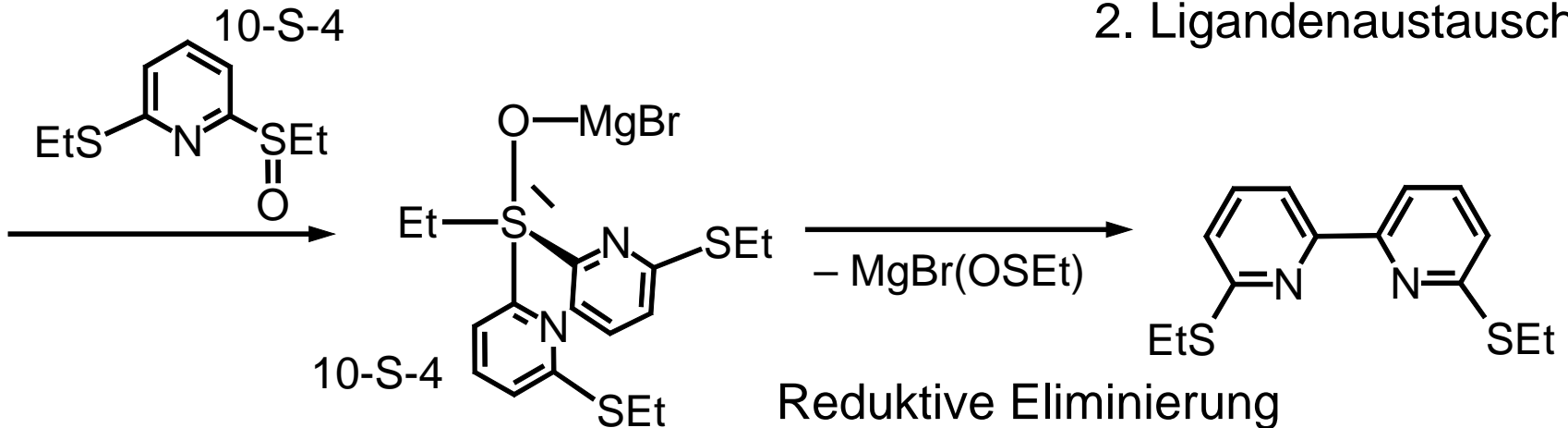
Beispiel: Synthese von Oligopyridinen  
via Sulfurane



Sulfanoxidation mit einer Persäure  
zu einem Sulfoxid



1. 1,2-Addition eines Nucleophils an S=O;
2. Ligandenaustausch



Reduktive Eliminierung

# Interhalogen-Verbindungen

Mit Hilfe der Interhalogenverbindungen lassen sich einige grundsätzliche Reaktionstypen in der anorganischen Chemie mit einfachen binären und real existierenden Modellverbindungen diskutieren:

- a) oxidative Addition, reduktive  $\alpha$ -Eliminierung
- b) Redoxchemie (Kom- bzw. Disproportionierung)
- c) Lewis-Säure-Base-Chemie

# Neutrale Interhalogen-Verbindungen

AB-Typ: Cl-F, Br-F, I-F, Br-Cl, I-Cl, I-Br

AB<sub>3</sub>-Typ: ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>3</sub>, (ICl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

AB<sub>5</sub>-Typ: ClF<sub>5</sub>, BrF<sub>5</sub>, IF<sub>5</sub>

AB<sub>7</sub>-Typ: IF<sub>7</sub>

Das Zentralatom

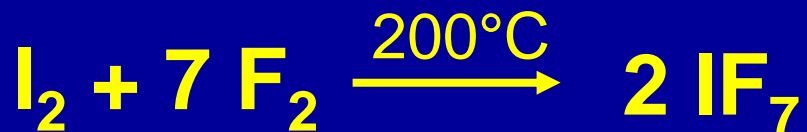
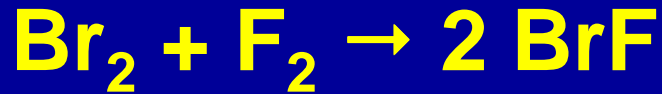
ist immer das elektropositivere,

das Ligandenatom

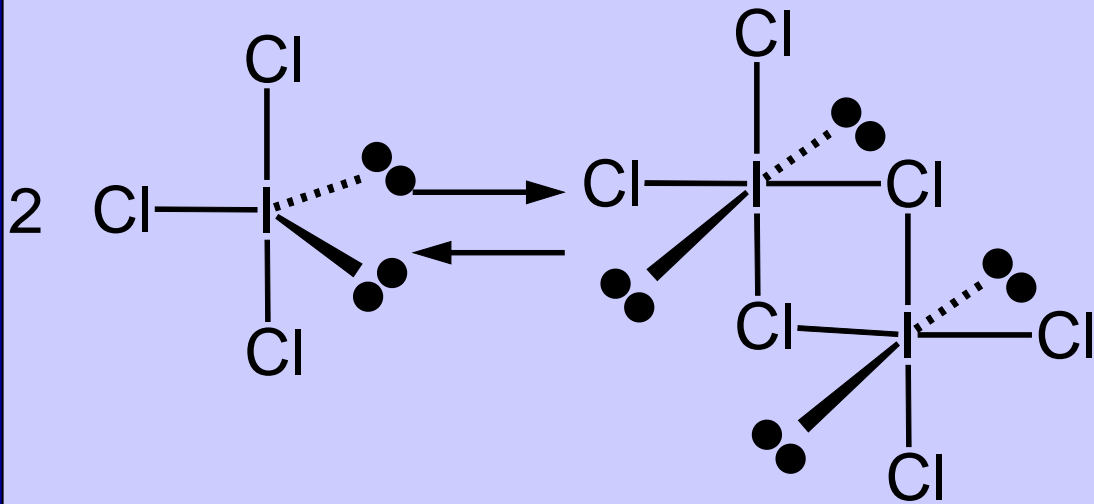
immer das elektronegativere Atom.

# Synthesen

aus den Elementen:



Die Strukturen von  $\text{ICl}_3$  und dem dimeren  $(\text{ICl}_3)_2$  lassen sich mit dem VSEPD-Modell erklären!



Die Entstehung der polyatomigen Interhalogenverbindungen erfolgt stufenweise.

# Mechanismen

Beispiel: Entstehung von BrF und BrF<sub>3</sub> aus den Elementen:

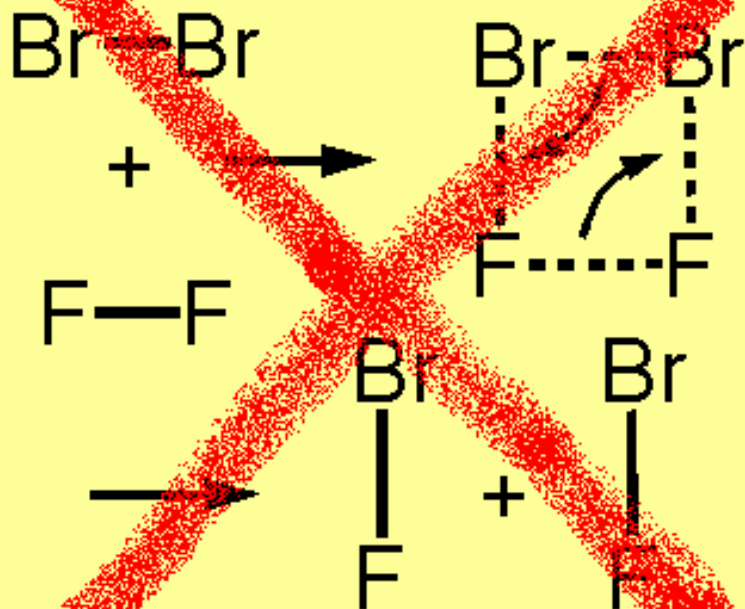


Reaktionssequenzen:

oxidative Addition,  $\alpha$ -Eliminierung

oxidative Addition

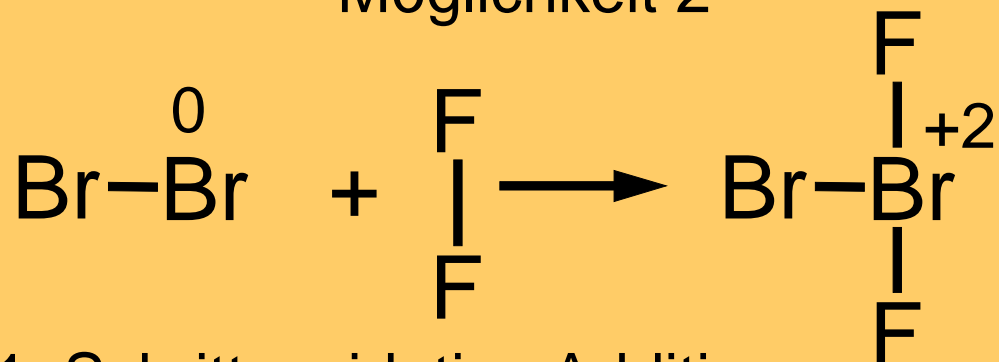
Möglichkeit 1



$\sigma$ -Bindungsmetathese

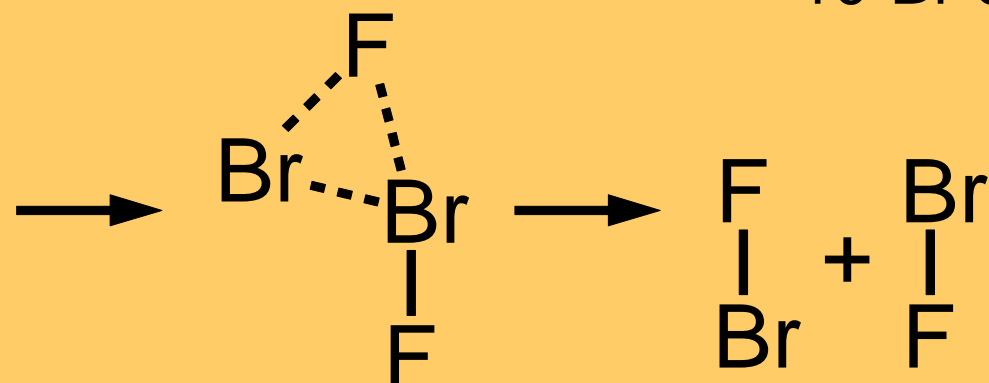
obwohl einstufig,  
energetisch ungünstig  
(Orbitalsymmetrie verboten)

Möglichkeit 2



1. Schritt: oxidative Addition

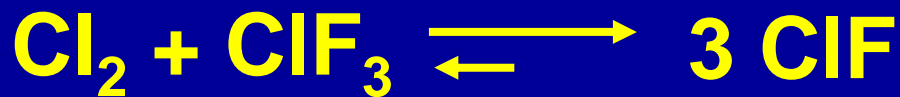
10-Br-3



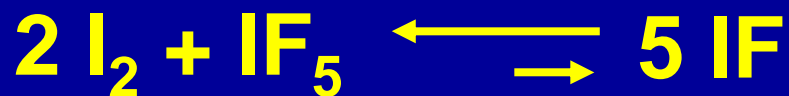
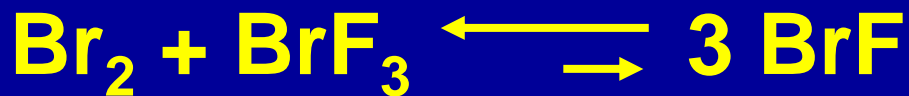
2. Schritt: reduktive  $\alpha$ -Eliminierung

energetisch günstig (Orbitalsymmetrie erlaubt)

## Stabilität



$\text{ClF}_3$  ist eine der reaktivsten chemischen Substanzen.



Nur bis  $-14^\circ\text{C}$  stabil

Neigung zur Disproportionierung nimmt mit zunehmender Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Ligandenatom zu.

Die Zerfallsneigung,  $2 \text{XY} \rightarrow \text{X}_2 + \text{Y}_2$ , nimmt mit abnehmender Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Ligandenatom zu, i.e.  $\text{IF}, \text{BrF}, \text{ClF} < \text{ICl} < \text{IBr} < \text{BrCl}$ .

Die Stabilität,  $\text{XY}_n \rightarrow \text{XY}_{n-2} + \text{X}_2$ , der mehratomigen Interhalogene nimmt mit zunehmender Grösse des Zentralatoms zu:  
i.e.  $\text{IF}_3 > \text{BrF}_3 > \text{ClF}_3$ .

# Kationische Halogen- und Interhalogenverbindungen

## Beispiele

2-atomige: ( $[\text{Cl}_2]^+$ ),  $[\text{Br}_2]^+$ ,  $[\text{I}_2]^+$

3-atomige:  $[\text{Cl}_3]^+$ ,  $[\text{ClF}_2]^+$ ,  $[\text{Br}_3]^+$ ,  $[\text{I}_3]^+$ ,  $[\text{BrF}_2]^+$ ,  
 $[\text{ICl}_2]^+$ ,  $[\text{IBr}_2]^+$

5-atomige:  $[\text{Br}_5]^+$ ,  $[\text{I}_5]^+$ ,  $[\text{IF}_4]^+$ ,  $[\text{ClF}_4]^+$

7-atomige:  $[\text{BrF}_6]^+$ ,  $[\text{IF}_6]^+$

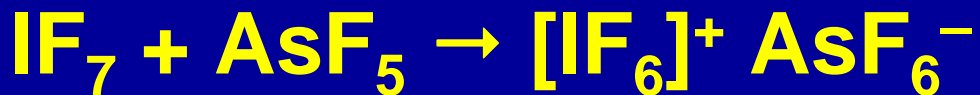
Spezialfall:  $[\text{I}_4]^{2+}$

# Synthesen

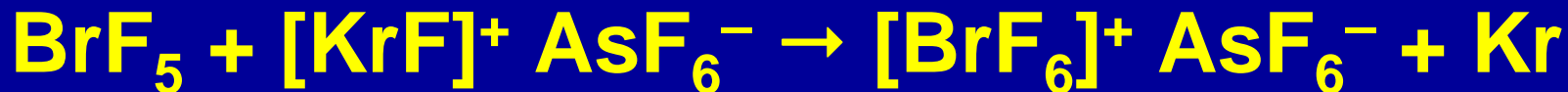
durch Oxidation



durch F<sup>-</sup> Abstraktion mit einer starken Lewis-Säure:



durch F<sup>+</sup>-Transfer (Lewis-Base-Reaktivität):



# Anionische Halogen- und Interhalogenverbindungen

## Beispiele

3-atomige:  $[\text{Br}_3]^-$ ,  $[\text{I}_3]^-$ ,  $[\text{ICl}_2]^-$ ,  $[\text{IBr}_2]^-$

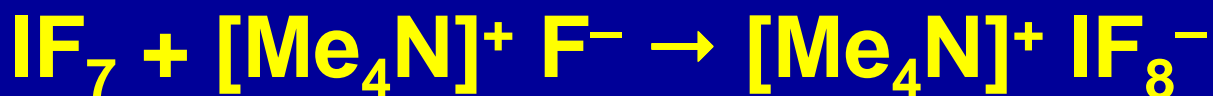
5-atomige:  $[\text{ClF}_4]^-$ ,  $[\text{BrF}_4]^-$ ,  $[\text{I}_5]^-$ ,

7-atomige:  $[\text{BrF}_6]^-$ ,  $[\text{IF}_6]^-$ ,  $[\text{I}_7]^-$

9-atomige:  $[\text{IF}_8]^-$

## Synthese

durch  $\text{F}^-$ -Transfer (Lewis-Säure-Reaktivität):



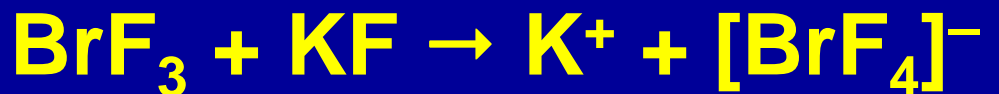
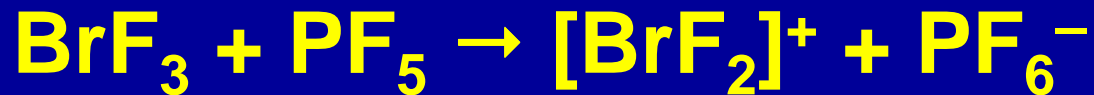
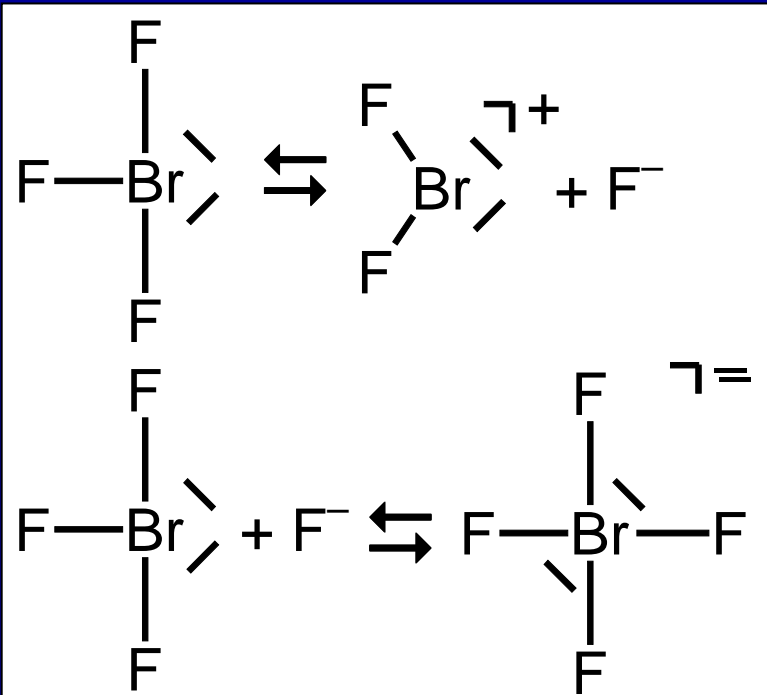
# Autodissoziation

## Beispiel



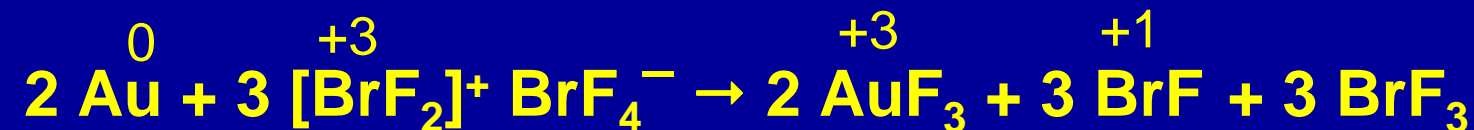
Solvens    *Solvo-Säure*    *Solvo-Base*

**Stoffe, die  $[\text{BrF}_2]^+$  erhöhen sind Solvo-Säuren;**  
**Stoffe, die  $[\text{BrF}_4]^-$  erhöhen sind Solvo-Basen.**



Interhalogenverbindungen werden als „wasserähnliche“, nicht-protische Lösungsmittel und Redoxmedien verwendet:

### Beispiel



$\text{AuF}_3$  ist eine stärkere Lewis-Säure (Solvo-Säure) als  $\text{BrF}_3$ :



### Gesamtreaktion

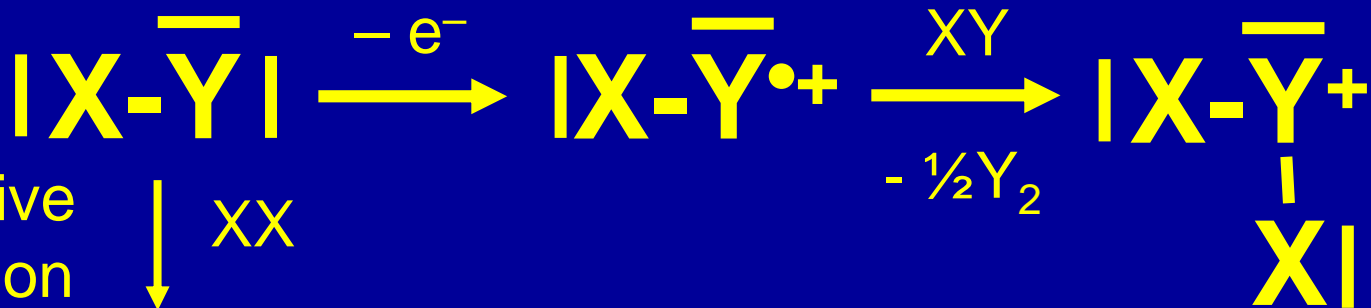


Fluorierungsmittel:  $\text{W} + \text{ClF} \rightarrow \text{WF}_6 + 3 \text{Cl}_2$ ;

$\text{U} + 3 \text{ClF}_6 \rightarrow \text{UF}_6 + 3 \text{ClF}$ ;  $\text{CO} + \text{ClF} \rightarrow \text{ClFC=O}$

# Reaktionstypen

Oxidation



oxidative  
Addition

XX



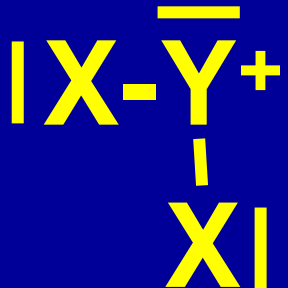
reduktive  
Eliminierung



+ X<sup>+</sup>

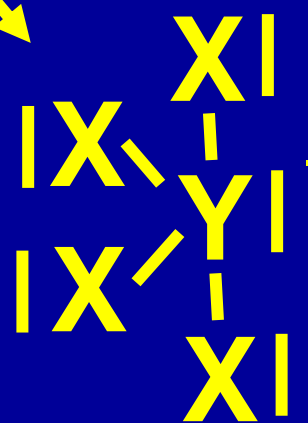


- X<sup>-</sup>



X<sup>-</sup>-Abstraktion

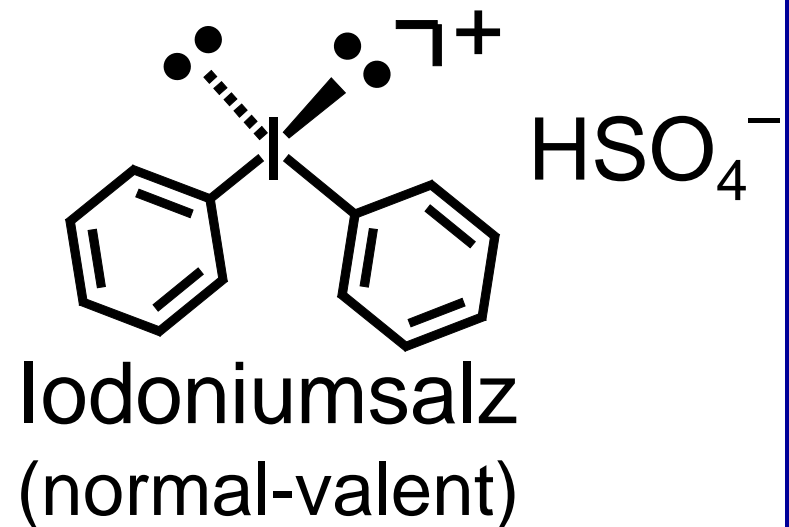
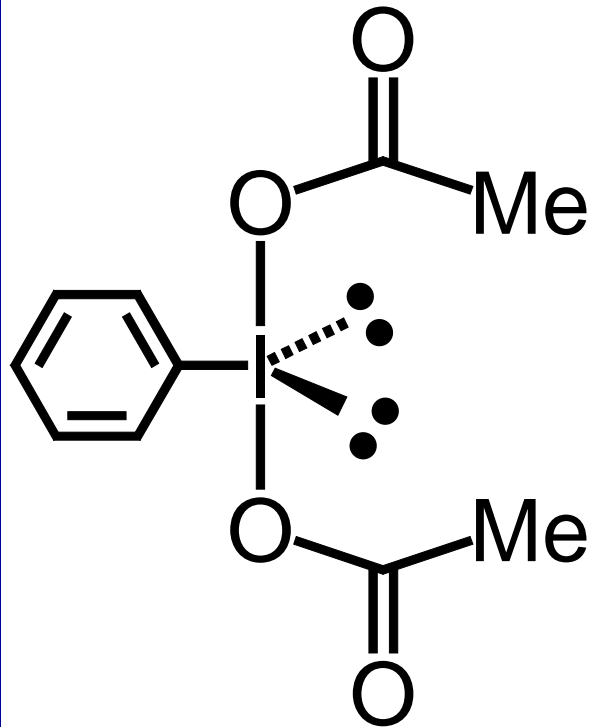
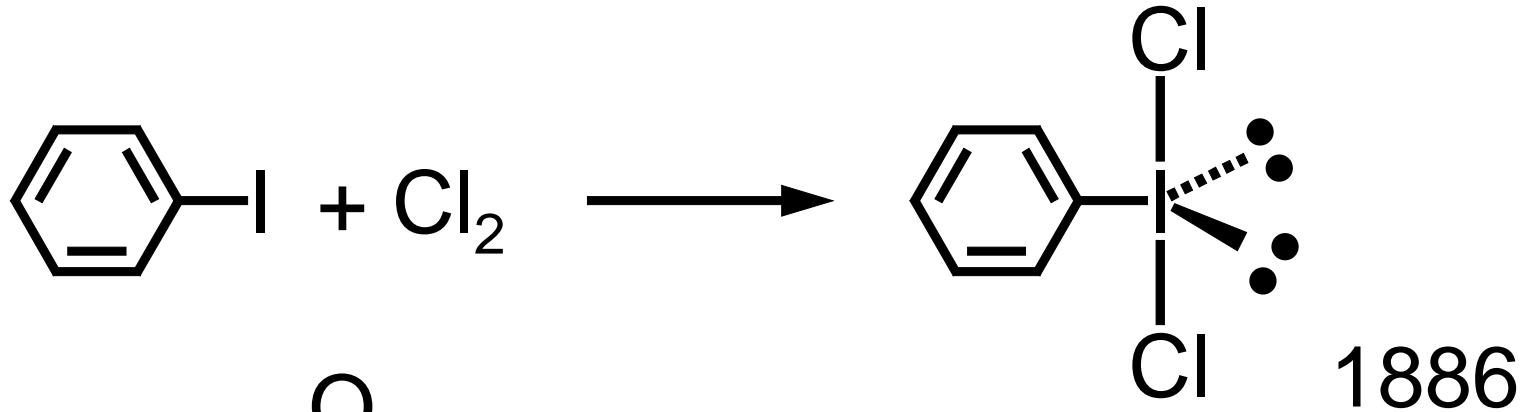
+ X<sup>-</sup>



YX<sub>3</sub> als Lewis-Säure

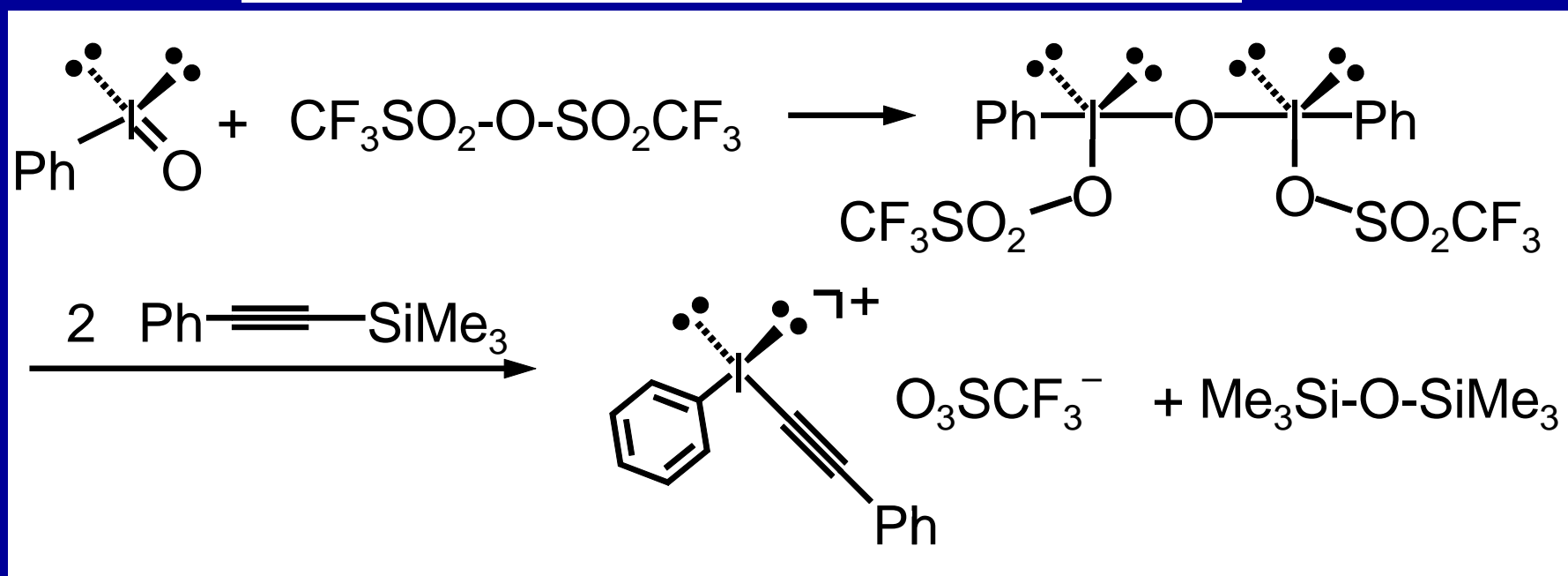
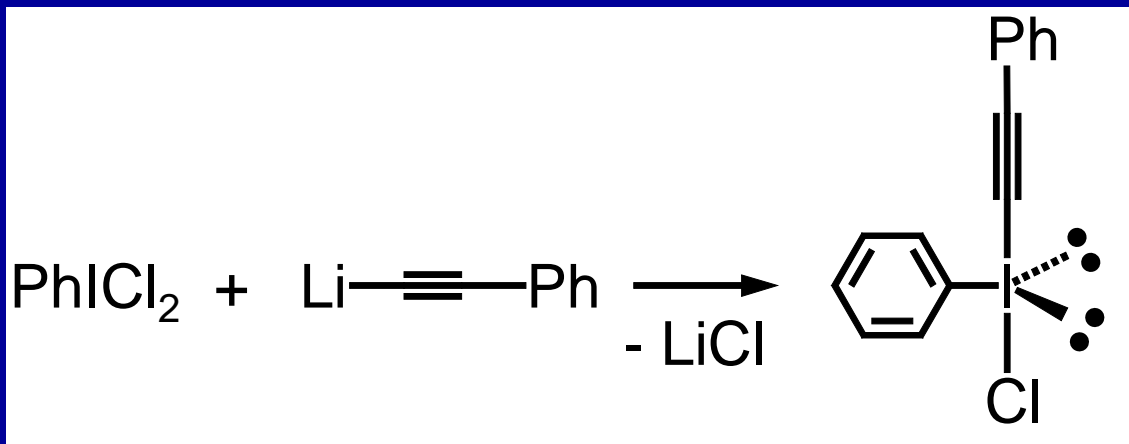
YX<sub>3</sub> als Lewis-Base

# Hypervalente Halogenverbindungen in der organischen Synthese: Organoiod-Verbindungen



# „Hypervalente“ Organoiod-Verbindungen als Alkinierungsreagenzien:

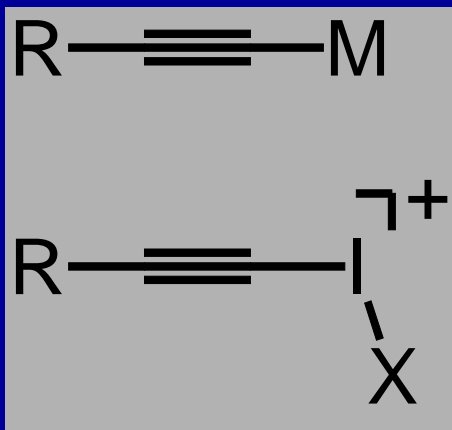
## A) Synthese von Alkynyliodverbindungen



**Ersatzreagenzien für Hg(II)-, Tl(III)- und Pb(IV)-Verbindungen mit geringer Toxizität.**

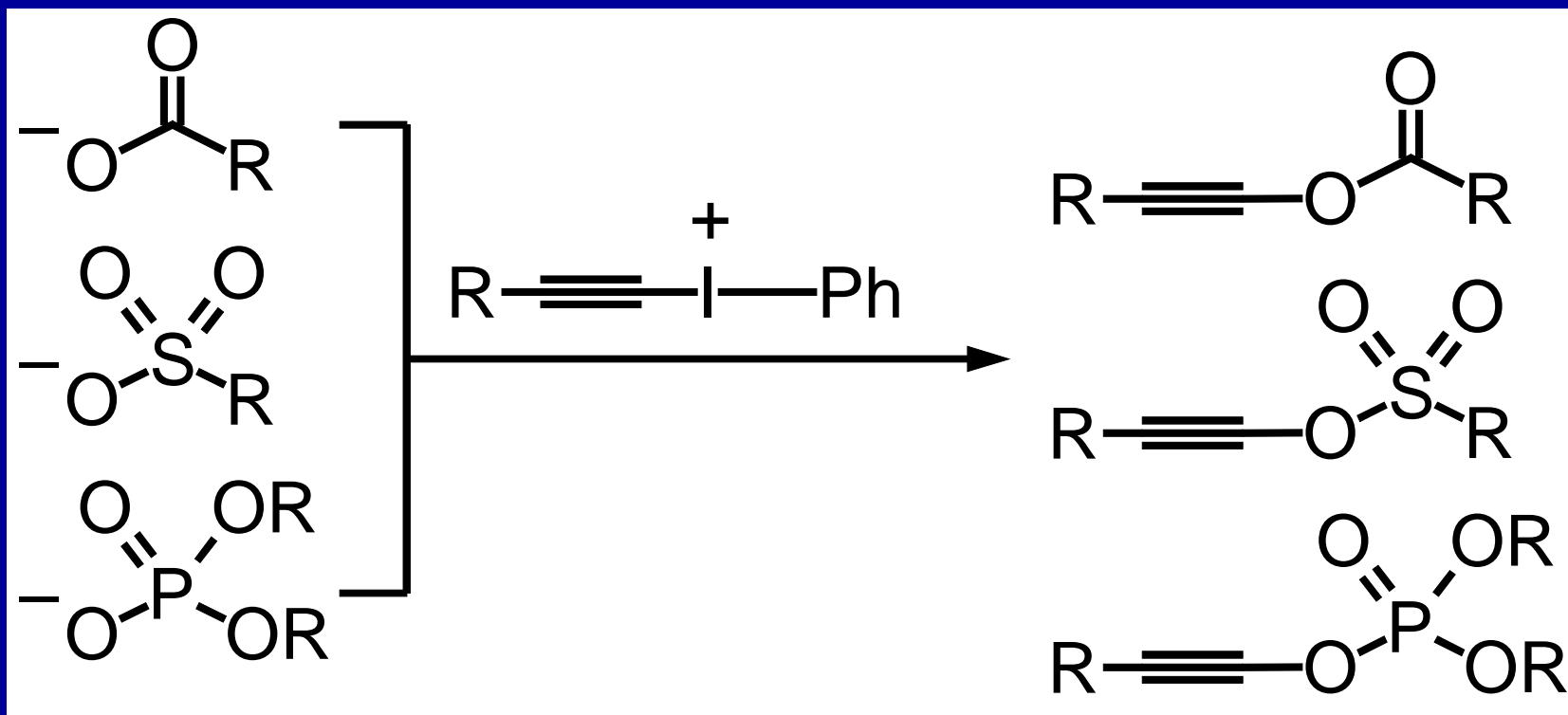
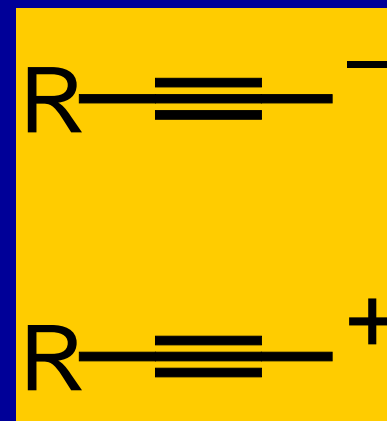
# „Hypervalente“ Organoiod-Verbindungen als Alkinierungsreagenzien:

## B) Synthese von funktionalisierten Alkinylverbindungen



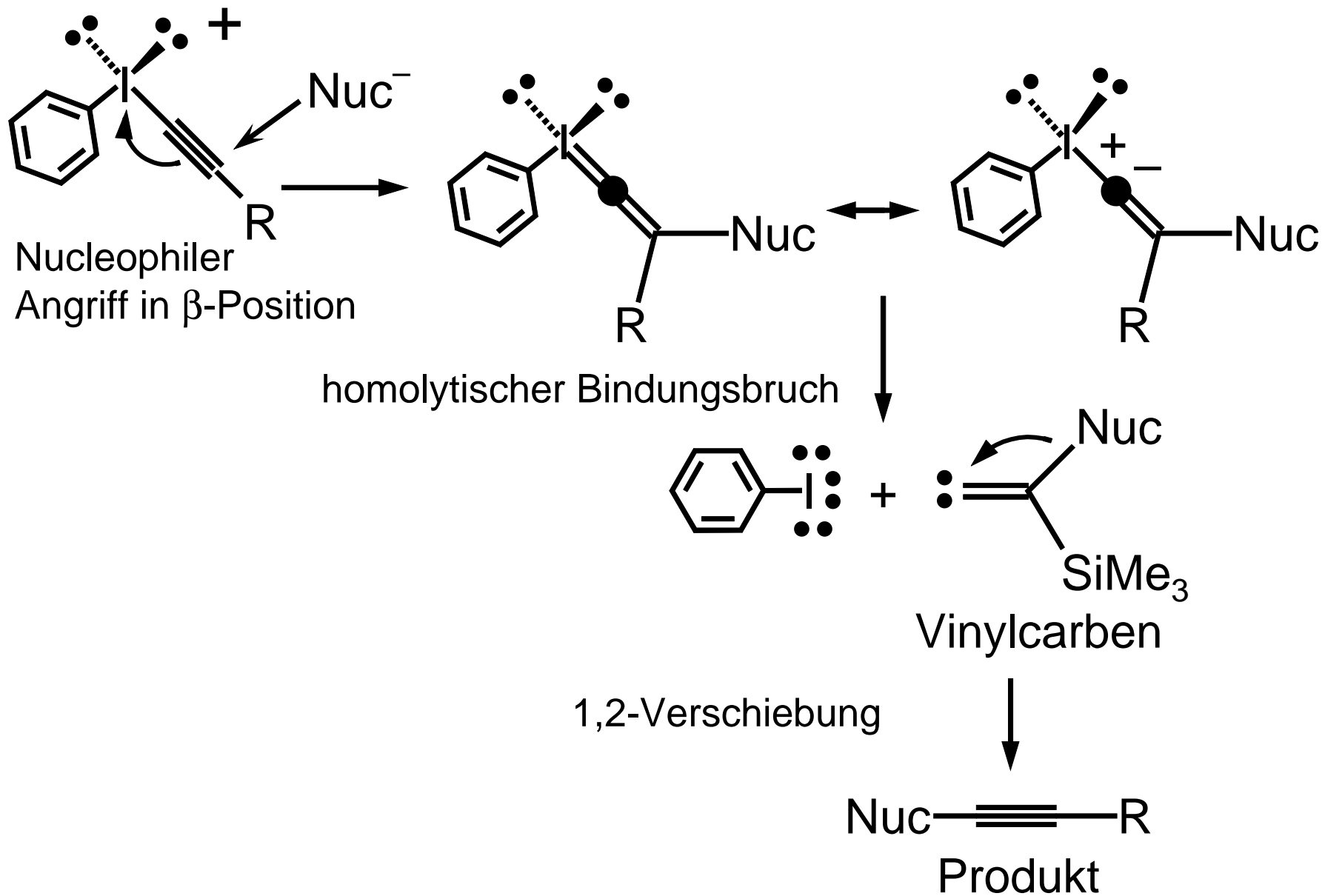
Metallorganische Alkinylverbindung als Alkynylanionäquivalent

Iodorganische Alkinylverbindung als Alkynylkationäquivalent



# „Hypervalente“ Organoiod-Verbindungen als Alkinierungsreagenzien:

## C) Mechanismus



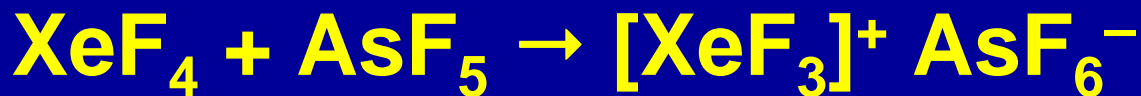
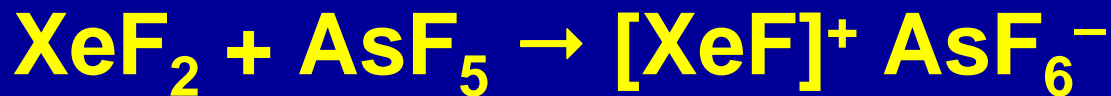
# Edelgasverbindungen

Bis in die 60iger Jahre des 20. Jahrhunderts gab es keine bei  $P = 1 \text{ Atm.}, T = 25^\circ\text{C}$  stabilen Edelgasverbindungen.

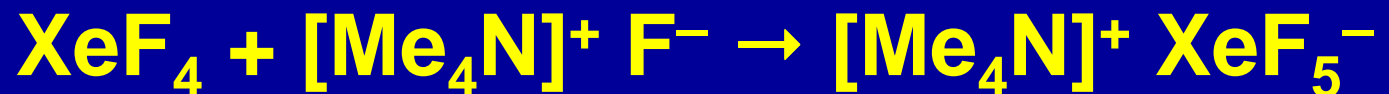
Erste Synthese (N. Bartlett):



Kationische und anionische Edelgasverbindungen werden durch  $\text{F}^-$  - Abstraktion oder Addition erhalten (vgl. Interhalogene):

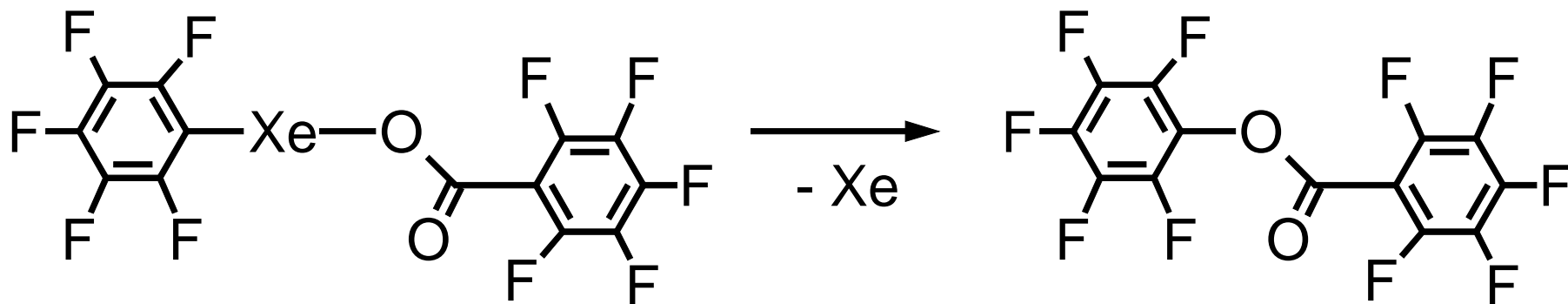
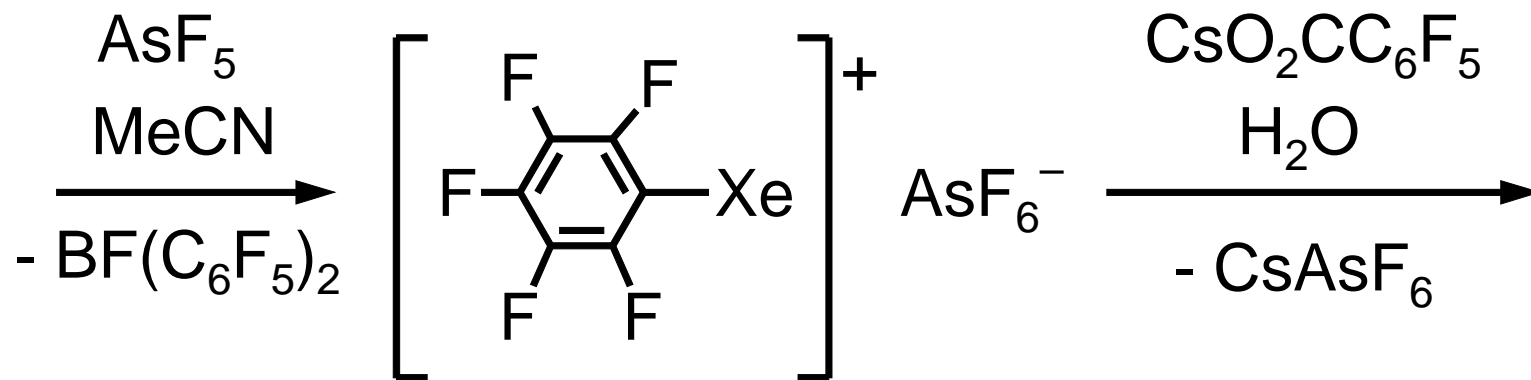
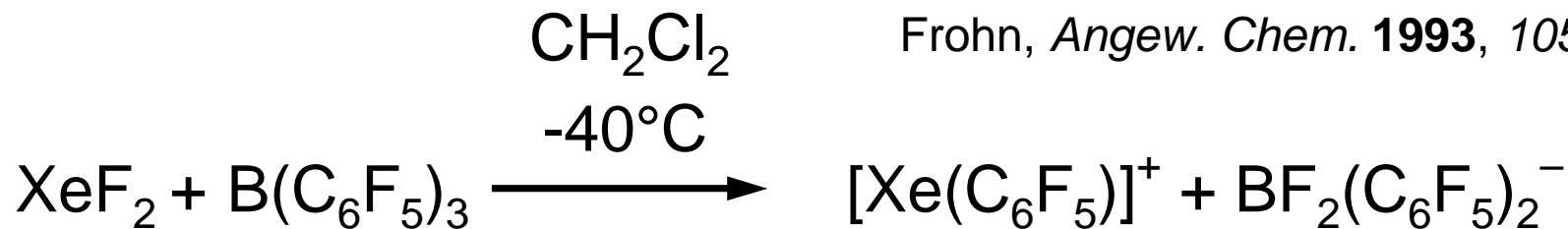


Autodissoziation



# Xenonkohlenstoffverbindungen

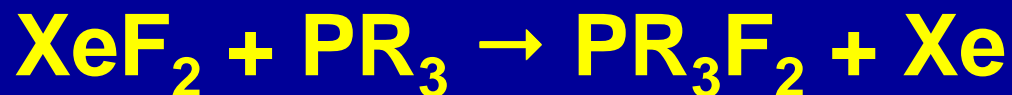
Frohn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 114



Reduktive Eliminierung;  
evtl. via Radikale:  $(\text{C}_6\text{F}_5)^\bullet + \bullet\text{Xe}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)$

# Verwendung von Edelgasverbindungen

Milde Fluorierungsmittel:



$[\text{XeF}]^+[\text{XeF}_3]^+$  und insbesondere  $[\text{KrF}]^+$  sind die stärksten bekannten chemischen Oxidationsmittel:

