

Lithium-bis(di-tert-butylfluorsilyl)phosphid —ein cyclisches Zwitterion

Uwe Klingebiel, Matthias Meyer, Ursula Pieper und Dietmar Stalke *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 17. September 1990)

Abstract

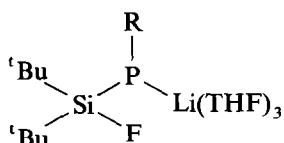
We present the synthesis and X-ray structure of lithiumbis(di-tert-butylfluorsilyl)phosphide (3). The molecule possesses a unique dipolar cyclic structure without direct Li–P contact. The Si–P[−]–Si bond angle is approximately 100°, similar to that of other lithiumfluorsilylphosphides (I–IV). The energy of 3, calculated by *ab initio* methods, explains the invariance of the angle, which allows a comparison with the related amides.

Zusammenfassung

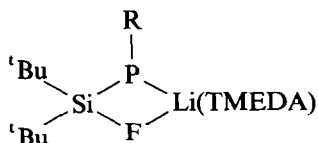
In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und Kristallstruktur des Lithium-bis(di-tert-butylfluorsilyl)phosphids (3) vorgestellt. Das Molekül bildet ein cyclisches Zwitterion ohne direkten Li–P-Kontakt und stellt damit einen völlig neuen Strukturtyp dar. Der Si–P[−]–Si Winkel liegt überraschenderweise auch hier im Bereich von 100° und ist vergleichbar mit dem Winkel in anderen Lithiumfluorsilylphosphiden. Die Energiegrößen der durchgeführten *ab initio*-Berechnungen im Bis(silyl)phosphid erklären die Invarianz des Winkels und erlauben einen Vergleich mit dem entsprechenden Amiden, deren Bindungswinkel einen großen Bereich einschließen.

Einleitung

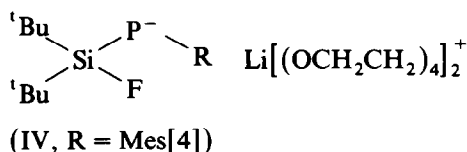
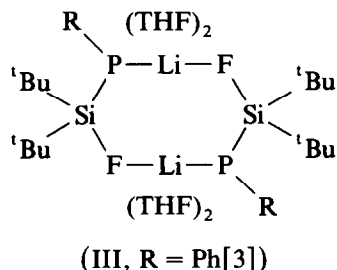
Lithiierte Fluorsilylphosphane wurden erst in jüngster Zeit isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht [1–4]. Die Strukturanalysen lieferten bisher folgende Ergebnisse:



(I, R = 'Bu[1], Mes[2])



(II, R = Mes[2])



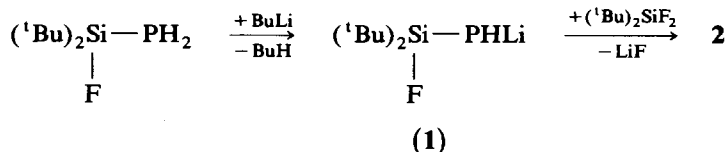
(Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, TMEDA = Tetramethylethylendiamin)

In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch und der das Lithium koordinierenden Base entstehen acyclische Verbindungen des Typ I mit Phosphor in pyramidaler [1] oder planarer [2] Umgebung. Beim Einsatz des zweizähligen Liganden TMEDA orientiert sich die harte Lewis-Säure Lithium zur harten Lewis-Base Fluor. (SiFLiP)-Vierringe des Typs II werden gebildet. Sinkt die Größe des Substituenten am P-Atom, entstehen Dimere, d.h. (SiFLiP)₂-Achtringe [3]. Wird der Lewis-Säure Lithium der Kronenether 12-Krone-4 zur Koordinationsabsättigung angeboten, bilden sich unter Bruch der Li-P-Bindung freie Ionen. Es entsteht das Phosphid IV [4]. Gemeinsam ist den kristallinen Phosphiden I-IV ein kurzer Si-P-Abstand (216–220 ppm), d.h. das Fehlen des Li-P-Kontaktes in IV hat keinen Einfluß auf den Si-P-Abstand.

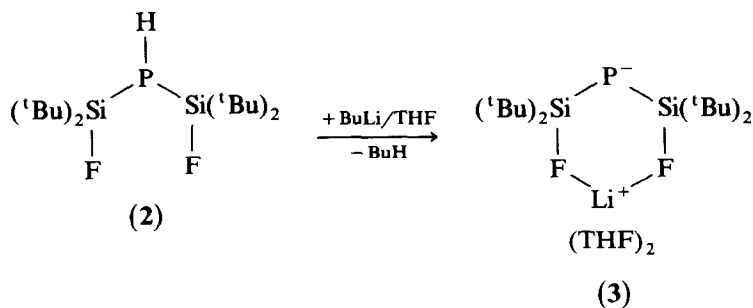
In Lösung sind die ³¹P-NMR-Signale der Lithiumderivate gegenüber denen der entsprechenden Fluorsilylphosphane drastisch zu hohen Feldstärken verschoben. Das ³¹P-NMR-Spektrum von 3 zeigt mit δ = -360.08 ppm eine bei Alkylsilylphosphiden bisher unbekannte Hochfeldverschiebung [5].

Ergebnisse und Diskussion

Im vorliegenden Beitrag stellen wir die Synthese und Kristallstruktur des ersten Lithiumbis(floursilyl)phosphids vor. Ausgehend von ^tBu₂SiFPH₂ und BuLi entsteht die in Lösung stabile Lithiumverbindung ^tBu₂SiFLiPH (1). 1 wird mit ^tBu₂SiF₂ versetzt und das Bis(di-tert-butylfluorsilyl)-phosphan (2) [6*] isoliert und charakterisiert 2 wird mit BuLi lithiiert. Nach Versetzen mit dem Donorreagenz THF wird das Phosphid 3 erhalten. 3 kristallisiert aus n-Hexan als farbloser Feststoff.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Nach Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse [7*] (Fig. 1) besteht die Koordinationssphäre des Lithiums aus den beiden Fluoratomen und zwei THF-Molekülen. Das Lithiumatom verklammert das PSi_2F_2 -Gerüst zu einem sechsgliedrigen Ring. 3 stellt somit einen neuen Strukturtyp dar. Die Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2 enthalten.

Obwohl bei 3 kein solvenssepariertes Ionenpaar wie in IV vorliegt, gibt es keinen Li-P-Kontakt. Der Abstand $\text{Li} \cdots \text{P}$ über den Ring hinweg beträgt 412.7 pm. Bei den Verbindungen I, II und III lag der Li-P-Abstand zwischen 250.3 und 261.7 pm. Der sechsgliedrige Ring ist anders als bei dem kürzlich veröffentlichten Lithiumbis(di-tert-butylfluorsilyl)amid [8] nicht planar (Fig. 2). Die Ebene, definiert durch die beiden Siliciumatome und das Phosphoratom, bildet mit der Ebenen, definiert durch die beiden Fluoratome und das Lithiumatom, einen Winkel von 19° . Diese Verdrillung erlaubt den tert-Butylgruppen eine gestaffelte Anordnung.

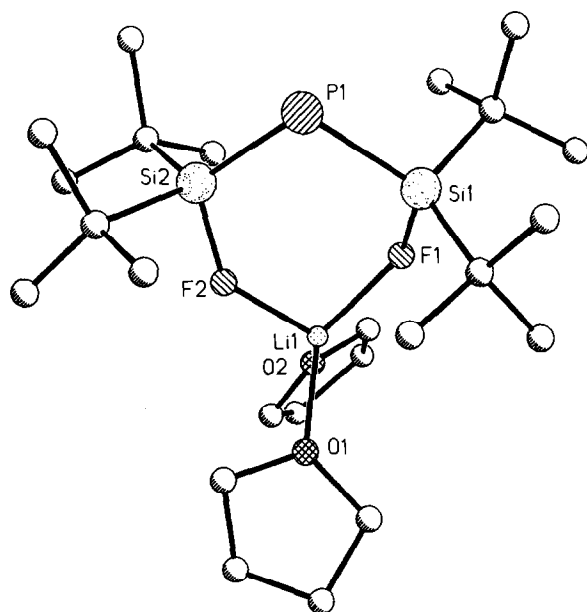


Fig. 1. Die Struktur von 3 im Kristall.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **3** ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U_{eq}^a
P(1)	7767(1)	4223(1)	7260(2)	52(1)
Si(2)	6762(1)	3925(1)	8311(3)	52(1)
Si(1)	8231(2)	3172(2)	6672(3)	90(1)
F(1)	7627(3)	2465(3)	6862(4)	91(2)
F(2)	6757(2)	3054(2)	8777(5)	65(2)
Li(1)	7036(9)	2141(7)	8201(15)	70(6)
C(10)	9061(7)	2730(6)	7401(11)	39(4)
C(10A)	9291(7)	2941(6)	7964(12)	39(4)
C(11)	9798(9)	3138(7)	6934(14)	71(5)
C(11A)	10032(8)	3440(7)	7866(15)	71(5)
C(12)	9091(10)	2845(8)	8873(10)	44(5)
C(12A)	9007(10)	3013(8)	9312(13)	58(5)
C(13)	9182(9)	1897(5)	7180(13)	53(5)
C(13A)	9542(10)	2141(6)	7746(15)	73(6)
C(14)	8008(7)	3055(6)	4708(13)	43(4)
C(14A)	8658(7)	3325(6)	5019(13)	58(5)
C(15)	7104(6)	3089(8)	4224(15)	62(5)
C(15A)	7850(7)	3316(9)	4170(18)	82(6)
C(16)	8383(9)	2363(6)	4172(17)	84(6)
C(16A)	9188(8)	2687(7)	4628(16)	77(6)
C(17)	8435(8)	3732(6)	4229(15)	63(5)
C(17A)	9105(8)	4051(6)	4795(16)	70(5)
C(20)	5680(6)	4018(5)	7674(10)	32(4)
C(20A)	5805(7)	3945(5)	6900(12)	46(4)
C(21)	5521(10)	3375(5)	6702(13)	66(5)
C(21A)	5972(11)	3705(8)	5547(14)	94(7)
C(22)	5037(9)	3964(8)	8639(12)	75(5)
C(22A)	5134(10)	3450(6)	7356(17)	95(7)
C(23)	5519(5)	4739(4)	6877(8)	87(3)
C(24)	6987(7)	4415(7)	10122(13)	37(4)
C(24A)	6637(8)	4421(7)	9708(13)	53(5)
C(25)	7882(7)	4281(8)	10628(15)	60(5)
C(25A)	7387(8)	4224(9)	10630(15)	63(5)
C(26)	6861(9)	5242(7)	9923(19)	66(7)
C(26A)	6612(10)	5259(7)	9529(18)	63(6)
C(27)	6446(8)	4145(8)	11145(14)	60(5)
C(27A)	5869(8)	4183(8)	10315(17)	79(6)
O(1)	7414(3)	1657(3)	9720(6)	68(2)
C(30)	6961(11)	1777(9)	10696(16)	52(5)
C(30A)	7449(14)	1893(11)	11134(19)	82(6)
C(31)	6991(11)	1041(10)	11375(17)	68(5)
C(31A)	7506(14)	1277(11)	11990(20)	101(7)
C(32)	7772(6)	686(6)	11119(10)	107(4)
C(33)	7900(5)	998(5)	9853(9)	75(3)
C(34)	6082(18)	1150(16)	6490(29)	122(9)
O(2)	6186(9)	1427(8)	7764(14)	75(4)
O(2A)	6368(7)	1576(7)	6910(13)	60(3)
C(34A)	6339(8)	1457(8)	5542(15)	49(4)
C(35)	5486(12)	584(10)	6278(18)	63(6)
C(35A)	5762(10)	790(9)	5284(18)	68(5)
C(36)	5207(15)	510(14)	7656(23)	125(9)
C(36A)	5182(12)	861(11)	6508(18)	71(6)
C(37)	5665(18)	1008(16)	8425(31)	159(11)
C(37A)	5796(15)	1179(13)	7453(27)	91(8)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von 3

P(1)–Si(1)	217.3(4)	P(1)–Si(2)	214.9(3)
Si(1)–F(1)	165.3(6)	Si(2)–F(2)	165.9(5)
F(1)–Li(1)	187.8(17)	F(2)–Li(1)	184.3(15)
Li(1)–O(1)	186.8(16)	Li(1)–O(2)	193.7(20)
Si(2)–P(1)–Si(1)	103.5(1)	P(1)–Si(2)–F(2)	114.6(2)
P(1)–Si(1)–F(1)	114.7(3)	Si(1)–F(1)–Li(1)	134.3(5)
Si(2)–F(2)–Li(1)	139.4(6)	F(1)–Li(1)–F(2)	97.1(7)
O(1)–Li(1)–O(2)	93.3(8)		

Die Si–P-Bindungsängen von P(1)–Si(1) 217.3(4) und P(1)–Si(2) 214.9(3) pm (Tab. 2) unterscheiden sich nicht deutlich von den entsprechenden Abständen in anderen Fluorsilylphosphiden. Der Winkel Si–P–Si beträgt $103.5(1)^{\circ}$. Die Invarianz des Winkels am Phosphor in allen vier Strukturtypen ist bemerkenswert. (Si–P–R($^{\circ}$): I (R = t Bu) 105.1, (R = Mes) 110.2, II 109.2, III 103.7, IV 106.2). In Lithiumfluorsilylamiden werden Si–N $^{-}$ –Si(C)-Winkel von 130.8 [8] bis 176.7° [9] gefunden.

Das Modellsystem $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{P}^-$ wurde mit GAUSSIAN 88 [10] unter Verwendung des Basissatzes 6 – 31 + G* [11] berechnet. Der Startwert des Si–P–Si-Winkels wurde von 100 auf 98.8° optimiert. Die berechnete Si–P-Bindungsänge beträgt 220.8 pm. Das lineare Si–P–Si-System wurde einer single-point-Berechnung unterworfen und liegt in der Energie um 176 kJ/Mol über der der optimierten Geometrie. Das mit

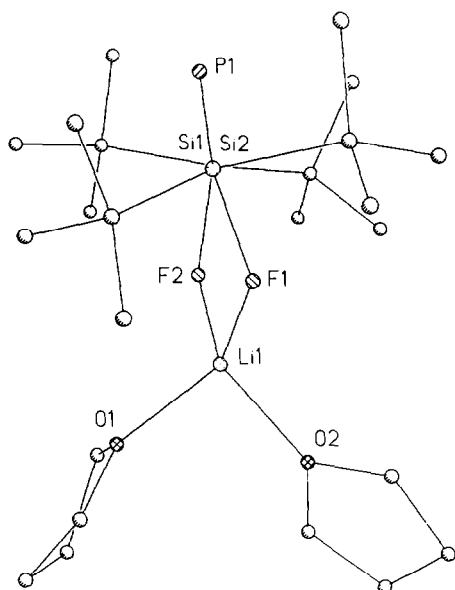


Fig. 2. Die Projektion entlang der Si...Si Verbindungslinie verdeutlicht die Abweichung des sechsgliedrigen Rings aus der Planarität.

120° gewinkelte Si-N⁻-Si-System liegt aber nur um 25 kJ/mol über dem linearen Si-N⁻-Si-System.

Die Energiehyperfläche des Amids scheint also sehr flach zu sein und keine ausgeprägten Minima zu besitzen. Der vergleichsweise kleine Energiebetrag zum Variieren des Winkels am Stickstoffatom kann z.B. durch den unterschiedlichen Raumbedarf des Substituenten aufgebracht werden. Beim Phosphid gibt es jedoch im Bereich von 100° Bindungswinkel am Phosphor ein ausgeprägtes Energieminimum. Die Variation der Substituenten beeinflusst den Winkel nur bedingt.

Die energetischen Unterschiede erklären die große Bandbreite der Si-N⁻-Si(C)-Winkel und die relative Invarianz der Si-P⁻-Si(C)-Winkel.

Kristallographische Daten von 3

C₂₄H₅₂F₂LiO₂PSi₂, monoklin, $P2_1/n$, $a = 1654.0(4)$, $b = 1821.2(3)$, $c = 1044.3(2)$ pm, $\beta = 95.60(2)$, $V = 3.131 \text{ nm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.07 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, μ (Mo-K α , graphitmonochromatisiert) = 0.19 mm^{-1} , 5109 gesammelte Reflexe, davon 4052 unabhängig und 2190 mit $F > 3\sigma(F)$ beobachtet, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, verfeinerte Parameter: 295, $R = 0.09$, $R_w = 0.083$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.005 \cdot F^2$, Restelektronendichte $\pm 5.2 \times 10^{-2} \text{ e nm}^{-3}$. Datensammlung auf einen STOE-Siemens-AED bei -85°C , Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-86 [12] bzw. SHELX-76. Die t-Butylgruppen und THF-Moleküle sind stark fehlgeordnet. Durch Verwendung von 'constraints' gelang es jedoch, die Fehlordnung in diesem Bereich aufzulösen und zu verfeinern. Es wurden nur die Atome des sechsgliedrigen Ringes und das nicht fehlgeordnete O(2)-Atom anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppe nach einem Reitermodell mit festen Auslenkungsparameter in die Rechnungen einbezogen.

Lithium-bis(di-tert-butylfluorsilyl)phosphid (3)

0.01 mol (3.54 g) 2 in 25 ml Hexan werden mit 0.01 mol BuLi (15% in Hexan) versetzt. Anschließend wird die Aufschlämmung durch Zugabe von THF gelöst, die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2.6 g (72%) 3.

3: ¹⁹F-NMR: $\delta = -0.05$ (d, $^2J(\text{P},\text{F}) = 22.8 \text{ Hz}$); ¹³C-NMR: $\delta = 24.19$ (d, $^2J(\text{C},\text{F}) = 15.53 \text{ Hz}$, d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 10.50 \text{ Hz}$, d, $^4J(\text{CF}) = 0.98 \text{ Hz}$, 4C, CC₃); $\delta = 29.79$ (d, $^3J(\text{C},\text{F}) = 3.56 \text{ Hz}$, d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 0.58 \text{ Hz}$, d, $^3J(\text{C},\text{F}) = 0.58 \text{ Hz}$, 12 C, CC₃); ²⁹Si-NMR: $\delta = 50.78$ (d, $J(\text{Si},\text{F}) = 348.4 \text{ Hz}$, d, $J(\text{Si},\text{P}) = 106.45 \text{ Hz}$, d, $^3J(\text{Si},\text{F}) = 5.35 \text{ Hz}$, 2Si); ³¹P-NMR: $\delta = -360.07$ (t, $^2J(\text{P},\text{F}) = 22.8 \text{ Hz}$, PLi).

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. P.v.R. Schleyer danken wir für die Unterstützung bei den *ab initio*-Berechnungen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison und U. Klingebiel, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 1237.
- 2 M. Andrianarison, U. Klingebiel, D. Stalke und G.M. Sheldrick, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 46 (1989) 183.

- 3 D. Stalke, M. Meyer, M. Andrianarison, U. Klingebiel und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) C15.
- 4 M. Andrianarison, D. Stalke und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) C38.
- 5 S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur*, 29 (1986) 73.
- 6 Kp. 95 °C/0.01 mbar; MS (70 eV): m/z 354 (M^+ , 10%).
- 7 Weitere Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Inforamtionen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54634 der Autoren, und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8 D. Stalke, U. Klingebiel und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 27.
- 9 U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel und D. Stalke, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 218.
- 10 GAUSSIAN 88, M.J. Frisch, M. Head-Gordon, H.B. Schlegel, K. Radhavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, D.J. Defrees, D.J. Fox, R.A. Whiteside, R. Seger, C.F. Melius, J. Baker, L.R. Kahn, J.J.P. Stewart, E.M. Fluder, S. Topiol und J.A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburg, PA.
- 11 P.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- 12 SHELXS-86, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen.