

*Journal of Organometallic Chemistry*, 221 (1981) 137–141  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## STRUKTURCHEMIE VON VERBINDUNGEN DES PENTAKOORDINIERTEN SILICIUMS. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON TETRAPROPYLAMMONIUM-PHENYLTETRAFLUORSILICAT

DIETMAR SCHOMBURG

*Lehrstuhl B für Anorganische Chemie, Technische Universität, Pockelsstr. 4, 3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Juni 1981)

### Summary

The crystal and molecular structure of  $[\text{NPr}_4]^+[\text{PhSiF}_4]^-$  is discussed. The anion displays trigonal-bipyramidal geometry around the central atom with the phenyl group in equatorial position. The bonding parameters obtained are  $\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}}$  1.668 and 1.670 Å,  $\text{Si}-\text{F}_{\text{eq}}$  1.597 and 1.606 Å,  $\text{Si}-\text{C}$  1.871 Å. The structure of the title compound is compared to that of the related phenyltetrafluorophosphorane.

### Zusammenfassung

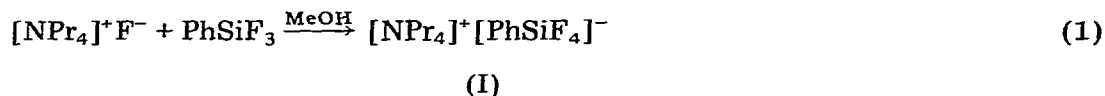
Die Kristall- und Molekülstruktur des Salzes  $[\text{NPr}_4]^+[\text{PhSiF}_4]^-$  wird beschrieben. Das Anion hat trigonal-bipyramidale Geometrie am Zentralatom mit dem Phenylrest in äquatorialer Position. Die Bindungsabstände des Siliciums zu den axialen Fluoratom betragen 1.668 und 1.670 Å, zu den äquatorialen Fluoratomen 1.597 und 1.606 Å und zum Kohlenstoff 1.871 Å. Die Struktur wird mit der des isoelektronischen Phenyltetrafluorosphorans verglichen.

### Einleitung

Silicium ist ebenso wie das Nachbarlement Phosphor in der Lage, seine Koordinationszahl über vier hinaus zu erhöhen. Während in den letzten Jahren eine Anzahl von Strukturuntersuchungen an Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors in der Literatur erschienen [1], ist bei den Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums nur die Strukturchemie der Silatrane ( $\text{RSi}(\text{OCR}_2\text{CR}_2)_3\text{N}$ ) genauer untersucht [2]. Röntgenstrukturuntersuchungen an Salzen des Pentafluorsilicatanions ( $[\text{SiF}_5]^-$ ), dem einfachsten Anion mit pentakoordiniertem Silicium brachten bisher wegen einer Fehlordnung des Anions in

$[(C_6H_5)_4As]^+[SiF_5]^-$  [3] bzw. hoher thermischer Bewegung in  $[IrH_2CO(PPh_3)_3]_2[SiF_5]$  ( $Si-F_{ax}$  1.49–1.57 Å,  $Si-F_{eq}$  1.44–1.58 Å, geschätzte Standardabweichungen 0.04 Å [4]) nur unbefriedigende Ergebnisse.

Dagegen konnten bei der hier beschriebenen Verbindung  $[NPr_4]^+[PhSiF_4]^-$  (I) genauere Strukturparameter erhalten werden. Die Verbindung wurde nach der von Klanberg und Muetterties beschriebenen Methode [5] (siehe Reaktionsgleichung) dargestellt.



### Röntgenstrukturanalyse

I kristallisiert aus Dichlormethan monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten  $a$  9.524(1),  $b$  15.366(2),  $c$  14.362(2) Å,  $\beta$  95.94(2)°,  $Z = 4$ ,  $D_{ber}$  1.168 g/cm<sup>3</sup>. Zur Messung wurde ein Kristall mit den Abmessungen 0.4 × 0.3 × 0.3 mm verwendet. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex- $P2_1$  Diffraktometer im  $\theta-2\theta$  Betrieb unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter  $Cu-K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  1.54178 Å) gemessen. Die Messgeschwindigkeit betrug 2.93–29.30°/min in Abhängigkeit von der Reflexintensität.

Bei der Datenreduktion wurden die üblichen Korrekturen mit Ausnahme der Absorptionskorrektur ( $\mu$  für  $Cu-K_\alpha$  12.04 cm<sup>-1</sup>) durchgeführt. Für die Verfeinerung der Struktur wurden 2194 symmetrieunabhängige Reflexe ( $3^\circ \leq 2\theta \leq 135^\circ$ ,  $I \geq 2\sigma(I)$ ) verwendet. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden und Differenz-Fourier Synthesen gelöst. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von  $R = 0.069$ . Die Positionsparameter der Wasserstoffatome sowie ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden frei verfeinert. Die anderen Atome bekamen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Eine abschliessende Differenz-Fourier Synthese ergab kein Elektronendichtemaximum über 0.23 e/Å<sup>3</sup>.

### Beschreibung und Diskussion der Struktur

Bindungslängen und -winkel von I sind in Tabelle 1 mit der in Fig. 1. verwendeten Numerierung wiedergegeben. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 2 aufgelistet. Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren, der Wasserstoffkoordinaten sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter können beim Autor angefordert werden.

Das Phenyltetrafluorsilicat-Anion zeigt eine nur leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie am Silicium mit dem Phenylrest in äquatorialer Position. Die Bindungen des Zentralatoms zu den axial stehenden Fluoratomen sind um 0.067 Å (4.2%) länger als die zu den äquatorialen. Beide Arten von Si–F Bindungen (Mittelwerte:  $Si-F_{ax}$  1.669 Å,  $Si-F_{eq}$  1.602 Å) sind signifikant länger als die Bindungen des tetrakoordinierten Siliciums zu Fluor (z.B. Si–F in  $SiF_4$  1.56 Å [6]).

Die Bindungen des Siliciumatoms zu den axialen Fluoratomen sind von der

TABELLE 1  
BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°)

F(1)—Si	1.606(2)	F(2)—Si	1.670(3)
F(3)—Si	1.597(3)	F(4)—Si	1.668(3)
C(101)—Si	1.871(4)	C(102)—C(101)	1.365(7)
C(106)—C(101)	1.399(6)	C(103)—C(102)	1.427(9)
C(104)—C(103)	1.362(11)	C(105)—C(104)	1.330(12)
C(106)—C(105)	1.367(9)	C(1)—N	1.524(5)
C(4)—N	1.517(5)	C(7)—N	1.517(5)
C(10)—N	1.511(6)	C(2)—C(1)	1.505(7)
C(3)—C(2)	1.508(8)	C(5)—C(4)	1.511(7)
C(6)—C(5)	1.517(9)	C(8)—C(7)	1.499(7)
C(9)—C(8)	1.524(10)	C(11)—C(10)	1.506(8)
C(12)—C(11)	1.515(12)		
F(2)—Si—F(1)	88.3(1)	F(3)—Si—F(1)	121.4(2)
F(3)—Si—F(2)	89.2(1)	F(4)—Si—F(1)	88.8(1)
F(4)—Si—F(2)	174.6(1)	F(4)—Si—F(3)	88.5(1)
C(101)—Si—F(1)	119.5(2)	C(101)—Si—F(2)	92.9(2)
C(101)—Si—F(3)	119.1(2)	C(101)—Si—F(4)	92.5(2)
C(102)—C(101)—Si	122.6(3)	C(106)—C(101)—Si	121.3(3)
C(106)—C(101)—C(102)	116.0(4)	C(103)—C(102)—C(101)	121.5(5)
C(104)—C(103)—C(102)	118.0(6)	C(105)—C(104)—C(103)	122.2(7)
C(106)—C(105)—C(104)	119.3(6)	C(105)—C(106)—C(101)	123.0(5)
C(4)—N—C(1)	110.2(3)	C(7)—N—C(1)	110.1(3)
C(7)—N—C(4)	106.9(3)	C(10)—N—C(1)	107.6(3)
C(10)—N—C(4)	110.9(3)	C(10)—N—C(7)	111.1(3)
C(2)—C(1)—N	116.2(4)	C(3)—C(2)—C(1)	110.4(4)
C(5)—C(4)—N	116.1(4)	C(6)—C(5)—C(4)	108.9(5)
C(8)—C(7)—N	116.5(4)	C(9)—C(8)—C(7)	109.6(5)
C(11)—C(10)—N	115.9(4)	C(12)—C(11)—C(10)	110.0(6)

TABELLE 2  
LAGEPARAMETER DER ATOME ( $\times 10^4$ )

	x	y	z
Si	2593(1)	6622(1)	-1083(1)
F(1)	3254(3)	6694(2)	-12(2)
F(2)	1307(3)	6007(2)	-724(2)
F(3)	2998(3)	5839(2)	-1737(2)
F(4)	3985(2)	7167(2)	-1394(2)
C(101)	1329(4)	7474(3)	-1583(2)
C(102)	1640(6)	8341(3)	-1547(3)
C(103)	662(9)	8976(4)	-1943(5)
C(104)	-607(9)	8694(6)	-2358(5)
C(105)	-952(7)	7855(5)	-2400(4)
C(106)	-12(5)	7252(4)	-2009(3)
N	1565(3)	2842(2)	-769(2)
C(1)	1923(5)	3423(3)	83(3)
C(2)	3131(5)	4046(3)	32(3)
C(3)	3394(7)	4555(4)	931(4)
C(4)	1192(5)	3394(3)	-1636(3)
C(5)	-67(5)	3989(3)	-1614(3)
C(6)	-304(9)	4471(5)	-2539(5)
C(7)	2828(5)	2298(3)	-950(3)
C(8)	3432(7)	1715(4)	-169(4)
C(9)	4703(9)	1225(5)	-466(6)
C(10)	337(5)	2273(3)	-572(3)
C(11)	-167(7)	1636(5)	-1331(5)
C(12)	-1368(9)	1095(6)	-1025(6)

Phenylgruppe weggebogen, was zu einer Verkleinerung des Winkels zwischen den axialen Bindungen von  $180^\circ$  bei der idealen trigonalen Bipyramide auf  $174.6^\circ$  in I führt. Eine ähnliche Verzerrung wird in der isoelektronischen Ver-

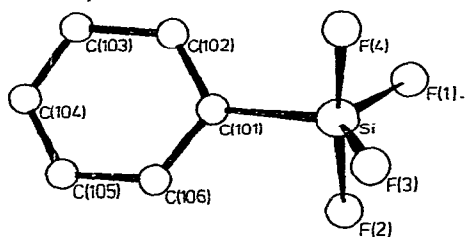


Fig. 1. Molekülstruktur des Phenyltetrafluorsilicat-Anions.

bindung  $\text{PhPF}_4$  beobachtet ( $F_{\text{ax}}-\text{P}-F_{\text{ax}}$   $174.0^\circ$  [7]). Während aber bei Phenyltetrafluorphosphoran auch der Winkel zwischen den äquatorialen P—F Bindungen von  $120^\circ$  auf  $115.6^\circ$  verkleinert ist, wird bei I im Gegensatz dazu eine leichte Aufweitung dieses Winkels gefunden ( $F_{\text{eq}}-\text{Si}-F_{\text{eq}}$   $121.3^\circ$ ). Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat kann das VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) Modell [8] geben: Da in der Bindung zwischen Silicium und Kohlenstoff die Elektronendichte stärker zum Kohlenstoff verschoben ist als in der Bindung zwischen Phosphor und Kohlenstoff, überwiegt der bindungswinkelvergrößernde Einfluss der in Richtung auf die äquatorialen Fluoratome verschobenen Bindungen zu den axialen Liganden den gegenteiligen Einfluss der C—Si Bindung.

Die Bindung zwischen Silicium und dem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff ist nur wenig kürzer als die vergleichbare Bindungslänge in dem  $[\text{PhSi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^-$  Anion ( $1.871(4)$  Å im Vergleich zu  $1.888(11)$  Å [9]).

Von Interesse ist der Winkel  $\tau$  zwischen der Ebene des Phenylrestes und der Äquatorebene der trigonalen Bipyramide. Während auf Grund bindungsenergetischer Überlegungen ein Winkel von  $90^\circ$  bevorzugt sein sollte [10], wird bei Röntgenstrukturanalysen aus sterischen Gründen meistens ein Winkel zwischen den Extremwerten  $0$  und  $90^\circ$  gefunden (siehe z.B.  $\tau$   $20.2^\circ$  in  $\text{PhP}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH}))_2$  [11]). In I beträgt  $\tau$   $54.3^\circ$  und ist damit deutlich kleiner als in  $\text{PhPF}_4$  ( $\tau$   $72.9^\circ$ ). Der Abstand zwischen den *ortho*-ständigen Protonen des Phenylrestes und den axial-stehenden Fluoratomen der  $\text{SiF}_4$ -Gruppierung liegt im Bereich der Summe der Van der Waals Radien ( $F_{\text{ax}}\cdots\text{H}$   $2.48$  und  $2.55$  Å, Summe der Van der Waals Radien  $2.55$  Å) [12a]. Im Gegensatz dazu wurden bei der entsprechenden Phosphorverbindung (Elektronenbeugungsuntersuchung im Gaszustand)  $\text{F}\cdots\text{H}$  Abstände von nur  $2.18$  Å gefunden und daher C—H $\cdots$ F Wasserstoffbrückenbindungen nicht ausgeschlossen.

Ebenso wie bei anderen Alkylammonium-Salzen [13] werden auch bei dem Tetrapropylammonium-Kation in I im Vergleich zum Normalwert von  $1.47$  Å recht lange C—N und relativ kurze C—C Bindungen (vgl. die Werte in Tabelle 1 mit dem Standardwert von  $1.54$  Å [12b]) beobachtet. Die N—C—C Winkel sind gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich vergrößert ( $115.9$ – $116.6^\circ$ ), um nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Propylgruppen zu minimieren.

Nicht diskutierte Bindungsparameter liegen in dem für sie typischen Bereich.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt Dank für finanzielle Unterstützung und der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim, insbesondere Dr. W.S. Sheldrick für die freundliche Überlassung von Diffraktometer-Messzeit und Computer-Rechenzeit.

## Literatur

- 1 Siehe z.B. W.S. Sheldrick, *Topics Curr. Chem.*, 73 (1978) 1.
- 2 Siehe z.B. L. Parkanyi, P. Hencsi und E. Popowski, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 275.
- 3 P.W.R. Corfield und J.A. Ibers, *Ann. Meeting, Amer. Cryst. Ass., Summer meeting*, (1968) 52.
- 4 P. Bird, J.F. Harrod und K.A. Than, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1222.
- 5 F. Klanberg und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 155.
- 6 M. Atoji und W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 7 (1954) 597.
- 7 C. Dittebrandt und H. Oberhammer, *J. Molec. Struct.*, 63 (1980) 227.
- 8 Z.B. R.J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1634 und dort zitierte Literatur.
- 9 F.P. Boer, J.J. Flynn und J.W. Turley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6973.
- 10 R. Hoffmann, J.M. Howell und E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3047.
- 11 P. Hellwinkel, W. Krapp, D. Schomburg, und W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 948.
- 12 (a) L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1968, S. 249; (b) S. 215 ff.
- 13 Siehe z.B. G. Shoham, D. Schomburg und W.N. Lipscomb, *Cryst. Struct. Comm.*, (1980) 429.