

## Kernresonanzspektren und Synthese von Si-reichen Silylphosphanen des Typs $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-x}(\text{SiMe}_3)_x$ ( $x = 1, 2, \dots, 6$ )

**K. Hassler**

*Institut für Anorganische Chemie der T.U. Graz (Österreich)*

(Eingegangen den 28. Dezember 1987)

### Abstract

Silylphosphanes with the general formula  $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-x}(\text{SiMe}_3)_x$  ( $x = 1, 2, \dots, 6$ ) are formed when methylchlorosilanes  $\text{ClSiMe}_n(\text{SiMe}_3)_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ), or mixtures of methylchlorosilanes, react with Na/K-phosphide. The preparation and purification of the silylphosphanes is described and the  $^{31}\text{P}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra are discussed.

### Zusammenfassung

Silylphosphanes mit der allgemeinen Formel  $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-x}(\text{SiMe}_3)_x$  ( $x = 1, \dots, 6$ ) bilden sich bei der Reaktion von Methylchlorsilanen  $\text{ClSiMe}_n(\text{SiMe}_3)_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) (oder auch Gemischen von Methylchlorsilanen) mit Na/K-Phosphid. Die Darstellung und Reinigung der Verbindungen sowie ihre  $^{31}\text{P}$  und  $^{29}\text{Si}$ -Kernresonanzspektren werden beschrieben und diskutiert.

### Einleitung

Die Festigkeit von Silicium-Element-Bindungen wie etwa Si-Halogen, SiO, SiN oder SiSi, lässt sich durch Substituenten am Si-Atom in weiten Bereichen beeinflussen, wobei elektronegative Gruppen oder Atome zu Bindungsverstärkung, elektropositive aber zu einer Schwächung führen [1]. Tabelle 1 zeigt anhand einiger ausgewählter Beispiele diesen Einfluss auf.

Aufgrund des ausgeprägten + *I*-Effektes eignet sich die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe vorzüglich zur Verfolgung induktiver Effekte bis in das Gebiet kleiner Elektronegativitäten hinein. Zudem ist ihre Einführung in metallorganische Verbindungen oftmals mit wünschenswerten physikalischen Eigenschaften wie erhöhter Flüchtigkeit verbunden, wodurch einfache Reinigungsverfahren wie Destillation oder Sublimation angewendet werden können. Allerdings gibt es für viele Substanzklassen oftmals

Tabelle 1

Abhängigkeit der SiX-Valenzkraftkonstante von den Substituenten am Si-Atom

	$f(\text{SiX})$ (N/m)		
	$\text{SiX}_4$	$\text{Me}_3\text{SiX}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$
H	278	277	240,5
F	620	516	385
Cl	310	218	182
Br	245	211	133
I	179	180	105

keine Standardverfahren zur Darstellung  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierter Derivate, so dass ihre Synthese oft beträchtlichen Zeitaufwand erfordert.

Derzeit existieren kaum Untersuchungen über den Einfluss, den  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen auf die SiP-Bindung ausüben. Die bisherigen Erkenntnisse über Si-Element-Bindungen lassen vermuten, dass auch für das Element Phosphor mit einer Schwächung der Bindung zu rechnen sein wird. Aufgrund der günstigen magnetischen Eigenschaften des  $^{31}\text{P}$  und  $^{29}\text{Si}$ -Kernes (jeweils Spin  $\frac{1}{2}$ ) kann der Einfluss von  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten anhand der Kopplungskonstante  $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$  direkt gemessen werden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Kernresonanzspektren von Verbindungen, die das Strukturelement  $\text{P-Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$  enthalten und diskutiert den Einfluss der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen auf die Kopplungskonstante  $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ . Die Schwingungsspektren und SiP-Valenzkraftkonstanten werden nachstehend beschrieben [2].

## Experimentelles

### Substanzen

Die Darstellung fast aller Verbindungen erfolgte aus den entsprechenden Methylchlorsilanen  $\text{ClSiMe}_x(\text{SiMe}_3)_{3-x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) die mit Na/K-Phosphid (dargestellt aus weissen Phosphor und Na/K-Legierung [3]) zur Reaktion gebracht wurden. Im folgenden wird daher nur die Isolierung der Substanzen aus den Reaktionsgemischen beschrieben, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden. Lediglich  $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSi}(\text{SiMe}_3)_3$  wurde auf anderem Wege erhalten (siehe weiter unten).

$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSi}_2\text{Me}_5$ . Ein Gemisch aus 20 g (120 mmol)  $\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Cl}$  und 104.3 g (958 mmol)  $\text{ClSiMe}_3$  in DME wird unter Eiskühlung zur äquivalenten Menge  $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$ , suspendiert in DME, zugetropft. Man erhitzt mehrere Stunden zum Sieden, filtriert heiss und zieht das Lösungsmittel i.V. ab. Der verbleibende ölige Rückstand wird anschliessend über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Man erhält etwa 9 g (25%, bez. auf eingesetztes  $\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Cl}$ )( $\text{SiMe}_3$ ) $_2\text{PSi}_2\text{Me}_5$ ,  $\text{K}_{\text{P}0.07} = 72-74^\circ\text{C}$ .

Elementaranalyse  $\text{PSi}_4\text{C}_{11}\text{H}_{33}$ : ber./gef.: C, 42.86/42.67; H, 10.71/10.76; Si, 36.36/36.58%.

$\text{SiMe}_3\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_2$ . 30 g (180 mmol)  $\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Cl}$  und 9.8 g (90 mmol)  $\text{ClSiMe}_3$  werden wieder mit der äquivalenten Mengen an  $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$  umgesetzt. Mehrmaliges Fraktionieren i.V. erbringt etwa 6 g (18%) reines  $\text{SiMe}_3\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_2$ ,  $\text{K}_{\text{P}0.07} 90-95^\circ\text{C}$ .

Elementaranalyse  $\text{PSi}_5\text{C}_{13}\text{H}_{39}$ : ber./gef.: C, 42.62/42.34; H, 10.66/10.80; Si, 38.25/37.98%.

$P(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$ . 50 g  $\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Cl}$  werden in der beschriebenen Weise mit Na/K-Phosphid umgesetzt und das resultierende Öl einer mehrmaligen Vakuumdestillation unterworfen. Ausbeute an  $P(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$  ( $K_{\text{P}0.07}$  125–128 °C) etwa 20 g (63%).

Elementaranalyse  $\text{PSi}_6\text{C}_{15}\text{H}_{45}$  ber./gef.: C, 42.45/42.33; H, 10.61/10.65; Si, 39.62/39.32%.

$(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMe}(\text{SiMe}_3)_2$ . Ein Gemisch aus 5 g (22.3 mmol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMeCl}$  und 15 g (138 mmol)  $\text{ClSiMe}_3$  wird mit der äquivalenten Menge  $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$  umgesetzt und der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Ausbeute an  $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSi}_3\text{Me}_7$  ( $K_{\text{P}0.07}$  85 °C) etwa 2 g (24.5% bez. auf eingesetztes  $\text{Si}_3\text{Me}_7\text{Cl}$ ).

Elementaranalyse  $\text{PSi}_5\text{C}_{13}\text{H}_{49}$  ber./gef.: C, 42.62/42.44; H, 10.60/10.78; Si, 38.25/37.75%.

$\text{SiMe}_3\text{P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . Ein Gemisch aus 15 g (66.8 mmol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMeCl}$  und 3.64 g (33.4 mmol)  $\text{ClSiMe}_3$  wird mit Na/K-Phosphid umgesetzt und das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl mehrmals fraktioniert. Ausbeute an  $\text{SiMe}_3\text{P}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_2$  ( $K_{\text{P}0.07}$  120 °C) etwa 2 g (12.6%). Trotz mehrmaliger Vakuumdestillation konnte die Substanz nicht gänzlich rein erhalten werden, wie aus den Kernresonanzspektren zu entnehmen war. Der Destillationsrückstand besteht hauptsächlich aus  $\text{P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ .

Elementaranalyse  $\text{PSi}_7\text{C}_{17}\text{H}_{51}$ : ber./gef.: C, 42.26/42.15; H, 10.64/10.80%.

$\text{P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ . 15 g (66.8 mmol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMeCl}$  werden in DME vorgelegt und die äquivalente Menge  $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$ , suspendiert in DME, langsam zugetropf. Man erhitzt einige Zeit zum Sieden, filtriert heiss und zieht das Lösungsmittel i.V. ab. Den Rückstand kristallisiert man aus n-Hexan um. Ausbeute etwa 5 g (37.6%)  $\text{P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 207 °C.

Elementaranalyse  $\text{PSi}_9\text{C}_{21}\text{H}_{63}$ : ber./gef.: C, 42.07/41.67; H, 10.59/10.40; Si, 42.10/42.43%.

$(\text{SiMe}_3)_2\text{P}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ . 30.9 g (109.4 mmol)  $\text{ClSi}(\text{SiMe}_3)_3$  werden in etwa 100 ml DME gelöst. Man tropft eine Lösung von 30 g (109.4 mmol)  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$  [4] in DME bei Raumtemperatur langsam zu, rührt noch einige Stunden, erhitzt kurz zum Sieden und filtriert heiss. Das Lösungsmittel wird i.V. abgezogen und der feste, gelbliche Rückstand sublimiert (120 °C/0.05 Torr). Man erhält etwa 35 g (75%) farblose Kristalle, die bei 126 °C schmelzen.

Elementaranalyse  $\text{PSi}_6\text{C}_{15}\text{H}_{45}$ : ber./gef.: C, 42.42/41.85; H, 10.6/10.8; Si, 39.7/40.04%.

Über die Umsetzung von  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{ClMeSi}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $\text{ClSi}_2\text{Me}_5$  sind die Phosphane  $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMe}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSi}_2\text{Me}_5$  in verbesserten Ausbeuten zugänglich.

### Kernresonanzspektren

Die Spektren wurden auf einem Bruker WH-90-NMR-Spektrometer (17.88 MHz für  $^{29}\text{Si}$ , 36.43 MHz für  $^{31}\text{P}$ ) bei etwa 25–30 °C aufgezeichnet. Die Substanzen wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als internem Lock gelöst, die Konzentrationen lagen bei etwa 20–30%. Typische Aufnahmeparameter für die  $^{29}\text{Si}$ -Spektren waren 3000 Hz Sweepweite bei einem Pulswinkel von etwa 25° sowie Breitbandentkopplung im gated Verfahren. Wegen der teilweise langen Relaxationszeiten der  $^{29}\text{Si}$  Kerne waren

Tabelle 2

$^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen <sup>a</sup> (ppm) und SiP-Kopplungskonstanten (Hz) der Trisilylphosphate  $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-x}(\text{SiMe}_3)_x$

Molekül	$\delta(^{31}\text{P})$			$\delta(^{29}\text{Si})$			$J(\text{SiP})$ (Hz)			
	+	++	+++	+	++	+++	+	++	+++	
$(\text{SiMe}_3)_3\text{P}$				-251.0	2.80		27.3			
$(\text{SiMe}_3)_2\text{P SiMe}_2\text{SiMe}_3$				-258.7	3.6	-20.0	-16.5	30.15	54.4	25.00
$\text{SiMe}_3 \text{ P}[\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3]_2$				-265.8	4.2	-18.5	-16.4	30.9	58.1	26.5
$\text{P}[\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3]_2$				-273.8		-17.5	-16.5		61.8	27.9
$(\text{SiMe}_3)_2\text{P SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$				-262.3	3.3	-53.2	-13.2	29.4	64.7	11.8
$\text{SiMe}_3 \text{ P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_2$				-270.9	3.3	-52.9	-13.2	28.7	66.9	14.7
$\text{P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$				-303.3		-47.4	-12.6		70.6	16.9
$(\text{SiMe}_3)_2\text{P Si}(\text{SiMe}_3)_3$				-268.8	3.6	-100.2	-10.5	32.4	90.5	8.83

<sup>a</sup>  $\delta(^{31}\text{P})$  gegen 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$  gegen TMS.

Relaxationsdelays von bis zu 30 s notwendig, um störende Auswirkungen des Nuclear Overhauser Effekts (NOE) zu vermeiden.

*Ergebnisse:* Tab. 2 fasst die gemessenen  $\delta$ -Werte ( $\delta(^{31}\text{P})$  gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$  gegen TMS), sowie Kopplungskonstanten zusammen. Die  $^{31}\text{P}$ -Spektren weisen jeweils nur ein Signal auf, während alle  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen in Dubletts aufgespalten sind. In den Spektren finden sich bei Raumtemperatur keine Hinweise auf eventuell gehinderte Rotation um die SiP-Bindung.

Generell wird die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz mit zunehmender  $\text{SiMe}_3$ -Substitution an den direkt an das P-Atom gebundenen Si-Atomen (im Folgenden als Silylierungsgrad  $n$  bezeichnet) zu höherem Feld verschoben, wobei sich für kleine  $n$  ein weitgehend linearer Zusammenhang ergibt (Fig. 1). Mit zunehmender Anzahl von  $\text{SiMe}_3$ -Grup-

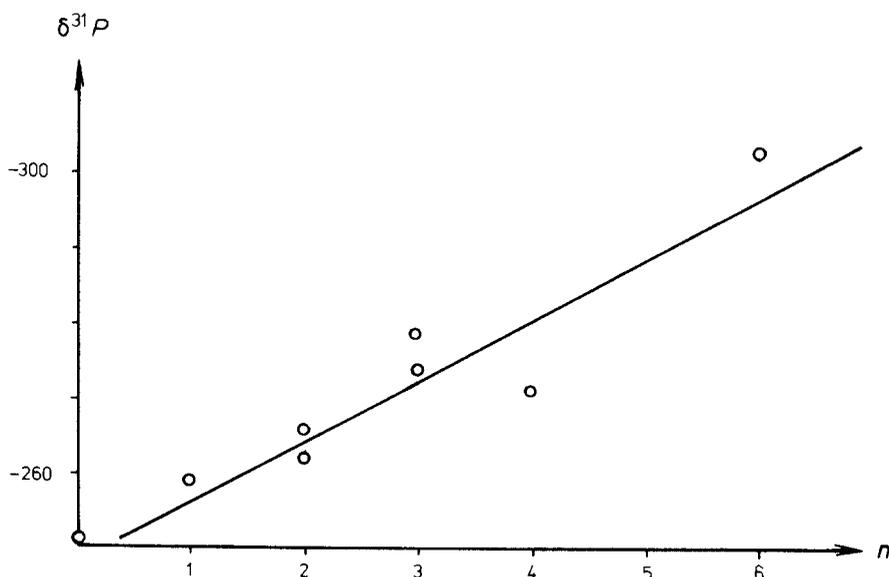


Fig. 1. Zusammenhang zwischen der Anzahl der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und Verschiebung des Phosphorkernes der Trisilylphosphate  $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-n}(\text{SiMe}_3)_n$ .

pen machen sich (wohl wegen Änderungen in den SiPSi-Bindungswinkeln) zunehmende Abweichungen von dieser Linearität bemerkbar (z.B. für  $\text{P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ).

Die gefundenen Abhängigkeiten der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung stehen mit dem von Van Wazer [5] vorgeschlagenem Modell im Einklang, wonach zunehmende Vergrößerung der SiPSi-Bindungswinkel und abnehmende Elektronegativität der  $\text{SiR}_3$ -Substituenten zu stärker Abschirmung des P-Atoms führen. Eine Abnahme der Elektronegativität beim Übergang



erscheint vernünftig. Aus  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzmessungen an silylierten Benzolen kann z.B. geschlossen werden, dass in obiger Reihenfolge zunehmend Elektronen an das Ringgerüst abgegeben werden [6]. Auch die Annahme grösserer SiPSi-Bindungswinkel mit zunehmender Überfüllung mit  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen (z.B. bei  $\text{P}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ) erscheint plausibel.

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, dass sich die Verschiebungen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen am Phosphor (in Tab. 2 mit  $^+\text{Si}$  bezeichnet) erwartungsgemäss nur wenig ändern, wenn

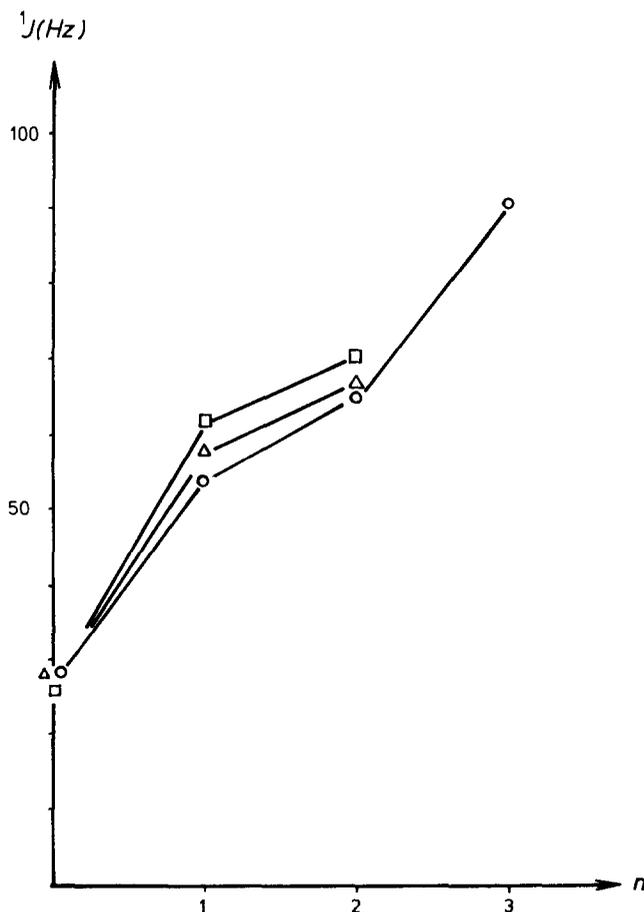


Fig. 2. Einfluss der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen auf die SiP-Kopplungskonstante ( $\circ$   $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMe}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n$ ;  $\triangle$   $\text{SiMe}_3\text{PSiMe}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n$ ;  $\square$   $\text{P}[\text{SiMe}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n]_3$ ).

an entfernten Si-Atomen substituiert wird. Am substituierten Si-Atom selbst ( $^{++}\text{Si}$ ) führt eine zunehmende Zahl von  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen zur Verschiebung nach höherem Feld und steht damit im Einklang mit bisherigen Untersuchungen an Polysilanen [7].

Von besonderem Interesse sind naturgemäss die SiP-Kopplungskonstanten, da sie direkte Rückschlüsse auf die SiP-Bindung erlauben. Figur 2 gibt den Einfluss der Trimethylsilylgruppen auf  $^1J$  wieder. Geht man wegen des regelmässigen Ganges von  $^1J$  mit zunehmendem Silylierungsgrad davon aus, dass keine Vorzeichenänderung auftritt (für  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  ist  $J$  positiv [8]) und berücksichtigt man die Ergebnisse der Kraftkonstantenberechnungen an diesen Systemen [2], so ist der Anstieg mit einer deutlichen Schwächung der SiP-Bindung verbunden. Wegen des negativen gyromagnetischen Verhältnisses des  $^{29}\text{Si}$ -Isotops entspricht dies einer Verkleinerung der reduzierten Kopplungskonstanten  $K$ . Das negative Vorzeichen von  $K$  dürfte auf stark gebundene  $3s$  Valenzelektronen des P-Atoms zurückgehen [9], wodurch das Überlappungsintegral zwischen Phosphor  $3s$ - und Silicium  $3s$ -Orbitalen relativ klein

$^2J(\text{PSi})$

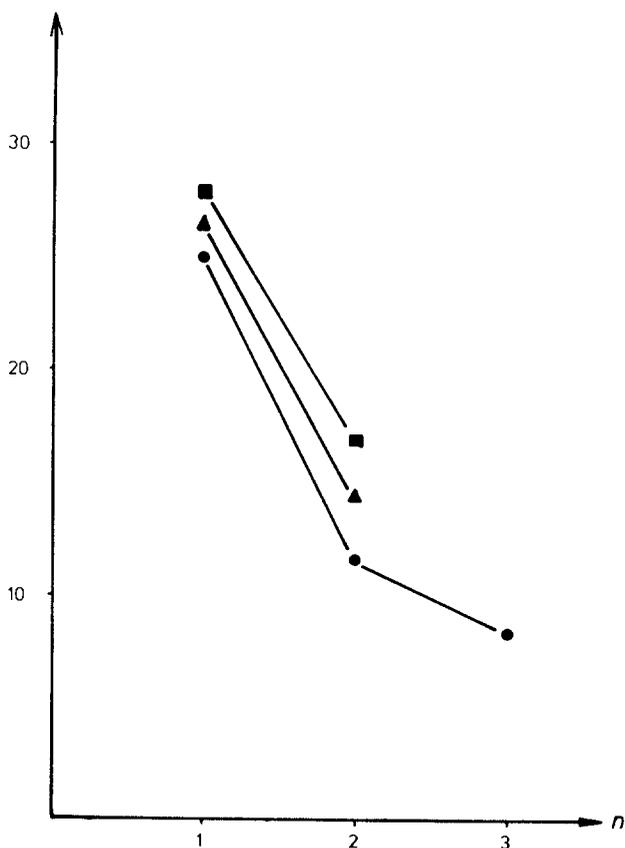


Fig. 3. Einfluss der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen auf  $^2J(\text{SiP})$  (●  $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiMe}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n$ ; ▲  $\text{SiMe}_3\text{P}[\text{SiMe}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n]_2$ ; ■  $\text{P}[\text{SiMe}_{3-n}(\text{SiMe}_3)_n]_3$ ).

wird. Ähnlich wie im Fall der PP-Kopplungskonstante ( $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$ :  $-180$  Hz;  $\text{F}_2\text{P}-\text{PF}_2$ :  $+227$  Hz) sollte daher auch bei der SiP-Bindung durch elektronegative Substituenten an beiden Atomen eine Vorzeichenumkehr von  $J$  zu erreichen sein. Leider wurde  $J(\text{SiP})$  an  $\text{H}_2\text{P}-\text{SiF}_3$  nicht vermessen, für  $\text{P}(\text{SiF}_3)_3$  wird sie aber mit  $22.5$  Hz [10] angegeben. Auch von  $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{SiH}_3$  [11] existiert keine SiP-Kopplungskonstante. Als aussichtsreichste Moleküle mit  $^1J(\text{SiP}) < 0$  wären wohl  $(\text{CF}_3)_2\text{PSiF}_3$  oder  $\text{F}_2\text{P}-\text{SiF}_3$  (sofern existent) anzusehen.

Das Verhalten von  $^2J(\text{PSiSi})$  in Abhängigkeit vom Silylierungsgrad  $n$  zeigt Fig. 3, wobei zunehmende Überfüllung mit  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ein deutliches Absinken von  $^2J(\text{PSi})$  verursacht. Ein ähnlicher Einfluss voluminöser Gruppen R ist auch an  $^2J(\text{PN} \begin{array}{l} \text{Si} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array})$  beobachtet worden [12] und wird auf den Diederwinkel zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und dem Si-Atom zurückgeführt. Die Rotationsbarrieren um die P-Si-Bindungen dürften aber so klein sein ( $1.7$  kcal/mol in  $\text{H}_2\text{P}-\text{SiH}_3$  [13]), dass weitgehend freie Rotation in Lösung wahrscheinlich ist. In den Ringen  $\text{PhP}(\text{SiMe}_2)_n$  ( $n = 4, 5, 6$ ) steigt  $^2J(\text{PSi})$  mit der Ringgröße an [14].

## Dank

Der Autor dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Sachmittel im Rahmen des Projektes P-5669.

## Literatur

- 1 Siehe z.B.: H. Bürger, Die Bindungsverhältnisse am Silicium-Atom, in Fortschritte der Chemischen Forschung, Band 9, Heft 1, Springer Verlag, Berlin, 1967.
- 2 K. Hassler, J. Organomet. Chem., 348 (1988) 41.
- 3 G. Becker und W. Hölderich, Chem. Ber., 108 (1975) 2484.
- 4 G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 104.
- 5 J.H. Letcher und J.R. van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, J. Wiley and Sons, New York, 1967.
- 6 L.F. Brough und R. West, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 113.
- 7 H. Marsmann,  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spectroscopic Results, in NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 17, Springer Verlag, New York, 1981.
- 8 K.D. Crosbie und G.M. Sheldrick, Mol. Phys., 20 (1971) 317.
- 9 W. McFarlane, Quart. Rev. Chem. Soc., 2b (1969) 187.
- 10 K.G. Sharp, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 564.
- 11 L. Mayer und A.B. Burg, Inorg. Chem., 14 (1975) 698.
- 12 G. Bulloch, R. Keat und D.S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 764.
- 13 J.R. Durig, Y.S. Li, M.M. Chen und J.D. Odom, J. Mol. Spectrosc., 59 (1976) 74.
- 14 R.T. Oakley, D.A. Stanislawski und R. West, J. Organomet. Chem., 157 (1978) 389.