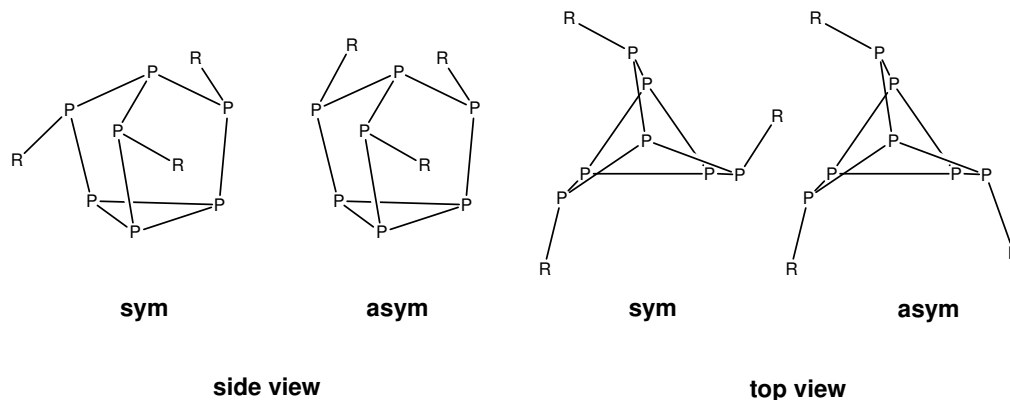


# Synthese und Reaktionen silylierter Heptaphosphane $P_7(SiR_3)_3$

Pierre Noblet, Vittorio Cappello, Alk Dransfeld, Judith  
Baumgartner, Karl Hassler

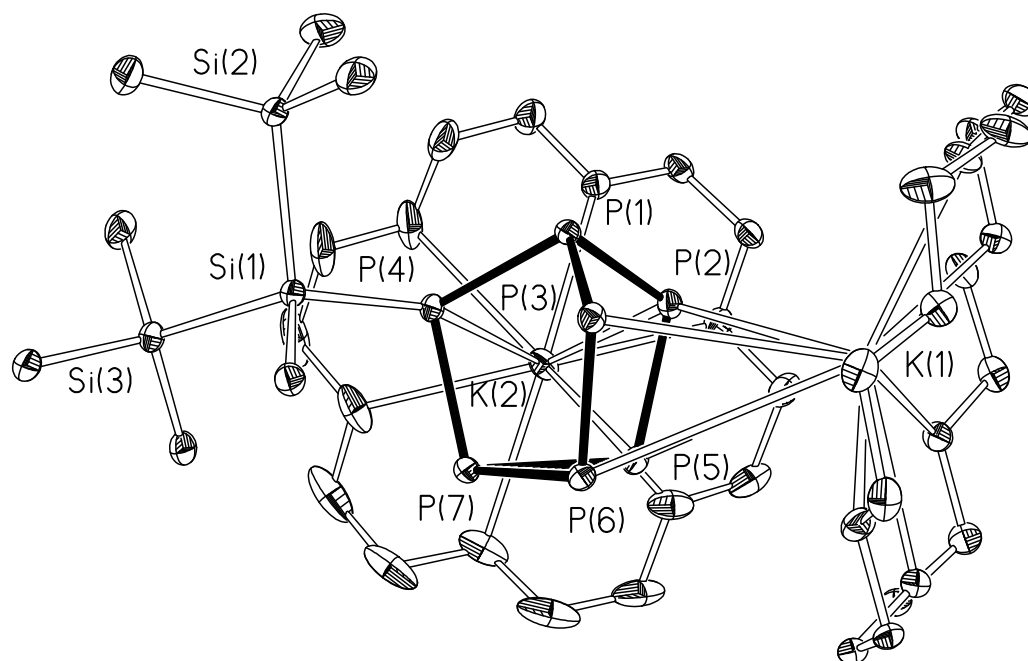
*Institut für Anorganische Chemie, TU Graz, Stremayrgasse 16, A – 8010 Graz*



- R ist ein **organischer Rest** : H, Me, <sup>t</sup>Bu, Et, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Bu<sup>i</sup>, Pr<sup>i</sup>...
- Nur eine Kristall Struktur des Monoanion [R<sub>2</sub>P<sub>7</sub>]<sup>-</sup> mit organischem Rest ist bereits bekannt, jene mit R = CH<sub>2</sub>-Ph

Milyukov, V. A.; Kataev, A. V.; Hey-Hawkins, E.; Sinyashin, O. G. *Russian Chemical Bulletin* **2007**, *56*(2), 304-306  
 Baudler, Marianne; Glinka, Klaus. *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States) **1993**, *93*(4), 1623-67  
 Mattamana, Sundeep P.; Promprai, Kumpeeh; Fettinger, James C.; Eichhorn, Bryan W. *Inorganic Chemistry*, **1998**, *37*(24), 6222-6228

- R ist ein **silylierter Rest** :  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{SiPh}_3$ ,  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ , Hyp ( $\text{Si}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)]_3$ )
- Nur eine Kristall Struktur des Dianions  $\text{R}_2\text{P}_7[\text{K}\cdot 18\text{-Krone-6}]_2$  ist bereits bekannt, jene mit  $\text{R} = \text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$



Baumgartner J.; Cappello V.; Hassler K. *Silicon Chemistry from the Atom to Extended Systems* (Eds P. Jutzi, U. Schubert) Wiley, VCH, Weinheim **2004**, 129-138.

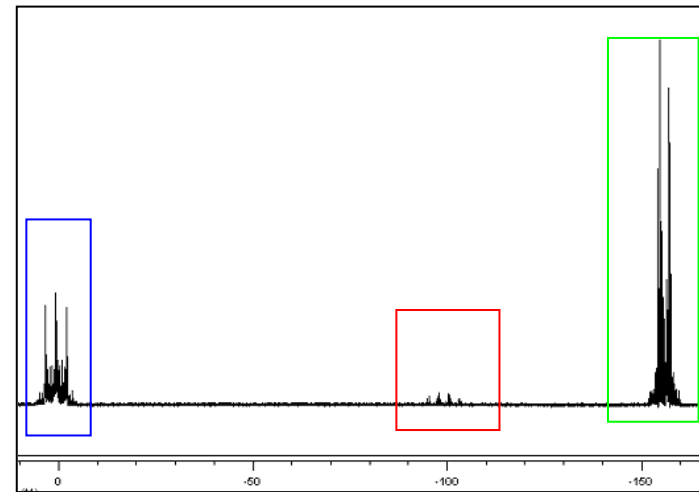
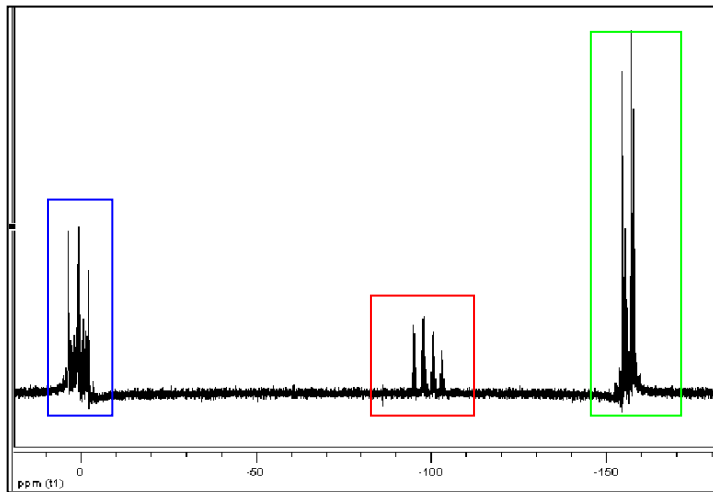
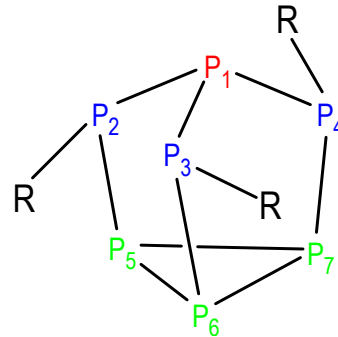


Abbildung : Typisches  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum für  $\text{P}_7\text{SiR}_3$  ( $\text{P}_7[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$  (links) und  $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$  (rechts)).

Heptaphosphane	Methode	Isomer	$E_{rel}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]
P <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	HF/6-31G*	sym	0.3
		asym	0.0
P <sub>7</sub> Me <sub>3</sub> <sup>a</sup>	HF/6-31G*	sym	0.0
		asym	6.1
P <sub>7</sub> (SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	HF/6-31G*	sym	0.0
		asym	13,5
P <sub>7</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	HF/6-31G*	sym	0.0
		asym	39.0
		sym→asym transition state	66.9
	B3LYP/6-31G*	sym	0.0
		asym	32.3
		sym→asym transition state	59.8

Tabelle: Relative Energien von symmetrischen und asymmetrischen P<sub>7</sub>X<sub>3</sub> mit X = H, Me, SiH<sub>3</sub> und SiMe<sub>3</sub>

Die Energiedifferenz nimmt wie erwartet mit der Größe der Substituenten von 0 für P<sub>7</sub>H<sub>3</sub> bis circa 30 – 40 kJmol<sup>-1</sup> für die Trimethylsilylgruppe zu. Die Barriere von asymmetrisch zu symmetrisch beträgt circa 67 kJmol<sup>-1</sup>.

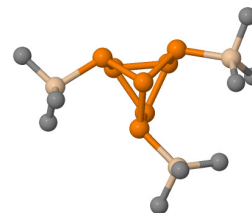
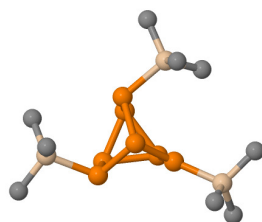
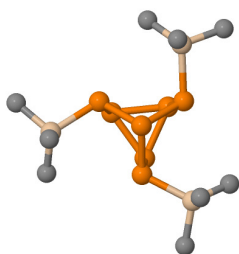


Abbildung : Berechnungen des Gleichgewichtszustands: Struktur des sym P<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (links), asym P<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (rechts) und des sym → asym Übergangszustands (Mitte).

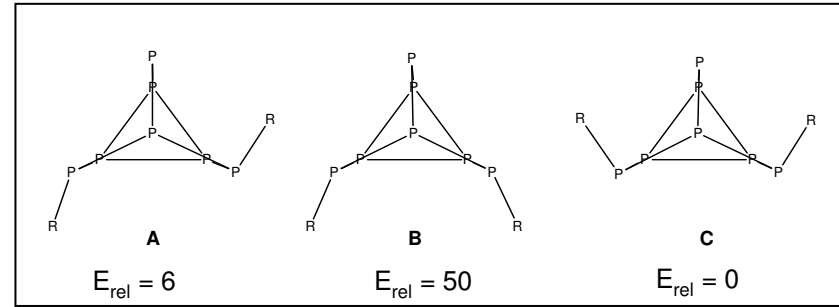
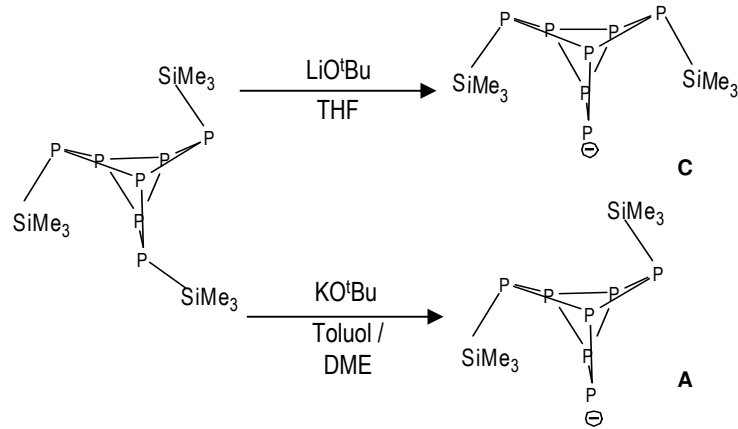


Abbildung : Berechnet relative Energien

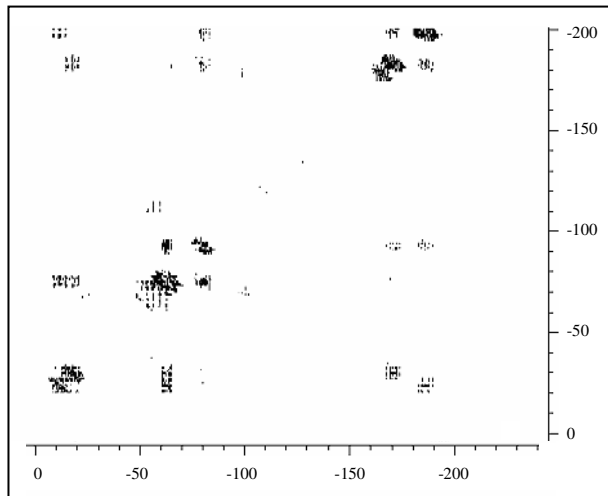


Abbildung : 2D-Spektrum von Anion A

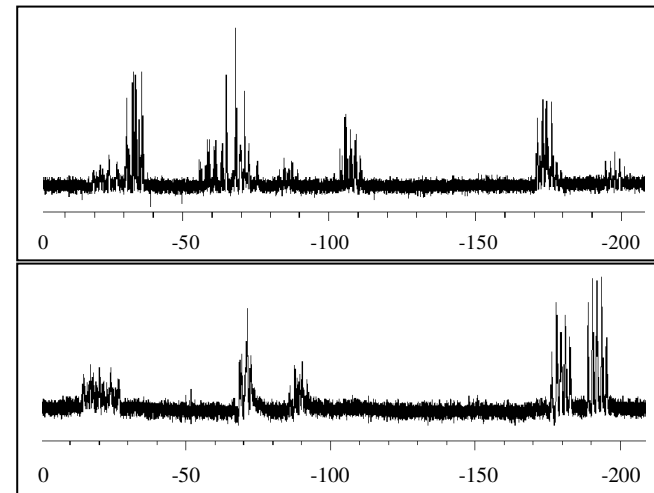


Abbildung :  $^{31}P$ -NMR Spektrum von Anion C und A

# Synthesis von $[(\text{SiMe}_3)_2\text{P}_7\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$

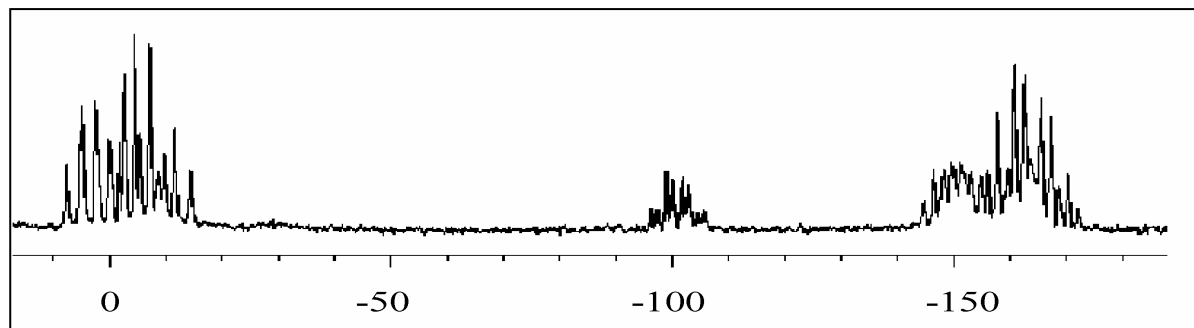
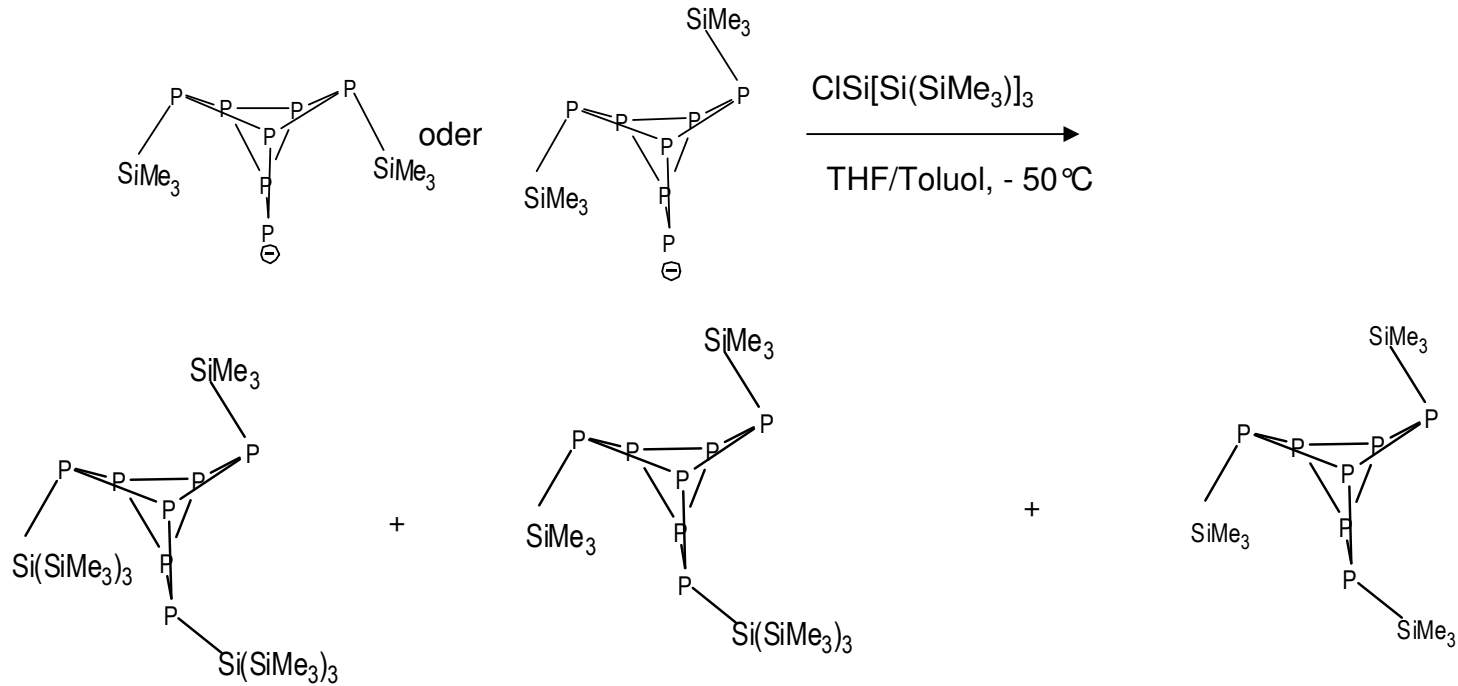
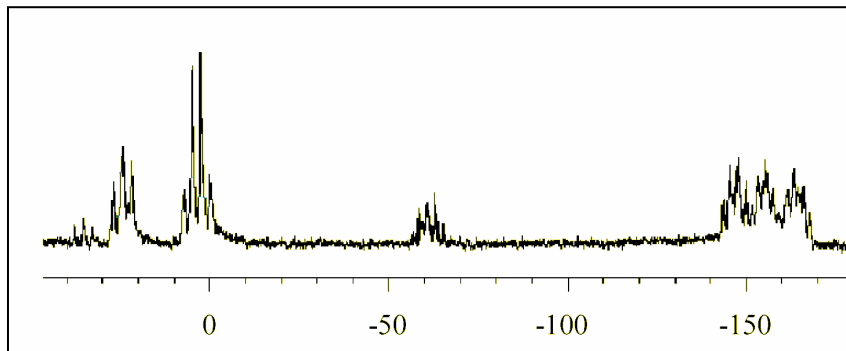
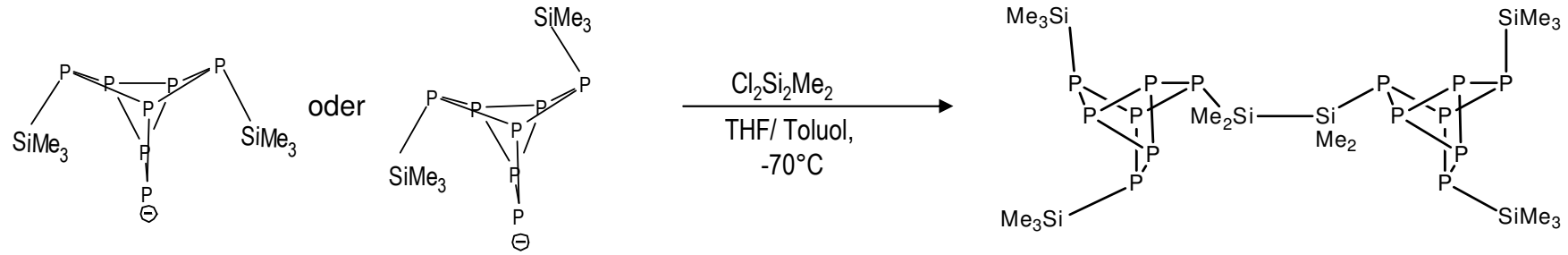


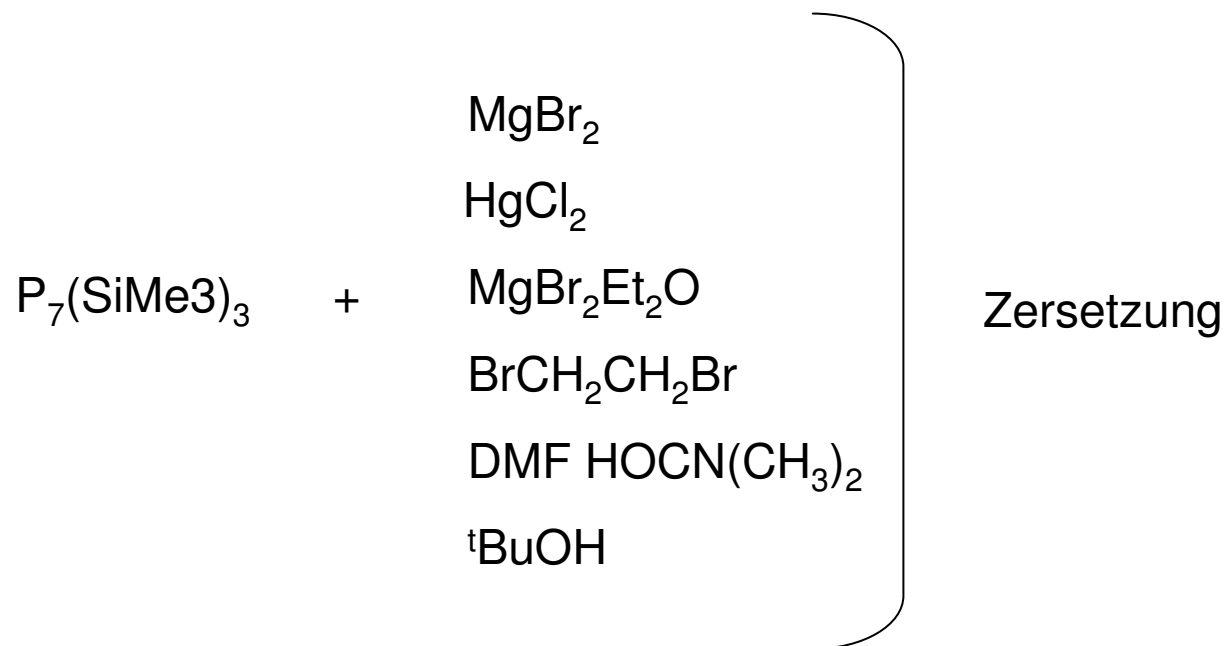
Abbildung :  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3 + (\text{SiMe}_3)_2\text{P}_7\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3 + (\text{SiMe}_3)_3\text{P}_7[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$



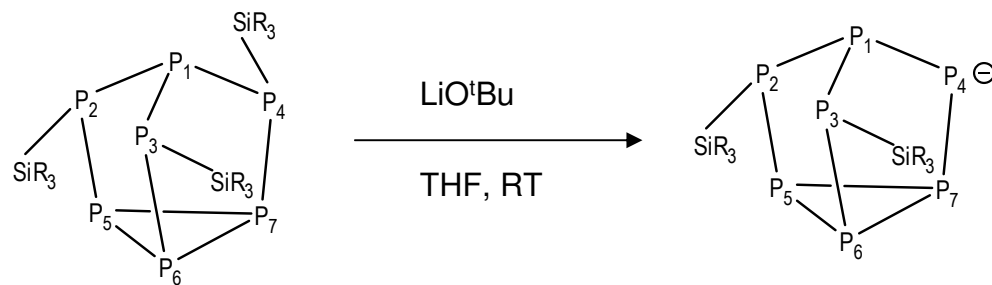
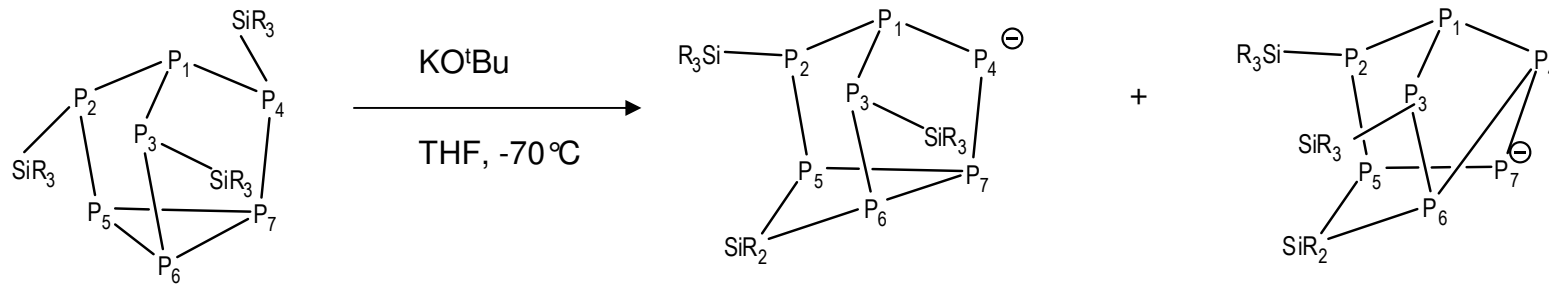
- Signal zwischen +30 ppm und – 180 ppm
- Drei Signal um – 160 ppm
- Ein Signal um -60 ppm

Abbildung :  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{P}_7\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_2$





# Anion $[P_7[Si(SiMe_3)_3]_2]^-$



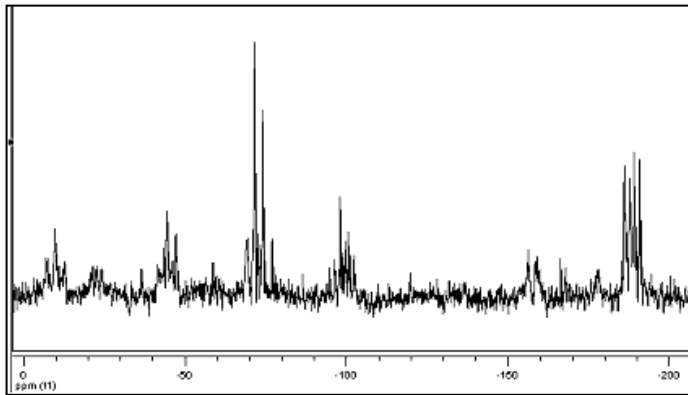
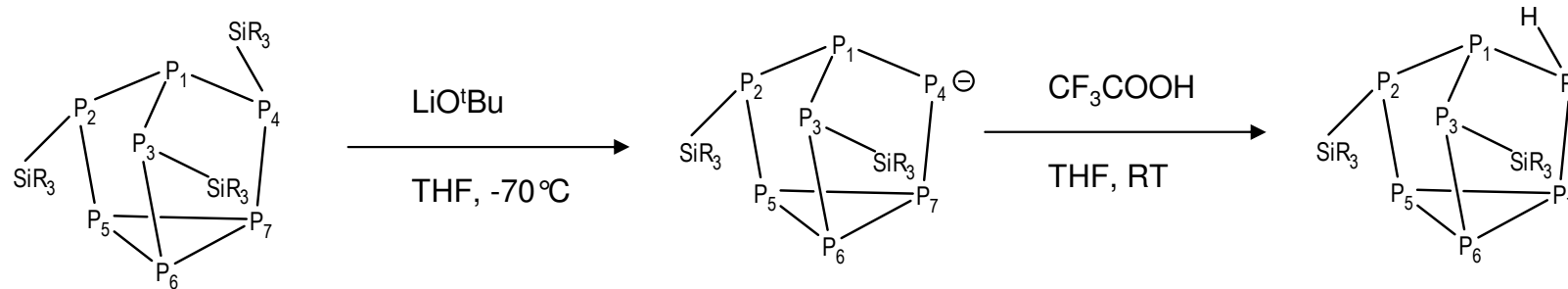


Abbildung :  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{P}_7^-$

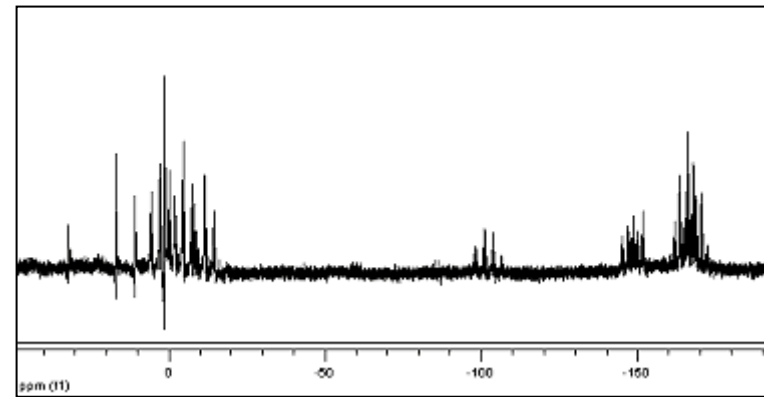
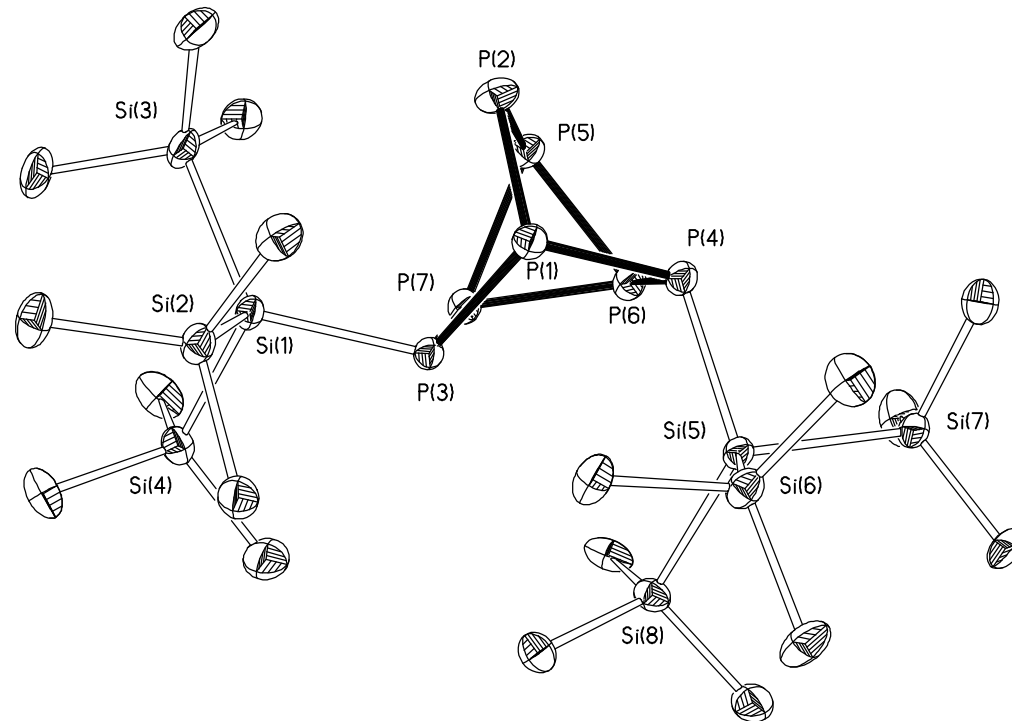
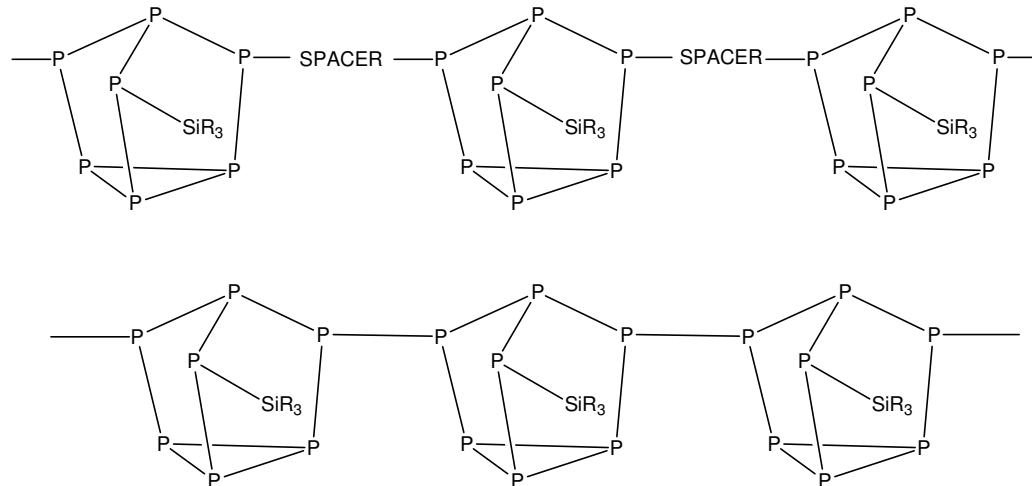


Abbildung :  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{P}_7\text{H}$



- Erste Kristallstruktur mit verschiedenen Substituenten
- Erste Kristallstruktur mit P-H Bindung



➤ In Zukunft größere System aufzubauen



## Danksagung



Prof. Dr. Karl Hassler

Dr. Alk Dransfeld - Ab Initio Rechnungen

Dr. Judith Baumgartner - X-Ray

Allen Kollegen am Institut

FWF für Financial Support