Die Kristallstruktur von 2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)phosphonium-hexafluorophosphat

Crystal Structure of 2,2'-Bipyridine-bis(*o*-phenylenedioxy)phosphonium Hexafluorophosphate

William S. Sheldrick

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH

und

Alfred Schmidpeter und Thomas von Criegern

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Z. Naturforsch. **33b**, 583–587 (1978); eingegangen am 30. März 1978

Hexacoordinate Cationic Phosphorus, Octahedral Distortion, Bipyridine Chelate, Benzodioxaphosphole Ring, Coordinative PN Bond Distance

2,2'-Bipyridine-bis(*o*-phenylenedioxy)phosphonium hexafluorophosphate crystallises in the monoclinic space group $C2/c$ ($Z = 8$) with $a = 18.654(4)$, $b = 10.131(2)$, $c = 24.344(4)$ Å, $\beta = 99.53(4)^\circ$. The cationic phosphorus atom displays an octahedral coordination slightly distorted towards the tetrahedral one of an uncomplexed phosphonium center. The OPO bond angles are between 91.6 and $95.7(2)^\circ$, the NPN angle of the bipyridine chelate ring in contrast is only $81.7(2)^\circ$. The ring systems of the bipyridine ligand are inclined slightly to one another at an angle of 4.7° . The bond lengths to the cationic phosphorus are P–O 1.668 – $1.672(3)$, P–N $1.896(4)$ and $1.898(4)$ Å. The hexafluorophosphate anion is disordered.

Ein Phosphoratom, das in einen oder mehrere vier- oder fünfgliedrige Ringe einbezogen ist, kann die Koordinationszahlen 5 und 6 wesentlich leichter erreichen und halten als ein acyclisch substituiertes [1]. Besonders deutlich tritt dies zutage, wenn seine Nachbarn im Ring elektronegativer sind, wie in der einzigen bisher durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Nichthalogenverbindung mit hexakoordiniertem Phosphor*, dem Tris(brenzkatechyl)-phosphat-Anion (2) (als Triethylammonium-Salz) [2]. Alle anderen Strukturanalysen betreffen Halogenverbindungen, die frühesten die Anionen PF_6^- [3] und PCl_6^- (in $PCl_4^+PCl_6^-$) [4], die späteren Fluor- bzw. Chlor-diazaphosphetidin-Betaine [5, 6] sowie neutrale Pyridin- und Oxychinolinkomplexe von Fluorophosphoranen [7–9]. Wir berichten hier über die Struktur des Kations 1 (als Hexafluorophosphat-Salz) [10], das als Bipyridinkomplex des Bis(brenzkatechyl)phosphonium-Ions (3) anzusehen ist und das wie 2 seine Stabilität dem spirozentrischen Einbau des Phosphors in drei Fünfringe verdankt.

* Neu hinzugekommen ist die Struktur eines Carbamatophosphorans, in dem der Carbamatoligand zweizählig gebunden ist und der Phosphor (ähnlich wie in 6) damit Hexakoordination erreicht. K. I. The, L. Vande Griend, W. A. Whitla und R. G. Cavell, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7379 (1977).

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim.

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des 2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)phosphonium-Ions (1).

Diskussion

Das Phosphoratom des Kations 1 weist eine deutlich verzerrte oktaedrische Koordination auf. Die strukturellen Details von 1 können anhand seiner formalen Herleitung von 2 durch den Austausch eines Brenzkatechin- durch einen Bipyridin-Liganden anschaulich gedeutet werden.

2

3

1

Im gedachten [11], nach Wegnahme eines Brenzkatechin-Liganden aus 2 verbleibenden Kation 3 sollte der Phosphor eine verzerrt tetraedrische Um-

gebung annehmen und im Vergleich zu 2 sollten die Bindungswinkel am Phosphor geweitet und die P-O-Abstände verkürzt sein. Die Anlagerung von

Tab. I. Lageparameter der Atome.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
P	0,0538(1)	0,4205(1)	0,1558(1)	C(62)	0,8302(2)	0,3775(5)	0,1435(2)
O(1)	0,0603(1)	0,3110(2)	0,1055(1)	C(63)	0,8042(2)	0,4675(5)	0,1025(2)
C(11)	0,0708(2)	0,1851(4)	0,1270(2)	C(64)	0,8525(2)	0,5403(5)	0,0774(2)
C(12)	0,0887(3)	0,0764(5)	0,0987(2)	C(65)	0,9261(2)	0,5204(4)	0,0947(1)
C(13)	0,0989(3)	0,9576(5)	0,1303(3)	F(1)	0,3954(3)	0,6001(7)	0,0850(3)
C(14)	0,0913(3)	0,9543(5)	0,1848(3)	F(2)	0,2592(4)	0,4138(8)	0,0501(3)
C(15)	0,0725(2)	0,0664(5)	0,2133(2)	F(3)	0,3734(4)	0,3761(6)	0,0932(3)
C(16)	0,0629(2)	0,1804(4)	0,1829(2)	F(4)	0,3036(4)	0,5319(8)	0,1240(2)
O(2)	0,0464(1)	0,3027(2)	0,2026(1)	F(5)	0,3552(5)	0,4741(11)	0,0110(3)
O(3)	0,0397(1)	0,5402(2)	0,2001(1)	F(6)	0,2830(4)	0,6210(8)	0,0391(3)
C(31)	0,1043(2)	0,5816(4)	0,2310(1)	P(1)	0,3288(1)	0,5020(3)	0,0672(1)
C(32)	0,1112(2)	0,6742(4)	0,2734(1)	P(1')	0,3445(3)	0,4999(5)	0,0718(2)
C(33)	0,1820(2)	0,7087(4)	0,2978(2)	F(1')	0,4118(5)	0,4845(11)	0,0406(4)
C(34)	0,2411(2)	0,6525(5)	0,2794(2)	F(2')	0,2770(5)	0,5131(13)	0,1019(5)
C(35)	0,2342(2)	0,5573(5)	0,2370(2)	F(3')	0,3766(8)	0,6339(11)	0,0970(6)
C(36)	0,1636(2)	0,5240(4)	0,2139(1)	F(4')	0,3027(6)	0,5769(12)	0,0185(4)
O(4)	0,1440(1)	0,4343(3)	0,1713(1)	F(5')	0,3855(7)	0,4207(14)	0,1226(5)
N(5)	0,0511(1)	0,5448(3)	0,0971(1)	F(6')	0,3129(8)	0,3672(11)	0,0420(6)
C(51)	0,1114(2)	0,5880(4)	0,0781(1)	P(1'')	0,3314(3)	0,5002(6)	0,0690(2)
C(52)	0,1060(2)	0,6785(4)	0,0355(2)	F(1'')	0,3801(8)	0,3707(13)	0,0746(7)
C(53)	0,0383(3)	0,7260(4)	0,0120(2)	F(2'')	0,2817(7)	0,6271(10)	0,0653(6)
C(54)	0,9769(2)	0,6802(5)	0,0306(2)	F(3'')	0,2679(5)	0,4200(11)	0,0888(5)
C(55)	0,9850(2)	0,5877(4)	0,0727(1)	F(4'')	0,3010(8)	0,4606(16)	0,0070(4)
N(6)	0,9515(1)	0,4308(3)	0,1343(1)	F(5'')	0,3626(6)	0,5368(13)	0,1315(4)
C(61)	0,9036(2)	0,3602(4)	0,1593(2)	F(6'')	0,3951(7)	0,5778(16)	0,0492(6)

Tab. II. Abstände (Å) und Bindungswinkel (Grad).

1) Bindungslängen			
P – O(1)	1,671(3)	O(1) – C(11)	1,380(5)
P – O(2)	1,671(3)	O(2) – C(16)	1,382(6)
P – O(3)	1,672(3)	O(3) – C(31)	1,377(5)
P – O(4)	1,668(3)	O(4) – C(36)	1,382(5)
P – N(5)	1,898(4)	C(11) – C(16)	1,392(7)
P – N(6)	1,896(4)	C(31) – C(36)	1,376(6)
2) Oktaederkanten am P			
O(1) ... O(2)	2,42	O(2) ... O(3)	2,41
O(1) ... O(4)	2,40	O(2) ... O(4)	2,48
O(1) ... N(5)	2,38	O(2) ... N(6)	2,57
O(1) ... N(6)	2,56	O(3) ... O(4)	2,43
3) Bindungswinkel			
O(2) – P – O(1)	92,8(2)	P – O(1) – C(11)	111,0(3)
O(3) – P – O(2)	92,2(2)	P – O(2) – C(16)	110,8(3)
O(4) – P – O(1)	91,6(2)	P – O(3) – C(31)	110,9(3)
O(4) – P – O(2)	95,7(2)	P – O(4) – C(36)	110,9(3)
O(4) – P – O(3)	93,1(1)	O(1) – C(11) – C(16)	111,8(4)
N(5) – P – O(1)	83,4(2)	O(2) – C(16) – C(11)	112,0(4)
N(5) – P – O(3)	90,9(2)	O(3) – C(31) – C(36)	112,4(4)
N(5) – P – O(4)	90,8(2)	O(4) – C(36) – C(31)	112,3(3)
N(6) – P – O(1)	91,5(2)	P – N(5) – C(55)	117,0(3)
N(6) – P – O(2)	92,0(2)	P – N(6) – C(65)	116,8(3)
N(6) – P – O(3)	83,1(1)	N(5) – C(55) – C(65)	112,0(4)
N(6) – P – N(5)	81,7(2)	N(6) – C(65) – C(55)	112,2(4)
O(3) – P – O(1)	172,7(1)		
N(5) – P – O(2)	172,5(2)		
N(6) – P – O(4)	171,5(2)		

Bipyridin an **3** sollte dann wieder weitgehend zur ursprünglichen oktaedrischen Koordinationsgeometrie zurückführen, jedoch – da Bipyridin ein schwächerer Donor ist als das Brenzkatechin-Dianion – nicht mehr vollständig. Sie sollte etwas auf tetraedrische Koordinationsgeometrie (d. h. auf **3** hin) verzerrt bleiben, wie für **1** beim folgenden Vergleich mit **2** zu erkennen ist:

1) Die durchschnittliche PO-Bindungslänge ist um 0,045 Å von 1,715(8) auf 1,670(2) Å verkürzt und wird dabei den durchschnittlichen basalen P–O-Bindungslängen in den rechteckig-pyramidalen Bis(brenzkatechyl)phosphoranen (C₆H₄O₂)₂PY (Y = Me, Ph, OPh) [12–14] von 1,662, 1,669 bzw. 1,662 Å recht ähnlich.

2) Alle OPO-Bindungswinkel sind signifikant aufgeweitet, die endocyclischen um 1,6° von 91,4(2) auf durchschnittlich 93,0(2)°, der dazu senkrechte exocyclische um 3,0° von 92,7(2) auf 95,7(2)°, die beiden anderen noch deutlicher von 87,3(2) und 88,6(2) auf 91,6(2) und 92,2(2)°.

3) Die in **2** fast gestreckte OPO-Achse [178,7(2)°] ist in **1** in Richtung auf den Bipyridin-Liganden eingeknickt [172,7(1)°] und nähert sich dabei immerhin um ein Zehntel dem Tetraederwinkel. Aufgrund der Asymmetrie der Molekel weist der Knick nicht genau auf die NPN-Winkelhalbierende und führt deshalb zu jeweils einem kleinen und einem großen OPN-Winkel von durchschnittlich 83,2(2) und 91(3)°. Eine ähnliche Einknickung der FPF-Bindungswinkel in Richtung auf die koordinative NP-Bindung wird auch in F₅P · Pyridin und in den Komplexen **4** und **5** beobachtet [8, 9].

Insgesamt entspricht die Bipyridin-Koordination in **1** weitgehend der im SiF₄-Komplex **7** (SiN 1,98 Å, NSiN 79,7°). Dessen Koordinationsgeometrie kann in gleicher Weise gedeutet werden, nur daß die Abweichungen vom Oktaeder für den SiF₄-Teil noch etwas weiter auf den Tetraeder zugehen und daß die hier gebotene C_{2v}-Symmetrie auch erhalten bleibt.

Ein Vergleich der beobachteten Längen der Oktaederkanten am P in **1** (Tab. II) mit der auf der Grundlage der 'one angle' Radien [15] von 1,14 und 1,13 Å für N und O in XMY-Fragmenten berechneten Grenzwerten von 2,28 und 2,27 für N...N bzw. N...O nicht bindende Abstände zeigt deutlich, daß die Koordinationsgeometrie in **1** nur auf Elektronenpaar- und nicht auf Kernabstoßung zurückzuführen ist.

Der unterstellten schwachen Koordination des Bipyridins entsprechend bleiben die PN-Bindungen mit 1,896(4) und 1,898(4) Å um 0,13 Å länger als die Einfachbindung (1,77 Å [16]). Sie entsprechen aber genau der im PF₅ · Pyridin (Tab. III).

Tab. III. Längen koordinativer NP-Bindungen.

Verbindung	P-Koordinationszahl	d(N–P) [Å]	Lit.
HP(OCH ₂ CH ₂) ₃ N ⁺	5	1,986	17
5	6	1,980(4)	9
4	6	1,911(4)	8
6	6	1,91 (4) ^a	6
F ₅ P · NC ₅ H ₅	6	1,898(4)	7
1	6	1,897(4) ^b	Diese Arbeit

^a Die zweite, nicht mehr als koordinativ anzusehende NP-Bindung ist 1,85(6) Å lang; ^b Mittelwert.

Die NCC-Winkel an der Verknüpfung der beiden Pyridinringe sind mit 112,0(4) und 112,2(4)° unseres Wissens die kleinsten, die bislang bei einem Bipyridin-Komplex beobachtet wurden. Zum Beispiel wurden NCC-Winkel von 113 und 115° in den Chelatringen von **7** [18] und **8** [19] gefunden. Die beiden Pyridinringe in **1** sind leicht gegeneinander geknickt; die Flächennormalen schließen einen Winkel von 4,7° ein, der die beobachtete Einknickung in analogen Systemen (z. B. 5,0° in **8**) entspricht. Ausgehend von einer Beibehaltung der Moleküldimensionen des freien transplanaren 2,2'-Bipyridin [20] (Planarität, CC-Abstand zwischen den Ringen = 1,5 Å, NCC-Winkel im Chelatring = 116°) errechnet man einen Abstand zwischen den o-Wasserstoffatomen H(54) und H(64) von etwa 2,1 Å [21]. Als Folge der Verkleinerung der NCC-Winkel im Chelatring sowie der Einknickung der beiden Pyridinringe gegeneinander ist dieser nicht-bindende Abstand auf 2,20 Å in **1** aufgeweitet.

Die beiden fünggliedrigen Benzodioxaphospholringe sind längs der OO-Verbindungsline leicht gefaltet (Tab. IV). Die geringe Abweichung von der Planarität kann wie bei den analogen Systemen mit pentakoordiniertem Phosphor [22] mit einer π -Delokalisierung über die Ringatome in Zusammenhang gebracht werden.

Tab. IV. Abstände [Å] von verschiedenen besten Kleinste-Quadrat-Ebenen im Kation 1.

- 1: P 0,073, O(1) — 0,069, C(11) 0,032, C(16) 0,033, O(2) — 0,069, C(12) 0,152*, C(13) 0,282*, C(14) 0,287*, C(15) 0,155*;
- 2: P 0,035, O(3) — 0,040, C(31) 0,027, C(36) 0,004, O(4) — 0,026, C(32) 0,065*, C(33) 0,055*, C(34) 0,001*, C(35) 0,019*;
- 3: P 0,030, N(5) — 0,033, C(55) 0,017, C(65) 0,018, N(6) — 0,033, C(54) 0,010*, C(33) — 0,097*, C(52) — 0,199*, C(51) — 0,163*, C(64) 0,033*, C(63) 0,027*, C(62) — 0,009*, C(61) — 0,030*;
- 4: N(5) 0,016, C(55) — 0,016, C(54) 0,003, C(53) 0,009, C(52) — 0,009, C(51) — 0,003;
- 5: N(6) — 0,009, C(65) 0,008, C(64) — 0,002, C(63) — 0,002, C(62) 0,001, C(61) 0,004.

* Diese Atome wurden in der Berechnung der besten Ebenen nicht mit einbezogen.

Röntgenstrukturanalyse

Das 1-Hexafluorophosphat kristallisiert monoklin, $C2/c$, mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 18,654(4)$, $b = 10,131(2)$, $c = 24,344(4)$ Å, $\beta = 99,53(4)^\circ$, $Z = 8$, $M = 548,3$, $D_{\text{ber}} = 1,61 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitätsdaten von 3441 Reflexen ($F \geq 3,0\sigma(F)$, $3,5 \leq 2\theta \leq 135,0^\circ$) wurden auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer in θ - 2θ -Betrieb gemessen (Mo-K α , Graphitmonochromator). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELX, G. M. Sheldrick) und zu $R = 0,083$, $R_w = 0,079$ verfeinert. Die Nichtwasserstoffatome des Kations erhielten anisotrope Temperaturfaktoren, die Wasserstoffatome einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Das Hexafluorophosphat-Anion ist fehlgeordnet. Nach mehreren Modellversuchen stellte sich heraus, daß diese Fehlordnung am besten durch die Einbeziehung von drei bevorzugten Orientierungen einer starren okta-

edrischen PF₆-Gruppe in der Verfeinerung zu berücksichtigen war. Die Besetzungsfaktoren waren auf 0,5, 0,25 und 0,25 festgesetzt, die PF- und die Nachbar-F...F-Abstände auf $1,580 \pm 0,010$ bzw. $2,234 \pm 0,015$ Å. Die Fluoratome F(1)–F(6) der starren Gruppe mit dem Besetzungsfaktor 0,5 erhielten anisotrope Temperaturfaktoren, alle anderen Atome isotrope Temperaturfaktoren, die am Ende der Verfeinerung Werte zwischen 0,062 P(1)' und 0,226 Å² F(1)'' betrugten. Der ziemlich hohe R -Wert von 0,083 ist sicherlich durch das Auftreten dieser komplizierten Fehlordnung zu erklären. Eine anschließende Differenz-Synthese zeigte eine breite verschmierte Elektronendichte mit Maxima bis zu $0,72 \text{ e Å}^{-3}$ bei einem Abstand von durchschnittlich 1,6–1,7 Å von P(1). Noch kompliziertere Modelle für die Fehlordnung brachten keine wesentliche Verbesserung des R -Wertes mit sich. Die Lageparameter sind aus Tab. I zu entnehmen. Tab. II gibt Bindungsabstände und -winkel wieder. Die anisotropen Temperaturfaktoren, die Lageparameter der Wasserstoffe sowie die Strukturfaktorliste sind bei den Autoren (WSS) abrufbar.

Abb. 2. Projektion der Elementarzelle in Richtung [010].

- [1] J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper and Row Publ., London, New York, Hagerstown, San Francisco 1976.
- [2] H. R. Allcock und E. C. Bissell, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3154 (1973).
- [3] H. Bode und H. Clausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **265**, 229 (1951).
- [4] D. Clark, H. M. Powell und A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1942**, 642.
- [5] K. Utvary, persönliche Mitteilung.

- [6] M. L. Ziegler und J. Weiss, *Angew. Chem.* **81**, 430 (1969).
- [7] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1402.
- [8] K.-P. John, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2466.
- [9] K.-P. John, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1841.
- [10] A. Schmidpeter, Th. von Criegern und K. Blank, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1058 (1976).
- [11] Das Kation **3** ist selbst nicht bekannt und ist wahrscheinlich ebensowenig stabil wie das dazu isostere Bis(brenzkatechyl)silan. Vgl. Dissertation H. Meyer, München 1971.
- [12] H. Wunderlich, *Acta Crystallogr. B* **30**, 939 (1974).
- [13] R. K. Brown und R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3326 (1977).
- [14] R. Sarma, F. Ramirez und J. F. Marecek, *J. Org. Chem.* **41**, 473 (1976).
- [15] C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 219 (1975).
- [16] D. E. C. Corbridge, 'The Structural Chemistry of Phosphorus', Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam-London-New York, 1974.
- [17] J. C. Clardy, D. S. Milbraith, J. P. Springer und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 623 (1976).
- [18] A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser und M. Onyszchuk, *Inorg. Chem.* **11**, 1402 (1972).
- [19] G. Sawitzki und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **109**, 3728 (1976).
- [20] L. L. Merritt (Jr.) und E. D. Schroeder, *Acta Crystallogr.* **9**, 801 (1956).
- [21] R. Taube und S. Herzog, *Z. Chem.* **2**, 225 (1962).
- [22] W. S. Sheldrick, *Topics Curr. Chem.* **73**, 1 (1978).