

Phosphasilene

Chemie freier Radikale von Phosphasilenen

Kerim Samedov, Yannic Heider, Yuanjing Cai,* Philipp Willmes, Daniel Mühlhausen, Volker Huch, Robert West, David Scheschkewitz* und Paul W. Percival*

Abstract: Das Verständnis der Eigenschaften von Radikalen, die ausgehend von Si-haltigen, schweren Analoga von Alkenen gebildet werden, ist wichtig für ihre Anwendung in der radikalischen Polymerisation. Sterische und elektronische Substituenteneffekte in Phosphasilenen stabilisieren nicht nur die Si=P-Doppelbindung, sondern beeinflussen auch die Struktur und Natur der gebildeten Radikale. Wir berichten hier über Untersuchungen an Phosphasilen-abgeleiteten Radikalen mit Mes-, Tip-, Dur- und NMe₂-Substituenten am P-Atom mithilfe von Myonenspektroskopie und DFT-Rechnungen. Die Addition von Myonium (einem leichten Isotop von Wasserstoff) an Phosphasilene zeigt, dass a) das Elektronendonoren-NMe₂- und das sperrigste Tip-substituierte Phosphasilen mehrere myonierte Radikale mit unterschiedlichen Rotamer-Konformationen bilden; b) das sperrige Dur-substituierte Phosphasilen zwei Radikale (Si- und P-zentriert) bildet; und c) Mes-substituiertes Phosphasilen hauptsächlich eine Radikalspezies am P-Zentrum bildet. Diese signifikanten Unterschiede rühren von einem intramolekularen Substituenteneffekt her.

Seit der bahnbrechenden Isolierung des ersten Disilens^[1] und Silens^[2] in den frühen 1980er Jahren sind siliciumhaltige schwere Analoga von Alkenen in den Fokus von Anorganikern gerückt. Der anfängliche Schwerpunkt lag auf der Reaktivität von Si=Si/Si=C enthaltenden Molekülen, die polymerisiert und anschließend zu speziellen, anorganischen Hochleistungsmaterialien (z. B. Siliciumcarbid-Fasern) umgewandelt werden können.^[3] Innerhalb eines Jahrzehnts wurde eine praktikable Methode entwickelt, um das erste isolierbare und strukturell charakterisierte Phosphasilen (ein Molekül, das das > Si=P-Fragment enthält) durch eine Eliminierungsreaktion zu erhalten.^[4] Seitdem genießen acyclische und cy-

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16007–16012
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202006289
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202006289

clische Phosphasilene gesteigerte Aufmerksamkeit bezüglich ihrer Nutzung in der Synthese und der Erforschung der Reaktivität und Eigenschaften der Si=P-Bindung.^[5]

Angeichts der thermodynamischen Instabilität der Si=P-Bindung lag das Hauptaugenmerk der Phosphasilen-Chemie auf der kinetischen Stabilisierung durch den Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten in der Peripherie^[5,6] und der elektronischen Stabilisierung durch die Einführung von Elektronendonoren/-akzeptoren^[6d] oder π -konjugierten Einheiten,^[6e,f] wodurch thermisch induzierte Oligomerisierung und andere unerwünschte Umwandlungen, wie Cyclisierung, Addition und Bindungsdissoziation vermieden werden.^[5a] Obwohl die sterische Abschirmung des Siliciumatoms wichtiger als die des Phosphors ist,^[5a] ist auch elektronische Stabilisierung notwendig.^[6e,f] Da Silicium weniger elektronegativer als Phosphor ist, ist die Si=P-Bindung σ -polarisiert. Elektronendonierende Gruppen (z. B. Silyl, NH₂) am Si- oder P-Atom von Phosphasilenen interagieren elektronisch mit der π -akzeptierenden Si=P-Bindung. Folglich führen Si=P-Si-,^[4a] P-P-Si=P-^[4b] und Si-Si=P-Gerüste zu isolierbaren und stabilen Phosphasilenen in guten Ausbeuten.^[7] Funktionalisierte Phosphasilene wurden zur Verwendung als Transferreagenzien^[8] und als Katalysatoren in Form von π -akzeptierenden Liganden in Übergangsmetallkomplexen entwickelt, entweder durch P-Metallierung am freien Elektronenpaar des Phosphors^[7a,9] oder durch Koordination sowohl des Si- als auch des P-Atoms an das Übergangsmetallzentrum.^[10] Auch wenn die kürzlich entwickelte Synthesemethode der 1,3-Migration im Si=Si-P-Gerüst verwendet wurde, um stabile, Si-Si=P-basierte Phosphasilene zu erzeugen,^[5d,7b,e] ist die Phosphasilen-Chemie immer noch auf kleine, neutrale Moleküle beschränkt. Trotz aktueller Fortschritte beim Verständnis der Reaktionen von Phosphasilenen^[5c] scheint ihre Reaktivität

[*] Dr. K. Samedov, Prof. Dr. Y. Cai
Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering
Beijing University of Chemical Technology
Peking 100029 (China)
E-Mail: gardencyj@hotmail.com

Dr. K. Samedov
Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z1 (Kanada)
M. Sc. Y. Heider, Dr. P. Willmes, D. Mühlhausen, Dr. V. Huch,
Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Campus, C4.1, 66123 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de
Prof. Dr. R. West
Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison
1101 University Avenue, Madison, WI 53706 (USA)

Prof. Dr. P. W. Percival
Department of Chemistry, Simon Fraser University
8888 University Drive, Burnaby, BC, V5A 1S6 (Kanada)
und
Centre for Molecular and Materials Science, TRIUMF
4004 Wesbrook Mall, Vancouver, BC, V6T 2A3 (Kanada)
E-Mail: percival@sfu.ca

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
https://doi.org/10.1002/ange.202006289 zu finden.

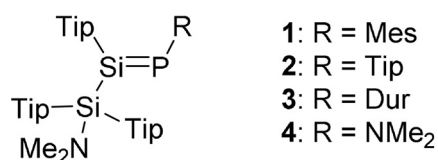
© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

gegenüber freien Radikalen unerforscht zu sein. Wir entschieden, ebendies mithilfe eines H-Atom-Surrogats zu untersuchen.

Unsere experimentelle Technik ist die Myonenspinrotation (μSR), eine Form der magnetischen Resonanzspektroskopie, die auf der Spinpräzession von Myonen basiert.^[11] Myonen sind kurzlebige, subatomare Teilchen ($\tau = 2.2 \mu\text{s}$), die als äußerst Spin-polarisierte Strahlen an verschiedenen Teilchenbeschleunigern (wir nutzen die TRIUMF-Einrichtung in Vancouver, Kanada) erzeugt werden können. In Materie kann das positive Myon als Kern des Ein-Elektronen-Atoms Myonium (Mu) fungieren. Obwohl Mu nur ein Neuntel der Masse von H besitzt, sind ihre atomaren Eigenschaften sehr ähnlich, und Mu kann als leichtes Isotop von Wasserstoff betrachtet werden.^[12] Mu addiert insbesondere an niedervalente Moleküle, um myonierte Radikale (freie Radikale, in welchen ein H-Atom durch Mu ersetzt wurde) zu bilden.^[11c,13] Im Unterschied zur ESR-Spektroskopie – der Methode der Wahl für persistente, freie Radikale^[14] – ist die Myonenspin-spektroskopie ideal für die Untersuchung kurzlebiger Radikale. Da Myonen-Strahlen Spin-polarisiert sind, können brauchbare Spektren bereits mit nur 10^7 Radikalen erhalten werden. Darüber hinaus wurde μSR genutzt, um die Chemie freier Radikale unter Bedingungen zu untersuchen, die konventionelleren spektroskopischen Techniken nicht zugänglich sind. Beispiele reichen von der Gasphase^[15] bis zu überhitztem, unter Druck stehendem Wasser.^[16]

In den letzten Jahren haben wir die Myonenspinspektroskopie angewendet, um die Radikalchemie niedervalenter Moleküle, die Silicium,^[17] Germanium^[17b,18] und Phosphor^[19] enthalten, zu untersuchen. Durch Untersuchen von Monomerradikalen ist es uns möglich, einen besseren Einblick in den Mechanismus der Polymerisation^[19] und insbesondere den ersten Schritt der selektiven Addition von Radikalen an verschiedene Stellen im Monomer zu erhalten. Außerdem kann die Struktur der Ausgangsverbindung die Migrationsmöglichkeiten des Radikalzentrums beeinflussen, was zu einer veränderten Struktur der Wiederholungseinheit des Polymers führen kann.^[20] Daher ist die Erforschung der Monomerradikale wichtig für Studien der radikalischen Polymerisation. Bis heute gab es allerdings keine Untersuchungen an Radikalen, die ausgehend von Phosphasilenen gebildet wurden.

Wir berichten hier über präzedenzlose Radikalspezies, die von verschiedenen, mit sterisch anspruchsvollen Gruppen substituierten Phosphasilenen abgeleitet sind. All diese Verbindungen (**1–4** in Schema 1), inklusive der neu synthetisierten **2** und **3**, wurden sauber isoliert und vollcharakterisiert

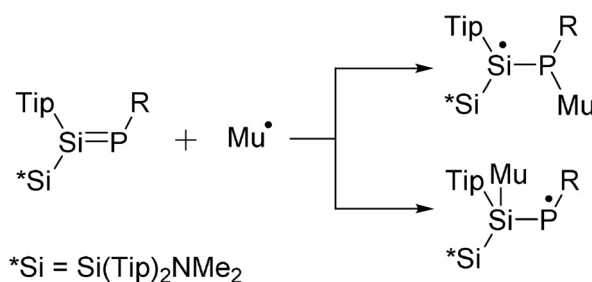


Schema 1. Untersuchte Phosphasilene (CCDC 1989736 (**2**) und 1989735 (**3**)). Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, NMe₂ = Dimethylamino.

(siehe Hintergrundinformationen). Sie wurden in Lösung mithilfe von μSR untersucht.

Das erste Phosphasilene, das wir untersucht haben, war **4** (Schema 1). Basierend auf früheren Erfahrungen mit Mu-Reaktionen mit Silenen^[17a,d,g] und Phosphaalkenen^[19] erwarteten wir zwei Radikale, die der Addition an die Si- und P-Enden der Doppelbindung, wie in Schema 2 gezeigt, entsprechen. Allerdings zeigt das Quersfeld- μSR -Spektrum (Abbildung 1), das von einer Lösung von **4** in Hexan erhalten wurde, die charakteristischen Präzessionssignale von mindestens vier myonierten Radikalen.

Prinzipiell könnte Mu an die Phenylringe der Tip-Substituenten addieren, aber in diesem Fall wären Myon-Hyperfeinkonstanten (hfc) von mehr als 400 MHz für die Cyclohexadienyl-artigen Produkte zu erwarten.^[21] Die beobachteten, viel kleineren hfc sind stattdessen im Einklang mit der ursprünglichen Annahme der Mu-Addition an die Si=P-Bindung. Es ist bekannt, dass die Rotation um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung die Größe von Myon-hfc in Alkylradikalen beeinflusst, da die Überlappung des ungepaarten Elektronenorbitals (p_z) mit dem Myon mit dem Diederwinkel ϕ zwischen C_β -Mu und $C_\alpha(2p_z)$ variiert.^[22] Der entsprechende Effekt wurde herangezogen, um Hyperfein-Isotopeneffekte in myonierten Radikalen zu erklären, die von



Schema 2. Erwartetes Reaktivitätsmuster für Reaktionen der Phosphasilene **1–4** mit Mu.

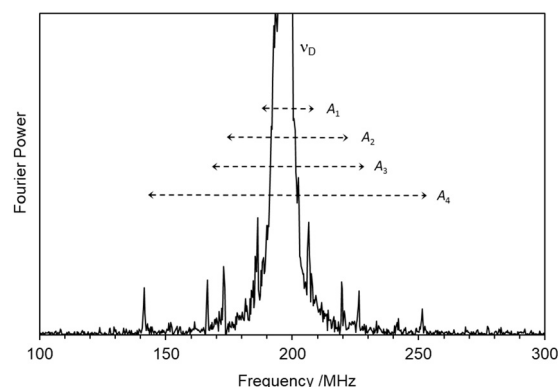


Abbildung 1. Quersfeld- μSR -Spektrum bei 14.48 kG, erhalten von einer Lösung von **4** in Hexan bei 50.6°C. Diese Fourier-Transformation entspricht einem 3- μs -Zeitfenster, verzögert um 85 ns. Das mit ν_D gekennzeichnete, abgeschnittene Signal ist auf Myonen in diamagnetischen Molekülen zurückzuführen, deren Spin mit der Larmor-Frequenz (196.15 MHz bei diesem magnetischen Feld) präzessiert. A_1 , A_2 , A_3 und A_4 bezeichnen den Abstand der Radikal-Präzessionsfrequenzpaare und umfassen somit die Myon-Hyperfeinkopplungskonstanten.

Phosphaalkenen abgeleitet sind,^[19] und es erscheint plausibel, dass der Konformationseffekt auch für die Mu-Addukte an Si=P gilt. Folglich könnten die vielfachen, von **4** erhaltenen Radikalsignale auf zwei oder mehr Konformere jedes Radikals zurückzuführen sein (Schema 2). Die Möglichkeit, die unterschiedlichen Konformere zu identifizieren, veranlasste uns, weitere experimentelle und rechnerische Untersuchungen anzustellen.

Falls die Konformation wichtig ist, sollte die Modifizierung der Substituenten einen Effekt auf die Myon-hfcs haben. Daher untersuchten wir eine Reihe verfügbarer Phosphasilene, **1–4**, die verschiedene Substituenten am P-Atom tragen. Die μ SR-Spektren zeigen große Unterschiede, sowohl in der Anzahl der Radikalspezies als auch in deren hfcs (Abbildung 2). Diese und weitere Spektren sind zusammen mit Listen der Präzessionsfrequenzen, die zur Berechnung der

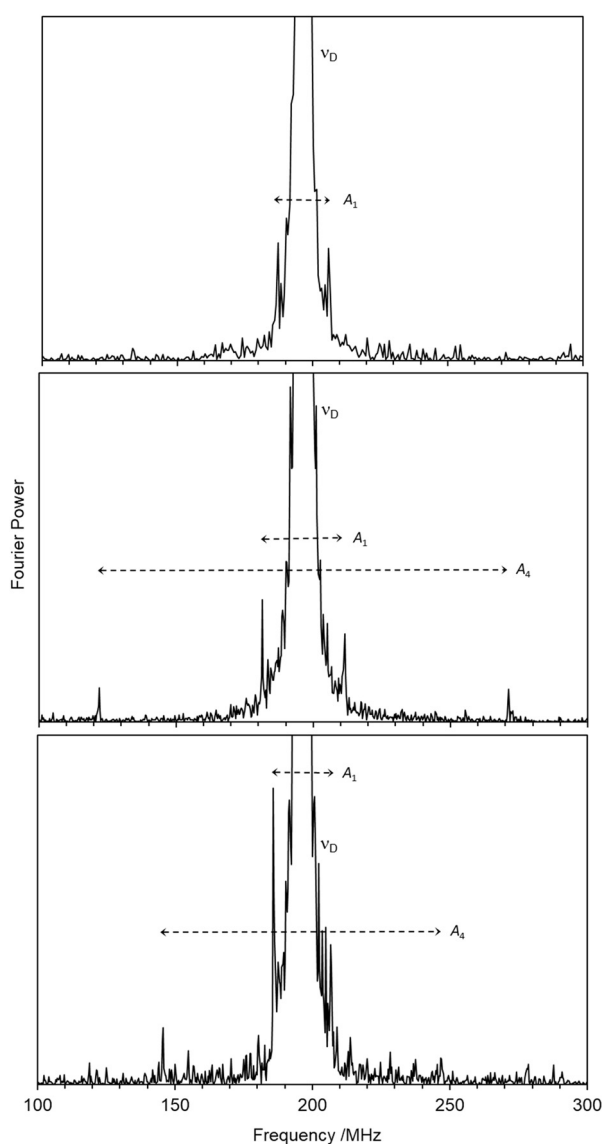


Abbildung 2. Querschnitts- μ SR-Spektren bei 14.48 kG einer Lösung von **1** in Tetrahydrofuran bei 53.5 °C (oben), **2** in Tetrahydrofuran bei 53.7 °C (Mitte) und **3** in Tetrahydrofuran bei 54.6 °C (unten).

Myon-hfcs herangezogen wurden, in den Hintergrundinformationen enthalten. Es zeigte sich, dass die μ SR-Spektren von den Bedingungen der Fourier-Transformation abhängig sind, im Speziellen von der Zeitverzögerung zwischen dem Myonenstopp und dem Datenzeitfenster, das in der Transformation genutzt wird. Dies ist nicht einfach ein Resultat des verzögerten Einsetzens einiger Frequenzen, da die Amplituden der Präzessionsfrequenzen sinusförmig mit der Verzögerungszeit variieren. Ein ähnlicher Effekt wurde zuvor bei myonierten Radikalen festgestellt, die von heteroatomaren Doppelbindungen abgeleitet sind: C=O,^[23] Si=C^[17d] und P=C.^[19] Eine praktische Folge dieses Effekts ist, dass eine „Standard“- μ SR-Darstellung (keine Fourier-Transformationsverzögerung) dazu führen kann, dass ein bestimmtes Signal fehlt. Somit zeigt das von **2** abgeleitete Spektrum, das im mittleren Teil von Abbildung 2 gezeigt ist, nur zwei Radikale, während die Anpassung der Transformationsverzögerungszeit die Präzessionssignale eines dritten Radikals zeigt (vergleiche Abbildungen S16 und S17 der Hintergrundinformationen). Eine sorgfältige Prüfung aller Spektren durch Variation der Fourier-Transformationsverzögerung offenbarte Schwingungen der Signalamplituden, jedoch keine weiteren Radikale.

Eine Zusammenfassung der Myon-hfcs aller detektierten Radikale ist in Tabelle 1 zu finden. Die Daten sind in Spalten mit ähnlichen Werten, als A_1 – A_4 bezeichnet, gruppiert, allerdings scheint der größte Eintrag für **2** ein Ausreißer zu sein und repräsentiert möglicherweise eine andere Struktur als die anderen aus Spalte A_4 . Der Effekt der Substituentenvariation an P ist am Besten in der Spalte A_1 zu sehen. Es gibt außerdem einen deutlichen Einfluss der Temperatur. Beide Beobachtungen legen nahe, dass der Raumanspruch des Substituenten (R in den Schemata 1 und 2) den relevanten Diederwinkel ϕ beeinflusst. Der Effekt ist für die kleinsten hfcs (A_1) am stärksten, da diese ϕ -Werten nahe 90° entsprechen und β -Hyperfeinkonstanten von $\cos^2 \phi$ abhängen.^[24] Die Temperaturabhängigkeit der anderen Sätze an hfcs ist, in Übereinstimmung mit größeren Diederwinkeln, klein. Es gibt auch eine geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel, was aus den bei 25 °C aufgenommenen Spektren ersichtlich ist. All diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die signifikanten Unterschiede der hfc-Resultate auf intramolekulare Effekte zurückzuführen sind.

Tabelle 1: Zusammenfassung der aus μ SR-Spektren bestimmten Myon-Hyperfeinkonstanten.

| Probe ^[b] | T [°C] | Myon-Hyperfeinkonstanten ^[a] [MHz] | | | |
|----------------------|--------|---|---------|---------|----------|
| | | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 |
| 1 | 53.5 | 19.0(1) | – | – | – |
| 2 | 53.7 | 30.1(1) | – | 61.7(1) | 149.0(1) |
| 3 | 54.6 | 21.3(1) | – | – | 101.9(1) |
| 4 | 25.3 | 15.0(1) | 48.5(1) | 60.4(1) | 111.9(1) |
| 4' | 6.3 | 13.8(2) | 48.3(1) | 62.0(2) | 112.8(1) |
| 4' | 25.2 | 16.4(2) | 47.4(1) | 61.1(1) | 111.6(1) |
| 4' | 50.6 | 19.9(1) | 46.3(1) | 60.2(1) | 110.1(1) |

[a] Die Dezimalstellen in Klammern bezeichnen statistische Anpassungs-Unsicherheiten. [b] THF als Lösungsmittel außer für **4'**, für das das Lösungsmittel Hexan war.

Um die Myonen-hfcs individuellen Radikalstrukturen und -konformationen zuzuordnen, wurden DFT-Rechnungen für die Phosphasilene **1–4** und die Radikale, die bei Addition eines H-Atoms an je ein Ende der Si=P-Bindung gebildet werden, durchgeführt. Die Molekülgeometrien wurden optimiert und relaxierte Scans der Potentialhyperfläche (PES) für die Rotation um die Si-P-Bindung eines jeden Radikals durchgeführt. Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung sollte eine elektronische PES für alle Kernisotope gelten, weshalb angenommen wurde, dass die Gleichgewichtsgeometrien der Radikale auch für die analogen myonierten Radikale gültig sind. In ähnlicher Weise wurden Protonen-hfcs einfach mit dem Verhältnis der magnetischen Momente von Myon/Proton (3.183) skaliert, um die Myon-hfcs abzuschätzen; es wurde kein Versuch unternommen, massenabhängige Isotopeneffekte zu berücksichtigen.^[12b] Diese Einschränkung sollte beim Vergleich von experimentellen hfcs mit Vorhersagen berücksichtigt werden. In Ermangelung einer umfassenden Schwingungsanalyse entsprechen die berechneten hfcs der Geometrie am Minimum der elektronischen Potentialhyperfläche. Nullpunkt-Schwingungseffekte können für ein leichtes Atom wie Myonium zu signifikanten Isotopeneffekten führen.^[12b]

Abbildung 3 zeigt die PES-Scans für die zwei Radikale, die ausgehend von **4** gebildet werden. In beiden Fällen gibt es Radikalkonformationen mit ähnlichen Energien. Ähnliche Scans für die aus den anderen Phosphasilenen gebildeten Radikale können in den Hintergrundinformationen gefunden werden. In allen Fällen führt die Mu-Addition an Si zum Radikal mit niedrigerer Energie. Allerdings enthalten nur die Scans für **4** äquivalente Minima, die auf Paare von Radikalkonformationen mit der gleichen Energie hindeuten. Dies könnte der Grund sein, warum im Fall von **4** mehr Radikale nachgewiesen wurden als bei den anderen Phosphasilenen.

Die Zuordnung der Radikalsignale zu spezifischen Rotameren beinhaltet den Vergleich experimenteller hfcs (Tabelle 1) mit berechneten Werten. Zur Vereinfachung der Diskussion werden die beiden Radikale mit **4-SiMu** und **4-PMu** bezeichnet. Die für **4-SiMu** berechneten hfcs betragen 90 MHz und 43 MHz für Diederwinkel von 53° und 213°. Für die energetisch niedrigsten Rotamere von **4-PMu** betragen die berechneten hfcs 57 MHz und 19 MHz für Diederwinkel von 200° und 320°. Es gibt außerdem ein lokales Minimum im **4-PMu**-PES bei 40°. Sein berechneter hfc beträgt 115 MHz, nahe einem der experimentell bestimmten Werte (110 MHz). Die Stabilität dieses Rotamers ist jedoch fraglich (es gibt eine niedrige Barriere für die Umwandlung in das 320°-Rotamer), und jeder Isotopeneffekt würde zu einem höheren, experimentellen hfc als dem berechneten führen. Die drei kleinsten experimentellen hfcs (20 MHz, 46 MHz und 60 MHz) stimmen gut mit den Vorhersagen überein, was darauf hindeutet, dass der größte Wert **4-SiMu** bei 53° entspricht. Der Isotopeneffekt (90 MHz berechnet, 110 MHz beobachtet) ist typisch für Alkylradikale,^[12b] aber äquivalente Daten für ein Phosphor-zentriertes Radikal sind begrenzt.^[19]

Alles in allem ordnen wir deshalb die vier detektierten Radikale zwei Rotameren von **4-SiMu** (Diederwinkel Mu³⁻

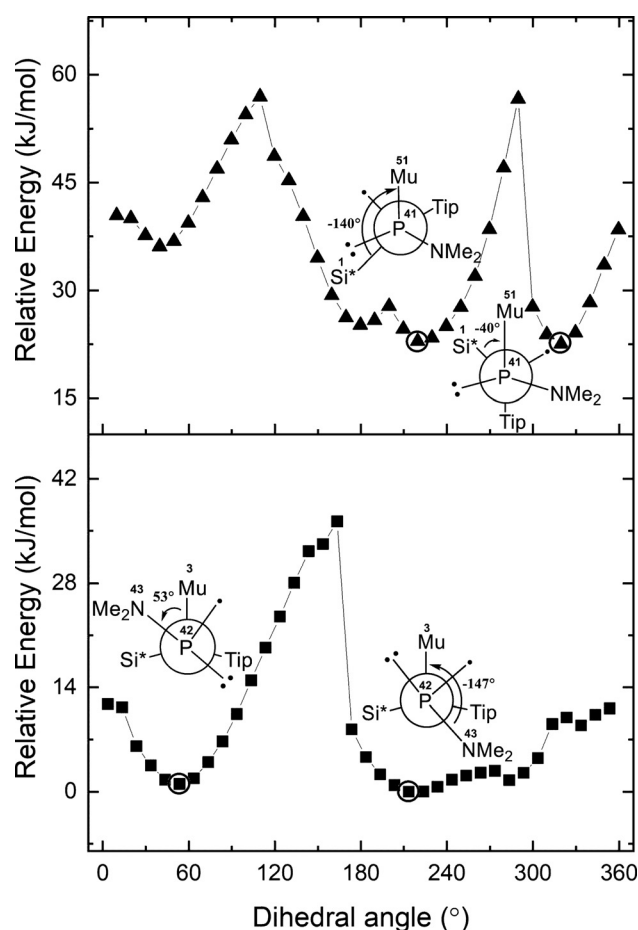


Abbildung 3. Potentialhyperflächen-Scans für die Rotation um die Si-P-Bindungen der durch Mu-Addition an das Si-Atom (unten) oder das P-Atom (oben) des Phosphasilens **4** gebildeten Radikale. Die eingekreisten Punkte bezeichnen Radikalkonformationen, die durch Myonenspektroskopie nachgewiesen wurden.

Si²⁻P⁴²⁻N⁴³ 53° und 213°) und zwei Rotameren von **4-PMu** (Diederwinkel Mu⁵¹⁻P⁴¹⁻Si²⁻Si¹ 220° und 320°) zu.

Ähnliche Überlegungen gelten für die Zuordnung der von den Phosphasilenen **1–3** detektierten Radikalsignale (siehe Hintergrundinformationen), und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Ein generelles Resultat ist, dass P-zentrierte Radikale ausgehend von allen Phosphasilenen gebildet werden (d. h., Mu greift am Si an). Wie aus der letzten Spalte von Tabelle 2 hervorgeht, sind diese die Produkte mit der niedrigsten Energie (vermutlich aufgrund verstärkter Delokalisierung des π -Systems). Dennoch wurden für **4** und **3** auch Si-zentrierte Radikale nachgewiesen. Da diese energetisch über 20 kJ mol⁻¹ höher als die P-zentrierten Radikale liegen, muss die Radikalbildung kinetischer Kontrolle unterliegen. Die Umsetzungsgeschwindigkeiten der konkurrierenden Reaktionen hängen von ihrer Aktivierungsenergie ab, und da die Radikalsignale ähnliche Intensitäten aufweisen (Abbildung 1), schlussfolgern wir, dass es keinen großen Unterschied in den Aktivierungsenergien gibt. Die Radikalbildungsreaktionen sind allesamt exergonisch (Tabelle 2), weshalb die Energiedissipation schneller als jeder Gleichge-

Tabelle 2: Zusammenfassung der Radikalzuordnungen und -konformationen.

| Radikal | Hyperfein- konstante [MHz] | | Zuordnung | |
|---------------|-------------------------------|------|--|---|
| | Exp. | Ber. | Diederwinkel [°] | Energie ^[a] [kJ mol ⁻¹] |
| 4-SiMu | 46 | 43 | Mu ³ -Si ² -P ⁴² -N ⁴³ [b]: 213/−147 | −242.7 |
| | 110 | 90 | Mu ³ -Si ² -P ⁴² -N ⁴³ : 53 | −241.6 |
| 4-PMu | 60 | 57 | Mu ⁵¹ -P ⁴¹ -Si ² -Si ¹ : 220/−140 | −219.7 |
| | 20 | 19 | Mu ⁵¹ -P ⁴¹ -Si ² -Si ¹ : 320/−40 | −219.7 |
| 2-SiMu | 30 | 31 | Mu ⁵⁶ -Si ² -P ³ -C ⁴ : 34 | −251.6 |
| | 149 | 141 | Mu ⁵⁶ -Si ² -P ³ -C ⁴ : −66 | −232.9 |
| 3-SiMu | 21 | 21 | Mu ⁶⁵ -Si ² -P ³ -C ⁴ : 30 | −250.8 |
| 3-PMu | 102 | 81 | Mu ²⁷ -P ³ -Si ² -Si ¹ : 109 | −226.6 |
| 1-SiMu | 19 | 22 | Mu ⁶² -Si ² -P ³ -C ⁴ : 30 | −248.8 |

[a] Reaktionsenergie, $\Delta E = E(\text{Radikal}) - E(\text{Ausgangsverbindung}) - E(\text{H})$.

[b] Die hochgestellte Ziffer gibt die Atomnummer in der Berechnung an.

wichtsprozess zwischen den detektierten Produkten sein muss. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die Nichtdetektion Si-zentrierter Radikale im Fall von **1** und **2** ihre Bildung nicht vollständig ausschließt. Zum Beispiel wird für das energetisch niedrigste Konformer von **2-PMu** ein Myon-hfc von 17 MHz vorhergesagt (siehe die Tabelle auf Seite S26), was bedeutet, dass das schwache Präzessionssignal durch den diamagnetischen Peak überdeckt sein könnte (siehe Abbildung S16).

Elektronische und sterische Substituenteneffekte stabilisieren Phosphasilene nicht nur auf unterschiedliche Weise, sondern führen auch zu abgeleiteten Radikalen mit verschiedenen Eigenschaften. Die elektronendonierende Dimethylaminogruppe in **4** stabilisiert elektronisch die Strukturen Si- und P-zentrierter Radikale in unterschiedlichen Konformationen, wenn Mu an die Si=P-Doppelbindung addiert; daher werden mehrere Rotamere beobachtet. Die Situation für die sperrigen Phenyl-substituierten Phosphasilene **1–3** stellt sich allerdings anders dar, da sterisch anspruchsvollere Gruppen dazu neigen, in bevorzugten Konformationen einzurasten.^[25] Somit hat von den Mes-, Tip- und Dur-substituierten Phosphasilenen **1–3** die Tip-substituierte Verbindung **2** den sterisch anspruchsvollsten Substituenten, sodass die bevorzugten Konformationen seiner Radikale am stabilsten sein sollten. Die Detektion zweier Rotamere des P-zentrierten Radikals stützt diesen Punkt und ist im Einklang mit den zwei klar definierten Potentialminima, die im unteren Teil von Abbildung S23 zu erkennen sind. Im Unterschied dazu wird nur ein einzelnes Radikal im Falle des weniger sperrigen Mes-substituierten Phosphasilens **1**, wo es nur ein klares Minimum gibt, beobachtet.

Da die Phosphasilene **1–3** ähnliche Substituenten tragen, ist es nicht überraschend, dass die resultierenden P-zentrierten Radikale ähnliche Geometrien und Eigenschaften aufweisen: Myon-hfcs im Bereich von 20 bis 30 MHz, ein Mu-Si-P-C Diederwinkel von 30° und die niedrigste Energie von etwa -250 kJ mol^{-1} . Eine NBO-Analyse (Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen) zeigt, dass die halbgefüllten Or-

bitale fast ausschließlich p-Charakter aufweisen und die Größe des hfc vom Ausmaß der Überlappung mit der Si-Mu-Bindung abhängig ist.

Basierend auf den obigen experimentellen und rechnerischen Ergebnissen konnten wir feststellen, dass Substituenteneffekte die Eigenschaften von gebildeten Radikalen beeinflussen. Dies ist wichtig, da die Beziehung zwischen den substituierten Phosphasilenen und der Identität und den Strukturen der gebildeten Radikale zu einer neuen Perspektive für das Design und die Synthese von Phosphasilenmonomeren bei der radikalischen Polymerisation führen kann.

Zusammenfassend haben wir Phosphasilene mit verschiedenen, sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten (**1–3**) und einer elektronendonierenden Aminogruppe (**4**) synthetisiert und untersucht, wie die unterschiedlichen Substituenten die Radikalbildung durch die Reaktion mit Myonium beeinflussen. Alle Phosphasilene bilden P-zentrierte Radikale, und zwei von ihnen (**3** und **4**) bilden außerdem energiereichere Si-zentrierte Radikale, was darauf hindeutet, dass die Radikalbildung kinetisch kontrolliert ist. Bemerkenswerterweise wurden zum ersten Mal Radikale mit unterschiedlichen Rotamerkonformationen in den Produkten **2** und **4** identifiziert. Ein einzelnes P-zentriertes Radikal wurde als Produkt von **1** nachgewiesen. Diese Arbeit zeigt den möglichen Einfluss von Substituenten auf die Eigenschaften von Phosphasilenradikalen, was das Verständnis des selektiven Designs und der Synthese von Monomeren für die stereoreguläre, radikalische Polymerisation fördern sollte. Für weitere Untersuchungen des intramolekularen Substituenteneffekts auf die Identität und Struktur von Radikalen, die von siliciumhaltigen, schweren Analoga von Alkenen abgeleitet sind, planen wir, unsere μSR -Studien auf Silene auszuweiten.

Danksagung

Wir sind dankbar für die Unterstützung durch die National Natural Science Foundation of China (51703066), den Start-up-Fonds des Beijing Advanced Innovation Center für Wissenschaft und Technik der weichen Materie, das Projekt hochrangiger, ausländischer Experten des Ministeriums für Wissenschaft und Technologie der Volksrepublik China (G20190001083) sowie das vom staatlichen Schlüssellabor für fortschrittliche Technologie für Materialsynthese und -verarbeitung an der Technischen Universität Wuhan in China unterstützte Projekt (2020-KF-14). Wir danken den Mitarbeitern des TRIUMF-Zentrums für Molekular- und Materialwissenschaften (CMMS) für die technische Unterstützung. Diese Forschung wurde vom kanadischen Forschungsrat für Naturwissenschaften und Ingenieurwesen sowie der Simon Fraser University finanziell unterstützt. TRIUMF wird von einem Konsortium kanadischer Universitäten betrieben und über eine Einbringungsvereinbarung mit dem Nationalen Forschungsrat von Kanada finanziert. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG SCHE906/4-1 und 4-2) und der COST Action CM1302 (Smart Inorganic Polymers) für die finanzielle Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Konformationsanalyse · Myonenspinspektroskopie · Phosphasilene · Radikale

- [1] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344; b) R. West, *Science* **1984**, *225*, 1109–1114.
- [2] a) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191–192; b) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W.-N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672.
- [3] a) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa, *Nature* **1998**, *391*, 773–775; b) N. Patil, X. Zhao, N. K. Mishra, M. A. Saed, M. Radovic, M. J. Green, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 46132–46139.
- [4] a) M. Drieß, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022–1024; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979–981; b) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3314–3315.
- [5] a) M. Driess, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 1–25; b) N. C. Breit, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9312–9318; c) V. Nesterov, N. C. Breit, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12014–12039; d) Y. Heider, P. Willmes, D. Mühlhausen, L. Klemmer, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1939–1944; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1958–1964.
- [6] a) C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3011–3014; b) C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1156–1163; c) M. Driess, H. Pritzkow, U. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 313–321; d) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1130–1132; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1153–1155; e) B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13222–13223; f) S. Inoue, W. Wang, C. Präsang, M. Asay, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2868–2871.
- [7] a) M. Driess, S. Block, M. Brym, M. T. Gamer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2293–2296; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2351–2354; b) P. Willmes, M. J. Cowley, M. Hartmann, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2216–2220; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2248–2252; c) V. Y. Lee, S. Aoki, M. Kawai, T. Meguro, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6243–6246; d) A. W. Kyri, P. K. Majhi, T. Sasamori, T. Agou, V. Nesterov, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, R. Streubel, *Molecules* **2016**, *21*, 1309; e) P. Willmes, L. Junk, V. Huch, C. B. Yildiz, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10913–10917; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11074–11078.
- [8] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11795–11798.
- [9] a) S. Yao, S. Block, M. Brym, M. Driess, *Chem. Commun.* **2007**, 3844–3846; b) B. Li, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Organometallics* **2011**, *30*, 3453–3456; c) K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, M. Driess, *Organometallics* **2015**, *34*, 5703–5708.
- [10] N. C. Breit, T. Szilvási, T. Suzuki, D. Gallego, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17958–17968.
- [11] a) K. Nagamine, *Introductory Muon Science*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**; b) A. Yaouanc, P. D. de Réotier, *Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance: Applications to Condensed Matter*, OUP Oxford, **2011**; c) I. McKenzie, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2013**, *109*, 65–112.
- [12] a) C. J. Rhodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1379–1396; b) E. Roduner, in *Isotope Effects In Chemistry and Biology*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**, S. 433–450; c) M. Goli, S. Shahbazian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 7023–7037.
- [13] E. Roduner, *The Positive Muon as a Probe in Free Radical Chemistry*, Lecture Notes in Chemistry No. 49, Springer, Berlin, **1988**.
- [14] a) F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley, Hoboken, **2003**; b) P. Rieger, A. Rieger, D. Collinson, B. C. Gilbert, D. M. Murphy, C. W. Pantelides, H. R. T. Philip, R. G. Lawler, *Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**.
- [15] P. W. Percival, J. C. Brodovitch, S. K. Leung, D. Yu, R. F. Kiefl, D. M. Garner, D. J. Arseneau, D. G. Fleming, A. Gonzalez, J. R. Kempton, M. Senba, K. Venkateswaran, S. F. J. Cox, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 241–245.
- [16] P. W. Percival, J.-C. Brodovitch, K. Ghandi, B. M. McCollum, I. McKenzie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13714–13719.
- [17] a) B. M. McCollum, T. Abe, J.-C. Brodovitch, J. A. C. Clyburne, T. Iwamoto, M. Kira, P. W. Percival, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9772–9774; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9918–9920; b) B. M. McCollum, J. C. Brodovitch, J. A. C. Clyburne, A. Mitra, P. W. Percival, A. Tomasik, R. West, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8409–8412; c) A. Mitra, J.-C. Brodovitch, C. Krempner, P. W. Percival, P. Vyas, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2893–2895; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2955–2957; d) R. West, P. W. Percival, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9209–9216; e) P. W. Percival, J. C. Brodovitch, M. Mozafari, A. Mitra, R. West, R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11970–11973; f) P. W. Percival, B. M. McCollum, J. C. Brodovitch, M. Driess, A. Mitra, M. Mozafari, R. West, Y. Xiong, S. L. Yao, *Organometallics* **2012**, *31*, 2709–2714; g) R. West, K. Samedov, P. W. Percival, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9184–9190; h) K. Samedov, R. West, P. W. Percival, J. C. Brodovitch, L. Chandrasena, M. Mozafari, R. Tacke, K. Junold, C. Kobelt, P. P. Samuel, R. Azhakar, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Driess, W. Wang, *Organometallics* **2015**, *34*, 3532–3537.
- [18] R. West, K. Samedov, A. Mitra, P. W. Percival, J.-C. Brodovitch, G. Langille, B. M. McCollum, T. Iwamoto, S. Ishida, C. Jones, J. Li, *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 508–513.
- [19] L. Chandrasena, K. Samedov, I. McKenzie, M. Mozafari, R. West, D. P. Gates, P. W. Percival, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 297–301; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 303–307.
- [20] a) D. Bravo-Zhivotovskii, S. Melamed, V. Molev, N. Sigal, B. Tumanskii, M. Botoshansky, G. Molev, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1834–1837; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1866–1869; b) B. Farhadpour, J. Guo, D. W. Hairsine, J. B. Gilroy, K. M. Baines, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4887–4894.
- [21] E. Roduner, G. A. Brinkman, P. W. F. Louwrier, *Chem. Phys.* **1982**, *73*, 117–130.
- [22] M. J. Ramos, D. McKenna, B. C. Webster, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 267–274.
- [23] M. Mozafari, L. Chandrasena, I. McKenzie, K. Samedov, P. W. Percival, *Radiat. Phys. Chem.* **2020**, *168*, 108532.
- [24] C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1535–1539.
- [25] Y. Cai, L. Du, K. Samedov, X. Gu, F. Qi, H. H. Y. Sung, B. O. Patrick, Z. Yan, X. Jiang, H. Zhang, J. W. Y. Lam, I. D. Williams, D. L. Phillips, A. Qin, B. Z. Tang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4662–4670.

Manuskript erhalten: 30. April 2020

Veränderte Fassung erhalten: 30. Mai 2020

Akzeptierte Fassung online: 2. Juni 2020

Endgültige Fassung online: 9. Juli 2020