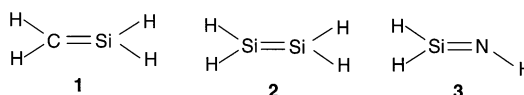


# Reaktion von atomarem Silicium mit Phosphan: eine matrix-spektroskopische Studie\*\*

Jörg Glatthaar und Günther Maier\*

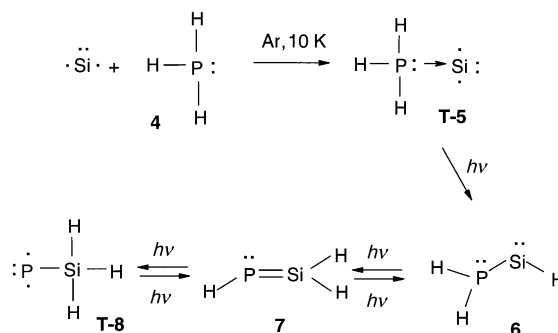
Professor Peter Jutzi zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Matrixisoliations-Spektroskopie ist die ideale Methode zur Erzeugung und Identifizierung von unsubstituierten Heteroolefinen. Beispiele sind das Silen **1**,<sup>[1a-e]</sup> das Disilen **2**<sup>[1e]</sup> und das Silanimin **3**.<sup>[1f,g]</sup> Der einfachste Zugang ist dabei



die Cokondensation von thermisch erzeugten Si-Atomen mit CH<sub>4</sub> (diese Reaktion erfordert eine zusätzliche photochemische Aktivierung),<sup>[1e]</sup> SiH<sub>4</sub><sup>[1e]</sup> oder NH<sub>3</sub><sup>[1h,j]</sup> in einer Argonmatrix bei 10 K.

Wie hier berichtet wird, ermöglicht die Umsetzung von atomarem Silicium mit Phosphan (**4**) in analoger Weise die Erzeugung der H<sub>3</sub>PSi-Isomere **5–8** (Schema 1). Diese ausschließlich Wasserstoff tragenden Stammverbindungen haben den Vorteil, dass sich ihre Eigenschaften besonders gut mit



**Schema 1.** Erzeugung und gegenseitige Umwandlung der H<sub>3</sub>PSi-Isomere **5–8**.

[\*] Dr. J. Glatthaar, Prof. Dr. G. Maier  
Institut für Organische Chemie  
Justus-Liebig-Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)  
Fax: (+49) 641-99-34309  
E-mail: guenther.maier@org.chemie.uni-giessen.de

[\*\*] Hetero- $\pi$ -Systeme, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Firma Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dr. H. P. Reisenauer danken wir für viele hilfreiche Diskussionen. 36. Mitteilung: G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 686, 341–362.

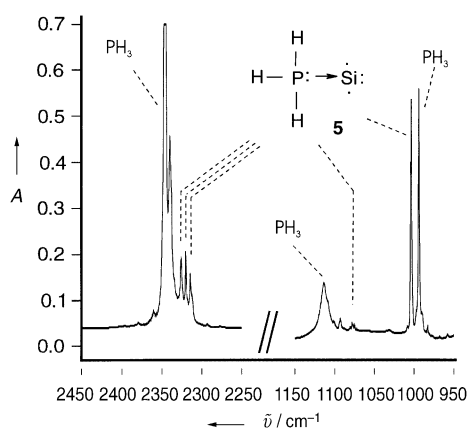


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen vergleichen lassen. Berechnungen der Energiehyperfläche von  $\text{H}_3\text{PSi}$  sind bereits mehrfach durchgeführt worden.<sup>[2]</sup> Ergänzende eigene Rechnungen (B3LYP/6-311+G\*\*) haben vor allem dazu gedient, die neuen Spezies durch den Vergleich von beobachteten und theoretischen IR-Spektren (Frequenzen und Intensitäten) zu identifizieren (Tabelle 1).

Phosphanylsilylene sind – anders als Phosphanylcarbene<sup>[3]</sup> – bisher überhaupt nicht, Phosphasilene nur in Form hoch substituierter Derivate bekannt.<sup>[4]</sup> Phosphanidene sind wichtige synthetische Zwischenstufen und wurden hauptsächlich durch Abfangreaktionen<sup>[5]</sup> und als Liganden in Übergangsmetallkomplexen nachgewiesen.<sup>[5]</sup>

Nach Cokondensation eines Phosphan(4)-Argon-Gasgemischs (1:200) zusammen mit thermisch erzeugten Siliciumatomen<sup>[6]</sup> auf einem 10 K kalten Fenster ist im Matrix-IR-Spektrum neben den Banden von Phosphan (4) eine neue, intensive Absorption bei  $1003.5\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Diese gehört zum n-Addukt 5 (Phosphan-Silicium). Weitere, schwache IR-Banden von 5 werden bei  $1075.0/1078.3$  (Aufspaltung durch Matrixeffekte),  $2312.3/2314.5$  und  $2320.3/2326.1\text{ cm}^{-1}$  registriert (Abbildung 1). Die Zuordnung der Absorptionen



**Abbildung 1.** Ausschnitte aus dem IR-Spektrum des Produkts der Cokondensation von Siliciumatomen mit einem  $\text{PH}_3$ -Ar-Gasgemisch (1:200) bei 10 K.

von 5 wird gestützt durch die Untersuchung der Reaktion von Si-Atomen mit einem Gemisch von  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_2\text{D}$  ( $[\text{D}_1]\mathbf{5}$ :  $910.6\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{PHD}_2$  ( $[\text{D}_2]\mathbf{5}$ :  $902.2\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{PD}_3$  ( $[\text{D}_3]\mathbf{5}$ :  $741.5\text{ cm}^{-1}$ ). Die gemessenen und berechneten Isotopenverschiebungen der Banden stimmen überein. Die geringe Verschiebung der Bandenlagen der n-Addukte gegenüber den Lagen der freien Phosphane belegt, dass die Geometrie des Phosphans durch die Komplexierung nur wenig verändert wird. Neben den Banden von 5 weist das Spektrum des Kondensationsprodukts noch eine schwache Absorption bei  $2001.5\text{ cm}^{-1}$  auf, die zur SiH-Valenzschwingung von Phosphanylsilylen 6 gehört.

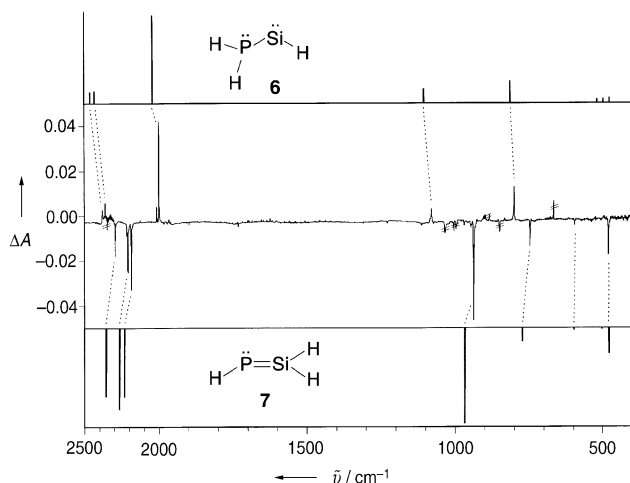
Die beobachtete Umwandlung  $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$  kann prinzipiell thermisch oder photochemisch initiiert sein. Zusätzliche Experimente belegten zum einen, dass das n-Addukt 5 bis zum Erweichungspunkt der Matrix (ca. 30 K) thermisch stabil ist. Zum anderen erfolgt eine schnelle Isomerisierung  $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$ , wenn die direkt bei der Cokondensation gebildete Matrix mit Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt wird. Die Banden von 5 verschwinden, die von 6 (Wanderung des ersten Wasserstoffatoms) und 7 (sukzessive 1,2-Verschiebung des zweiten H-Atoms) nehmen zu. Bei langer Belichtung (3.5 h) mit 366 nm werden die Banden von 6 ( $2001.5\text{ cm}^{-1}$ ) und 7 ( $2184.1$ ,  $2207.2$  und  $2293.4\text{ cm}^{-1}$ ) wieder schwächer. Nunmehr wandert auch das dritte Wasserstoffatom vom Phosphor zum Silicium, und man erhält Silylphosphaniden 8, das sich durch eine intensive Bande bei  $884.9\text{ cm}^{-1}$  auszeichnet. Die Rückreaktion  $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{7}$  kann mit Licht der Wellenlänge 534 nm induziert werden. Durch geeignete Wahl der eingestrahnten Wellenlänge lassen sich Photogleichgewichte mit unterschiedlichen Konzentrationen der Isomere 6, 7 und 8 ausbilden. Bei 290 nm ist Silylen 6 die Hauptkomponente, bei 366 nm Phospaniden 8 und bei 534 nm Silen 7. Die aus diesen gegenseitigen Umwandlungen gewonnenen Differenzspektren (Abbildungen 2 und 3) sind für die Festlegung der spektralen Daten der unterschiedlichen Isomere besonders aussagekräftig.

Die mit Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP/6-311+G\*\*) ermittelten relativen Energien und Geometrien der  $\text{H}_3\text{PSi}$ -Isomere 5–8 sind in Schema 2 aufgeführt. Phosphan-Silicium (n-Addukt) 5, das in den früheren theoretischen Arbeiten<sup>[2]</sup> nicht diskutiert wurde, hat einen Triplett-Grund-

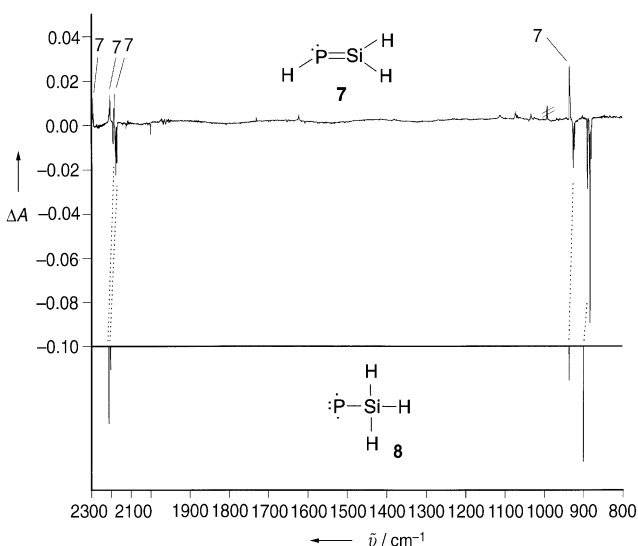
**Tabelle 1:** Berechnete (B3LYP/6-311+G\*\*) und experimentelle (Ar, 10 K) Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der  $\text{H}_3\text{PSi}$ -Isomere 5–8.<sup>[a]</sup>

T-5, ber.	T-5, exp.	6, ber.	6, exp.	7, ber.	7, exp.	T-8, ber.	T-8, exp.
301.6 (0.1)	–	235.0 (27.8)	–	478.8 (23.1)	482.1 (w)	432.0 (0.2)	–
416.1 (1.4)	–	480.1 (0.4)	–	503.7 (0.2)	–	505.6 (29.7)	506.5 (w)
1044.5 (250.2)	1003.5 (vs)	501.7 (11.1)	–	598.4 (1.9)	597.2 (vw)	901.3 (299.0)	884.9 (vs)
1091.3 (9.3)	1075.0 (w)	520.8 (9.7)	–	614.4 (0.0)	–	938.3 (44.0)	925.2 (m)
	1078.3 (w)						
2367.3 (33.8)	2312.3 (m)	813.9 (53.7)	801.0 (m)	773.1 (12.4)	748.0 (w)	2203.8 (60.3)	2172.1 (m)
	2314.5 (m)						
2383.2 (201.7)	2320.3 (m)	1105.4 (35.6)	1080.6 (w)	967.0 (85.1)	938.2 (w)	2212.5 (100.9)	2177.9 (m)
	2326.1 (m)						
		2043.7 (215.5)	2001.5 (s)	2231.0 (61.4)	2184.1 (m)		
		2433.0 (30.3)	2360.6 (w)	2263.4 (72.3)	2207.2 (m)		
		2462.6 (28.8)	2379.8 (w)	2354.9 (61.2)	2293.4 (w)		

[a] Berechnete absolute Intensitäten [ $\text{km mol}^{-1}$ ] und relative experimentelle Intensitäten (vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak) in Klammern.

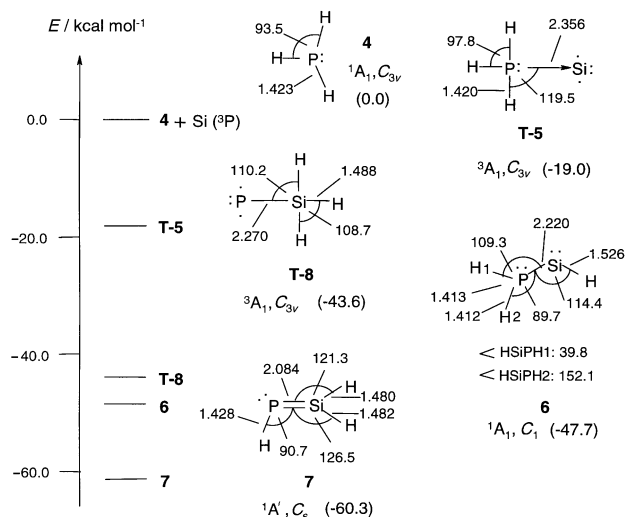


**Abbildung 2.** IR-Spektrum der photochemisch induzierten Isomerisierung von Phosphasilen **7** zu Phosphanylsilylen **6**. Oben: berechnetes (B3LYP/6-311+G\*\*) IR-Spektrum von **6**. Mitte: Differenz-IR-Spektrum nach Bestrahlung bei 290 nm; die positiven Banden von **6** nehmen bei Belichtung zu, die negativen von **7** ab. Unten: berechnetes (B3LYP/6-311+G\*\*) IR-Spektrum von **7**.



**Abbildung 3.** IR-Spektrum der photochemisch induzierten Isomerisierung von Silylphosphaniden **8** zu Phosphasilen **7**. Oben: Differenz-IR-Spektrum nach Bestrahlung bei 534 nm. Die positiven Banden von **7** nehmen bei Belichtung zu, die negativen von **8** ab. Unten: berechnetes (B3LYP/6-311+G\*\*) IR-Spektrum von **8**.

zustand. Das gemessene IR-Spektrum passt sehr gut zum Triplett-Molekül **T-5** ( $C_{3v}$ -Symmetrie), das energetisch höher angesiedelte Singulett **S-5** ( $C_s$ -Symmetrie; berechnete Energiedifferenz  $T-S$ :  $34.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) müsste ein anderes Spektrum zeigen. Die Bildung von **T-5** aus einem Si-Atom und Phosphan (**4**) ist exotherm (berechnete Reaktionsenthalpie  $\Delta H_r = -19.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die relativen Energien (bezogen auf  $\text{Si}(\text{P}) + 4$ ; Nullpunktsenergien einbezogen) der anderen drei  $\text{H}_3\text{PSi}$ -Isomere liegen wesentlich tiefer (**T-8**:  $-43.6$ , **6**:  $-47.7$ , **7**:  $-60.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , globales Minimum). Bemerkenswert



**Schema 2.** Berechnete (B3LYP/6-311+G\*\*) relative Energien und Geometrien der  $\text{H}_3\text{PSi}$ -Isomere **5-8**; die Nullpunkt-Schwingungsenergien sind berücksichtigt. Abstände sind in Å, Winkel in Grad angegeben.

hierbei ist, dass in der Reihe der entsprechenden Derivate des Ammoniaks die gleiche Rechenmethode das Silylen-Isomer als stabilste Spezies anzeigt. Silylen **6** ist ein Singulett-Molekül (nichtplanar,  $C_1$ -Symmetrie) und entspricht in seinen Eigenschaften dem Aminosilylen.<sup>[1b]</sup> Die Photoisomerisierung von Phosphanylsilylen **6** zum Phosphasil **7** (planar,  $C_s$ -Symmetrie) hat ihre Parallele in analogen Beobachtungen bei den  $\pi$ -Systemen **1-3**, die ebenfalls durch Bestrahlung der zugehörigen Silylene zugänglich sind.<sup>[1]</sup> Silylphosphaniden **8** ist, wie auch der Grundkörper  $\text{HP}$ ,<sup>[7]</sup> durch einen Triplett-Grundzustand charakterisiert. Auch sei darauf hingewiesen, dass Mesitylphosphaniden durch EPR-Spektroskopie als Triplett-Molekül identifiziert worden ist.<sup>[8]</sup> Dazu passt, dass das berechnete IR-Spektrum von **T-8** ( $C_{3v}$ -Symmetrie) gut mit dem Experiment übereinstimmt (Tabelle 1). Ein Vergleich mit dem entsprechenden Singulett-Molekül **S-8** ist in diesem Fall nicht möglich, denn dieses stellt kein Energieminimum dar.

Die Matrixisolationstechnik ist die Methode der Wahl zur Identifizierung der  $\text{H}_3\text{SiP}$ -Isomere **5-8**. Es bleibt zu prüfen, ob diese bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht analog zu der Reaktion  $3 \rightarrow \text{HSiN} + \text{HNSi} + \text{SiN}^{[1g]}$  eine Dehydrierung zu  $\text{HSiP}$ ,  $\text{HPSi}$  und  $\text{SiP}$  mit einer formalen Si,P-Dreifachbindung eingehen.

Eingegangen am 17. Oktober 2003 [Z53111]

**Stichwörter:** Matrixisolation · Phosphor · Photochemie · Reaktive Zwischenstufen · Silicium

- [1] a) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 615–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 597–598; b) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2351–2368; c) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, D. Littmann, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2369–2381; d) G. Maier, J. Glatthaar in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials* (Hrsg.: N.

- Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1994**, S. 131–138; e) G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Glatthaar, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4383–4391; f) G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2403–2405; g) G. Maier, J. Glatthaar, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 486–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 473–475; h) M. Chen, L. Aihua, H. Lu, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3077–3083; i) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar, *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials V* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 5–10.
- [2] a) M. R. Zachariah, C. F. Melius, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 913–918; b) M. T. Nguyen, A. Van Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7077–7084; c) H. B. Schlegel, A. G. Baboul, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8444–8451; d) M. Driess, R. Janoschek, *J. Mol. Struct.* **1994**, 313, 129–139; e) J. G. Lee, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 12, 773–774; f) K. J. Dykema, T. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4535–4541.
- [3] Übersicht: D. Bourisson, O. Guerrett, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–91.
- [4] Y. van den Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 49/50, 333–336.
- [5] Übersichten: a) F. Mathey in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; b) F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938–2957; c) K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127–1138.
- [6] Übersichten über die Methodik: a) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar in *Silicon Chemistry—From the Atom to Extended Systems* (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 4–19; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar, L. Rösch in *Silicon for the Chemical Industry VI* (Hrsg.: H. A. Øye, H. M. Rong, L. Nygaard, G. Schüssler, J. Kr. Tuset), Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2002**, S. 285–297.
- [7] P. E. Cade, *Can. J. Phys.* **1968**, 46, 1989–1991.
- [8] X. Li, S. I. Weissman, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7899–7900.