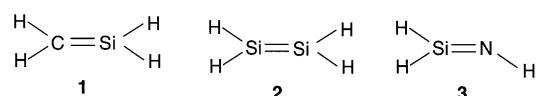


Reaktion von atomarem Silicium mit Phosphan: eine matrix-spektroskopische Studie**

Jörg Glatthaar und Günther Maier*

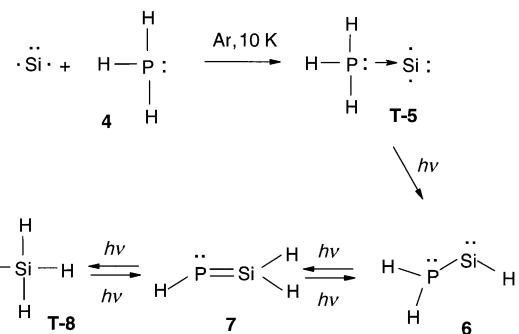
Professor Peter Jutzi zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Matrixisolations-Spektroskopie ist die ideale Methode zur Erzeugung und Identifizierung von unsubstituierten Heteroolefinen. Beispiele sind das Silen **1**,^[1a-e] das Disilien **2**^[1e] und das Silanimin **3**.^[1f,g] Der einfachste Zugang ist dabei



die Cokondensation von thermisch erzeugten Si-Atomen mit CH₄ (diese Reaktion erfordert eine zusätzliche photochemische Aktivierung),^[1e] SiH₄^[1e] oder NH₃^[1h,j] 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 H₃PSi-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 H₃PSi-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- π -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 verglichen lassen. Berechnungen der Energiehyperfläche von H₃PSi sind bereits mehrfach durchgeführt worden.^[2] 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).

Phosphanilsilylene sind – anders als Phosphanylcarbene^[3] – bisher überhaupt nicht, Phosphasilene nur in Form hoch substituierter Derivate bekannt.^[4] Phosphanidene sind wichtige synthetische Zwischenstufen und wurden hauptsächlich durch Abspaltung^[5] und als Liganden in Übergangsmetallkomplexen nachgewiesen.^[5]

Nach Cokondensation eines Phosphan(**4**)-Argon-Gasgemischs (1:200) zusammen mit thermisch erzeugten Siliciumatomen^[6] auf einem 10 K kalten Fenster ist im Matrix-IR-Spektrum neben den Banden von Phosphan (**4**) eine neue, intensive Absorption bei 1003.5 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 cm⁻¹ registriert (Abbildung 1). Die Zuordnung der Absorbtionen

von **5** wird gestützt durch die Untersuchung der Reaktion von Si-Atomen mit einem Gemisch von PH₃, PH₂D ([D₁]**5**: 910.6 cm⁻¹), PHD₂ ([D₂]**5**: 902.2 cm⁻¹) und PD₃ ([D₃]**5**: 741.5 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 cm⁻¹ auf, die zur SiH-Valenzschwingung von Phosphanilsilylen **6** gehört.

Die beobachtete Umwandlung **5**–**6** kann prinzipiell thermisch oder photochemisch initiiert sein. Zusätzliche Experimente belegen zum einen, dass das n-Addukt **5** bis zum Erweichungspunkt der Matrix (ca. 30 K) thermisch stabil ist. Zum anderen erfolgt eine schnelle Isomerisierung **5**–**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 cm⁻¹) und **7** (2184.1, 2207.2 und 2293.4 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 cm⁻¹ auszeichnet. Die Rückreaktion **8**–**7** kann mit Licht der Wellenlänge 534 nm induziert werden. Durch geeignete Wahl der eingestrahlten 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 H₃PSi-Isomere **5**–**8** sind in Schema 2 aufgeführt. Phosphan-Silicium (n-Addukt) **5**, das in den früheren theoretischen Arbeiten^[2] nicht diskutiert wurde, hat einen Triplet-Grund-

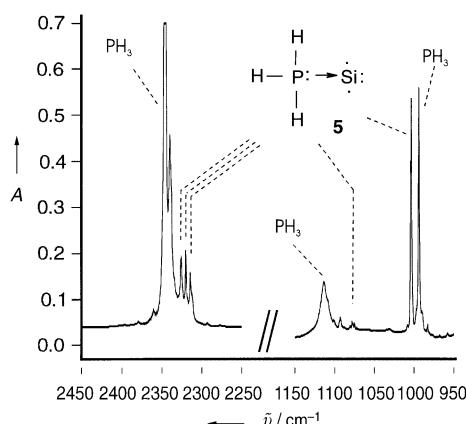


Abbildung 1. Ausschnitte aus dem IR-Spektrum des Produkts der Cokondensation von Siliciumatomen mit einem PH₃-Ar-Gasmisch (1:200) bei 10 K.

Tabelle 1: Berechnete (B3LYP/6-311+G**) und experimentelle (Ar, 10 K) Wellenzahlen [cm⁻¹] der H₃PSi-Isomere **5**–**8**.^[a]

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 [km mol⁻¹] und relative experimentelle Intensitäten (vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak) in Klammern.

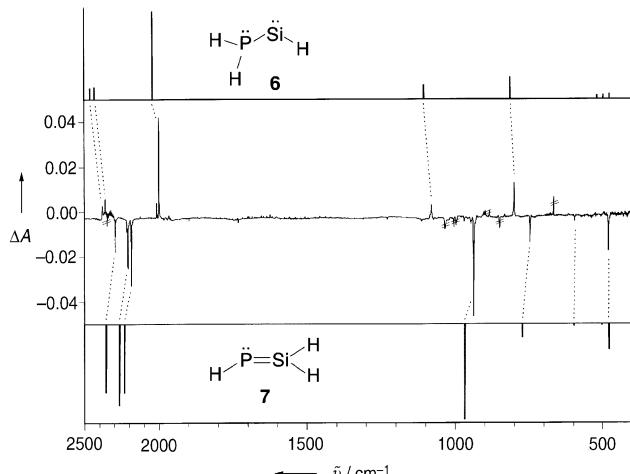


Abbildung 2. IR-Spektrum der photochemisch induzierten Isomerisierung von Phosphasilen **7** zu Phosphanylsilylen **6**. Oben: berechnetes (B3LYP/6-311+G**) IR-Spektrum von **6**. Mitte: Differenz-IR-Spektrum nach Bestrahlung bei 290 nm; die positiven Banden von **6** nehmen bei Belichtung zu, die negativen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

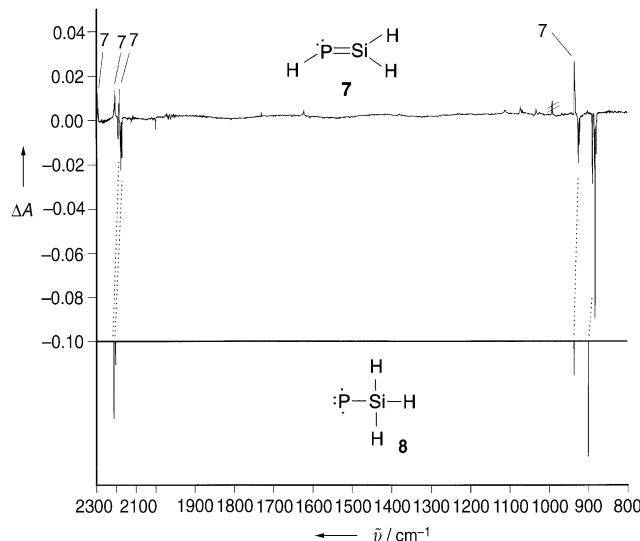
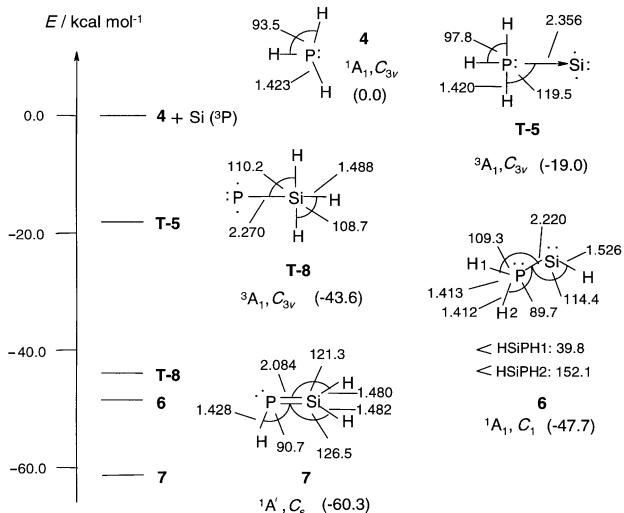


Abbildung 3. IR-Spektrum der photochemisch induzierten Isomerisierung von Silylphosphaniden **8** zu Phosphasilen **7**. Oben: Differenz-IR-Spektrum nach Bestrahlung bei 534 nm. Die positiven Banden von **7** nehmen bei Belichtung zu, die negativen von **8** ab. Unten: berechnetes (B3LYP/6-311+G**) IR-Spektrum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

zustand. Das gemessene IR-Spektrum passt sehr gut zum Triplet-Molekül **T-5** (C_{3v} -Symmetrie), das energetisch höher angesiedelte Singulett **S-5** (C_s -Symmetrie; berechnete Energiendifferenz T-S: 34.0 kcal mol⁻¹) müsste ein anderes Spektrum zeigen. Die Bildung von **T-5** aus einem Si-Atom und Phosphan (**4**) ist exotherm (berechnete Reaktionsenthalpie $\Delta H_r = -19.0$ kcal mol⁻¹). Die relativen Energien (bezogen auf Si(³P) + **4**; Nullpunktenergien einbezogen) der anderen drei H₃PSi-Isomere liegen wesentlich tiefer (**T-8**: -43.6, **6**: -47.7, **7**: -60.3 kcal mol⁻¹, globales Minimum). Bemerkenswert



Schema 2. Berechnete (B3LYP/6-311+G**) relative Energien und Geometrien der H₃PSi-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-Moleköl (nichtplanar, C_1 -Symmetrie) und entspricht in seinen Eigenschaften dem Aminosilylen.^[1b] Die Photoisomerisierung von Phosphanylsilylen **6** zum Phosphasilen **7** (planar, C_s -Symmetrie) hat ihre Parallelen in analogen Beobachtungen bei den π -Systemen **1-3**, die ebenfalls durch Bestrahlung der zugehörigen Silylene zugänglich sind.^[1] Silylphosphaniden **8** ist, wie auch der Grundkörper HP,^[7] durch einen Triplet-Grundzustand charakterisiert. Auch sei darauf hingewiesen, dass Mesitylphosphaniden durch EPR-Spektroskopie als Triplet-Moleköl identifiziert worden ist.^[8] 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-Moleköl **S-8** ist in diesem Fall nicht möglich, denn dieses stellt kein Energieminimum dar.

Die Matrixisolationstechnik ist die Methode der Wahl zur Identifizierung der H₃SiP-Isomere **5-8**. Es bleibt zu prüfen, ob diese bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht analog zu der Reaktion **3** → HSiN + HNSi + SiN^[1g] eine Dehydrierung zu HSiP, HPSi und 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. Guerett, 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. Lammermsma, 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. Tusset), 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.