

Die Bindungsverhältnisse in schweren Analoga des Cyanwasserstoffs: der merkwürdige Fall des HPSi**

Valerio Lattanzi, Sven Thorwirth, DeWayne T. Halfen, Leonie Anna Mück, Lucy M. Ziurys,
Patrick Thaddeus, Jürgen Gauss* und Michael C. McCarthy*

Bindungen zwischen Elementen der zweiten und dritten Periode können sich grundlegend unterscheiden. So haben z. B. die einfachen ungesättigten Siliciumwasserstoffe Si_2H_2 und Si_2H_4 ungewöhnliche Strukturen, wenn man sie mit den analogen Kohlenwasserstoffen vergleicht.^[1] Im Unterschied zum linearen Acetylen, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, hat Si_2H_2 in seiner stabilsten Form eine gewinkelte Struktur mit C_{2v} -Symmetrie und zwei verbrückenden H-Atomen. Phosphor und Stickstoff haben ähnliche Bindungseigenschaften, aber P bildet eher Einfach- als Mehrfachbindungen. Aus diesen Gründen ist es schwierig, a priori die stabilste Konstitution vorherzusagen. Dies gilt selbst für kleine Moleküle mit nur einem einzigen P- oder Si-Atom und besonders dann, wenn beide Elemente enthalten sind.

Silicium-Phosphor-Bindungen sind in den Materialwissenschaften^[2] und der metallorganischen Chemie^[3] von Bedeutung. Röntgenographisch wurden die Strukturen einiger hundert größerer Moleküle mit Si-P-Bindungen ermittelt,^[4] jedoch mit Genauigkeiten von nur etwa 0.05 Å. Phosphor-Silicium-Mehrfachbindungen wurden bisher ausschließlich bei sterisch stabilisierten Phosphasilenen $\text{R}_2\text{Si}=\text{PR}'$ beobachtet.^[5] Die Strukturen zweier dieser Spezies wurden durch

Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt.^[6] Unsere Kenntnis der Si-P-Bindung ist dementsprechend als unzureichend zu bezeichnen.

Gasphasenuntersuchungen an Phosphor-Silicium-Verbindungen werden durch deren hohe Reaktivität erschwert; infolgedessen liegen nur für wenige Spezies mit Si-P-Bindungen präzise (d.h. mit einer Genauigkeit von besser als 0.05 Å) charakterisierte Strukturen vor.^[7] Zu erwähnen ist auch, dass kleine Si- oder P-haltige Moleküle von Interesse für die Astronomie sind,^[8] da einige von ihnen im interstellaren Raum nachgewiesen wurden.

HPSi ist die vielleicht einfachste ungesättigte Substanz, die eine chemische Bindung zwischen Silicium und Phosphor aufweist. Quantenchemische Rechnungen und experimentelle Untersuchungen^[9] zeigen, dass die bei weitem stabilste Anordnung für HCN, HNC und die schweren Analoga HNSi und HCP linear ist. Bis zur vorliegenden Untersuchung lagen keine experimentellen Daten für HPSi vor, jedoch ließen Ab-initio-Rechnungen darauf schließen,^[10–12] dass eine überbrückte Struktur mit einer $\text{Si}=\text{P}$ -Doppelbindung (in der Folge als HPSi bezeichnet) stabiler als lineares HSiP ist. Die Rechnungen^[12] sagten einen Energieunterschied in der Größenordnung von 10 kcal mol⁻¹ zwischen beiden Formen voraus; ein 13 kcal mol⁻¹ über HPSi liegender Übergangszustand verbindet beide Isomere. Wasserstoffbrücken kommen zwar in Siliciumwasserstoff-Verbindungen vor, allerdings waren bisher keine phosphorhaltigen Moleküle dieses Typs bekannt.

Für den Nachweis von HPSi sowie zur Bestimmung seiner Geometrie und Bindungssituation wurde das Rotationspektrum dieser Verbindung experimentell untersucht. Die Rotationsspektroskopie ist eine ideale Technik zur Untersuchung von HPSi und anderen polaren Molekülen, da die Rotationsfrequenzen in direkter Relation zu den Trägheitsmomenten um die drei Hauptträgheitsachsen des Moleküls stehen. Die Substitution mit Isotopen ermöglicht schließlich die sehr genaue Bestimmung der Molekülstrukturen, denn die Bindungslängen können so mit einer Unsicherheit von nur etwa 0.010 Å ermittelt werden. Werden die experimentellen Rotationskonstanten um den Einfluss der Nullpunktsschwingungseffekte korrigiert, ist es sogar möglich, Genauigkeiten von ± 0.001 Å oder besser zu erreichen. Für die hier vorgestellten experimentellen Untersuchungen dienten Coupled-Cluster-Rechnungen auf gleichem Niveau wie beim unlängst charakterisierten Silanthion, H_2SiS ,^[13] als Leitfaden. Details zur Methode, die für die quantitative Behandlung von Elektronenkorrelation und Basissatzeffekten in den quantenchemischen Berechnungen verwendet wurde, sind unten aufgeführt oder können Lit. [14] entnommen werden.

[*] Dr. V. Lattanzi, Prof. P. Thaddeus, Dr. M. C. McCarthy

Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics
60 Garden Street, Cambridge, MA 02138 (USA)
und

School of Engineering and Applied Sciences
Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-495-7013

Dr. S. Thorwirth
I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln (Deutschland)
und
Max-Planck-Institut für Radioastronomie (Deutschland)

Dr. D. T. Halfen, Prof. L. M. Ziurys
Departments of Chemistry and Astronomy and Steward Observatory, University of Arizona (USA)

Dipl.-Chem. L. A. Mück, Prof. Dr. J. Gauss
Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz
55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-23895
E-Mail: gauss@uni-mainz.de

[**] Die Arbeiten in Cambridge und Tucson wurden vom National Science Foundation Center for Chemical Innovation (Grant CHE 08-47919) finanziell unterstützt. D.T.H. wird durch ein NSF Astronomy and Astrophysics Postdoctoral Fellowship (AST 06-02282) unterstützt. S.T. und J.G. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (TH1301/3-1 und GA370/5-1). L.A.M. wird durch ein Stipendium der Graduale School of Excellence „MAINZ“ unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001938> zu finden.

HPSi wurde in der Gasphase durch Entladung von Silan und Phosphin in Neon erzeugt und mithilfe von Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie und Millimeterwellenspektroskopie charakterisiert. Das Molekül konnte durch Beobachtung des niedrigsten Rotationsübergangs bei einer Frequenz um 16 GHz eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 1). Das Spektrum zeigt eine Hyperfeinstruktur

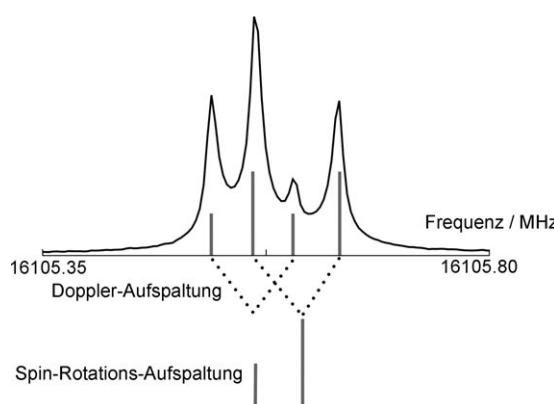


Abbildung 1. Der energetisch niedrigste Rotationsübergang von HPSi ($1_{0,1}-0_{0,0}$) zeigt aufgrund der Wechselwirkung des ^{31}P -Kernspins ($I=1/2$) mit einem kleinen rotationsinduzierten magnetischen Feld eine so genannte Hyperfeinstruktur. Ein simuliertes Strichspektrum mit berechneten relativen Intensitäten ist in Grau unter dem beobachteten Spektrum gezeigt. Jeder Rotationsübergang ist in zwei Komponenten aufgespalten, da sich der Überschallmolekülstrahl kollinear zu den beiden Ausbreitungsrichtungen des molekularen Emissionsfeldes bewegt. Die Integrationszeit betrug 1 min.

mit eng zusammen liegenden Linien, wie sie charakteristisch für ^{31}P -haltige ($I=1/2$) Moleküle ist. Wegen des günstigen Signal/Rausch-Verhältnisses konnten die entsprechenden Linien der ^{29}Si - und ^{30}Si -isotopensubstituierten Spezies ebenfalls detektiert werden, obwohl deren natürliche Isotopenhäufigkeit mit 4.7% (^{29}Si) und 3.1% (^{30}Si) vergleichsweise gering ist. Zusätzliche Linien wurden bei 32 GHz beobachtet, was in etwa der doppelten Frequenz des Fundamentalübergangs entspricht. Bei Verwendung von SiD_4 anstelle von SiH_4 konnten die entsprechenden Übergänge auch für DPSi, DP ^{29}Si und DP ^{30}Si detektiert werden. Da die A -Rotationskonstante durch die D-Substitution etwa halbiert wird, war es möglich, für DPSi zwei zusätzliche Linien mit $K_a=1$ zu messen. Basierend auf den Messungen bei 16–32 GHz wurden die Rotationsspektren von HPSi und DPSi bei höheren Frequenzen (287–421 GHz) aufgenommen, um die spektroskopischen Konstanten der beiden Isotopenspezies genauer bestimmen zu können.

Für HPSi wurden mehr als 200 und für DPSi 30 Rotationsübergänge gemessen. Die spektroskopischen Konstanten der beiden isotopologen Spezies wurden über eine nichtlineare Fehlerquadratminimierung unter Verwendung eines Hamilton-Operators für asymmetrische Kreisel bestimmt (vollständiger Datensatz siehe Hintergrundinformationen). Die Übergänge für beide Spezies konnten mit den drei bestimmten Rotationskonstanten und den fünf Zentrifugaldehnungskonstanten mit einer Genauigkeit von besser als

40 kHz (quadratischer Mittelwert, rms) reproduziert werden, was bei den meisten Messungen nur einem Bruchteil der spektralen Linienbreite entspricht. Die mit einer Genauigkeit von besser als 0.1 % bestimmten Rotationskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefasst, wo sie den theoretischen Vor-

Tabelle 1: Rotationskonstanten von HPSi und DPSi (in MHz).^[a]

Konstante	HPSi		DPSi	
	experimentell	theoretisch ^[b]	experimentell	theoretisch ^[b]
A_0	297187(20)	296559.5	152598(63)	152442.0
B_0	8168.95742(81)	8170.0	8169.9398(16)	8171.5
C_0	7936.6581(11)	7939.0	7737.4098(16)	7740.0

[a] 1σ -Unsicherheiten (in Klammern) in den Einheiten der letzten signifikanten Stelle. [b] Siehe Text.

hersagen gegenübergestellt sind. Eine umfassendere Darstellung der Messungen, der Datenanalyse und der quantenchemischen Rechnungen soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Da die drei Rotationskonstanten umgekehrt proportional zu den Hauptträgheitsmomenten dieser Moleküle sind, ist es möglich, die Position aller drei Kerne durch eine Fehlerquadratminimierung der HPSi- und DPSi-Datensätze zu ermitteln. Für die präzise Bestimmung der Strukturparameter wurden die experimentellen Rotationskonstanten vor der Minimierung um den kleinen, aber wichtigen Nullpunktsschwingungsbeitrag korrigiert. Die so abgeleitete Struktur ist in Abbildung 2 zu sehen. Mit dem vorliegenden Datensatz gelang die Bestimmung der Bindungslängen und des $\angle \text{SiPH}$ -Winkels mit einer Genauigkeit von besser als 0.006 Å bzw. 0.5°.

Aus einer rein geometrischen Perspektive scheint die Si-P-Bindung in HPSi am besten als eine starke Si=P-Doppelbindung charakterisiert zu werden; der ermittelte Abstand ist um 0.05 Å kleiner als der Wert, der in Phosphasilenen durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde (2.094 Å),^[4] aber um 0.05 Å größer, als für eine Dreifachbindung zu erwarten wäre (1.993 Å).^[10] Der P-H-Abstand ist um 5 % größer als bei einer

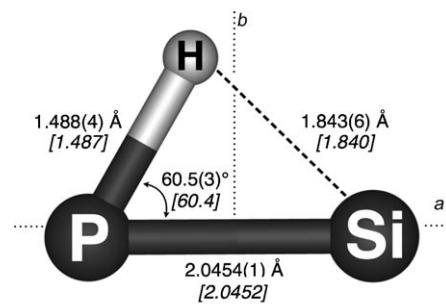


Abbildung 2. Struktur von HPSi basierend auf den experimentellen, um Nullpunktsschwingungseffekte korrigierten Rotationskonstanten (siehe Text) von HPSi und DPSi. Statistische Unsicherheiten sind in Klammern aufgeführt. Die mithilfe von Coupled-Cluster-Methoden berechneten Strukturparameter sind kursiv angegeben; die berechneten Dipolmomentkomponenten entlang der gezeigten Achsen betragen $\mu_a=0.89$ D und $\mu_b=0.25$ D.

gewöhnlichen P-H-Bindung (d. h. PH_3 ; 1.41 Å).^[15] Der Si-H-Abstand (1.843 Å) ist um etwa 0.4 Å größer als in SiH_4 (1.471 Å^[16]) und um 0.2 Å größer als im überbrückten Si_2H_2 (1.668 Å^[11]), aber sehr viel kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.2 Å), was für wesentliche Bindungsanteile spricht. Eine Analyse der natürlichen Bindungssorbitale (NBO)^[17] ergab zwei Bindungssorbitale für die P-Si-Bindung und eines für PH. Allerdings wird kein Bindungssorbital für HSi gefunden. Zusätzliche wurden zwei freie Elektronenpaare, eines am P- und eines am Si-Atom, identifiziert.

Gemäß diesen Befunden nimmt HPSi keine streng cyclische, sondern eine gewinkelte Struktur an, wenngleich der H-P-Si-Winkel von 60.5(3)° eine nicht zu vernachlässigende PH-Si-Wechselwirkung anzeigen. Die Bindung in HPSi kann wie in Abbildung 3 mit einer klassischen P-Si-Doppelbindung, einer P-H-Bindung sowie einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen PH und einem leeren p-Orbital am Si-Atom beschrieben werden.

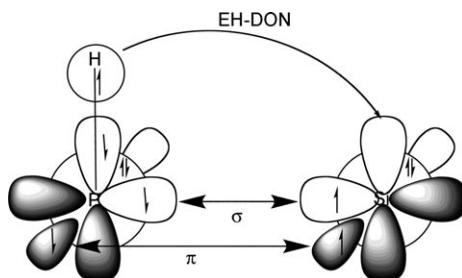


Abbildung 3. Orbitalwechselwirkungsschema von HPSi.

Anders als im Fall von HCP und HNSi ist eine Erklärung, warum die HPSi-Form dem Isomer HSiP vorgezogen wird, mit qualitativen Argumenten nicht ohne Weiteres möglich. Lineares HPSi, das kein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt, ist nur geringfügig instabiler (um ca. 1 kcal mol⁻¹) als lineares HSiP, sodass die Bevorzugung der HPSi-Anordnung ausschließlich auf die Abknickung zurückgeführt werden kann. P hat eine geringe Neigung, Hybridorbitale zu bilden^[18] und zieht daher Strukturen mit freien Elektronenpaaren einer Dreifachbindung vor, was die gewinkelte Struktur hervorruft. In HPSi vermeidet P die Bildung einer Dreifachbindung und bildet stattdessen eine Doppelbindung und ein freies Elektronenpaar mit vornehmlichem s-Charakter. Wir betonen die Bedeutung der PH-Si-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, da diese entscheidend für die Stabilisierung der nichtlinearen Struktur sind.

Es ist bemerkenswert, dass die stabilste Konstitution von H, Si und P überbrückt ist, während die drei isovalenten Analoga von HPSi – HCN, HNSi und HCP – linear sind. Rechnungen lassen vermuten, dass HPSi unter den SiP-Verbindungen einzigartig ist, da bisher keine andere Substanz mit einer verbrückten Struktur experimentell charakterisiert wurde. Ähnliche Beispiele, namentlich das P_2H^+ -Kation mit einer cyclischen Struktur und Verbindungen des Typs HPPR mit elektronenziehenden Substituenten R,^[19] wurden aus-

schließlich auf Grundlage quantenchemischer Rechnungen diskutiert. Im Lichte der vorliegenden Befunde ist es zweifellos wünschenswert, weitere Spezies mit komplexeren Strukturen, z. B. HPSiH_2 ,^[10,12] zu untersuchen. Wie die Detektion eines neuen, recht stabilen überbrückten Isomers von Si_2H_4 zeigt,^[1c] könnten auch bei anderen einfachen SiP-Verbindungen Isomere mit verbrückenden H-Atomen existieren. Moleküle wie H_2PSiH , HPSiH_2 usw. könnten mit der vorliegenden Technik detektierbar sein, da HPSi unter Verwendung von PH_3 als P-Quelle und Silan als Si-Quelle effizient gebildet wird. Die hochgenaue Bestimmung der Struktur und der Bindungseigenschaften einer Vielzahl fundamentaler SiP-haltiger Moleküle scheint somit möglich zu sein.

Da HCN, HCP und andere kleine P- und Si-haltige Verbindungen in den zirkumstellaren Hüllen kohlenstoffreicher Sterne in späten Entwicklungsstadien (d. h. CCP, PO) und anderen astronomischen Quellen enthalten sind,^[8] ist HPSi ein aussichtsreicher Kandidat für die radioastronomische Detektion. Eine Suche nach HPSi unter Verwendung des Arizona-Radio-Observatory-12-m-Teleskops soll an anderer Stelle beschrieben werden.

Experimentelle und theoretische Methoden

FT-Mikrowellenspektroskopie: Das verwendete FT-Mikrowellenspektrometer ist in Lit. [20] beschrieben. HPSi wurde über Gleichspannungsentladung durch einen kurzen Gaspuls in einer Pulsdüse erzeugt. Im vorliegenden Fall war das Gas eine Mischung aus stark in Neon verdünntem (0.2%) Phosphin (PH_3) und Silan (SiH_4). Die stärksten Linien wurden bei einem Entladungspotential von 1.2 kV, einer Flussrate von ca. 20 cm³ min⁻¹, einer Pulsrate von 6 Hz und einem Hintergrunddruck hinter der Düse von 2.5 mTorr beobachtet.

Millimeterwellenspektroskopie: Das verwendete Spektrometer ist in Lit. [21] beschrieben. HPSi wurde in einer 1 m langen Glaszelle aus einer Mischung von elementarem Phosphor, H₂ und in Argon verdünntem SiH_4 in einer 200-W-Wechselstrom-Glühtentladung gebildet; D₂ wurde anstelle von H₂ verwendet, um DPSi zu erzeugen. Typische Drücke waren 20 mTorr für H₂ und 20 mTorr für 0.8% SiH_4 in Argon.

Quantenchemische Rechnungen: Durchführung mithilfe des CFOUR-Programmpakets.^[22] Die genaueste Struktur wurde auf einem Niveau erhalten, das als „fc-CCSD(T)/cc-pV ∞ Z + ΔT/cc-pVTZ + ΔQ/cc-pVDZ + Δcore/cc-pCV5Z“^[14] mit einem „frozen-core“-CCSD(T)-Beitrag bezeichnet wird, wobei zum Basissatzlimit (cc-pV ∞ Z) extrapoliert wird und Korrekturen für das vollständige „CC Singles, Doubles, Triples“ (CCSDT)-Niveau (unter Verwendung des cc-pVTZ-Basisatzes), für Vierfachanregungen auf „CC Singles, Doubles, Triples, Quadruples“ (CCSDTQ)-Niveau (unter Verwendung der cc-pVDZ-Basis) und für die „core-valence“-Korrelationseffekte auf CCSD(T)/cc-pCV5Z berücksichtigt wurden. Schwingungskorrekturen für die Rotationskonstanten wurden auf CCSD(T)/cc-pCVQZ-Niveau unter Verwendung der Vibrationsstörungstheorie in zweiter Ordnung erhalten.^[14] Die NBO-Analysen wurden auf CCSD/cc-pVTZ-Niveau unter Verwendung des Programm pakets MOLPRO, Version 2006.1, durchgeführt.^[23]

Eingegangen am 1. April 2010,
veränderte Fassung am 8. Mai 2010
Online veröffentlicht am 7. Juli 2010

Stichwörter: Mehrfachbindungen · Phosphor · Quantenchemie · Rotationsspektroskopie · Silicium

-
- [1] a) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 413–416; b) M. Cordonnier, H. Bolvin, C. Demuynck, J.-L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7984–7989; c) L. Sari, M. C. McCarthy, H. F. Schaefer III, P. Thaddeus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11409–11417.
- [2] J. M. Jasinski, B. S. Myerson, B. A. Scott, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1987**, *38*, 109–140.
- [3] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3401.
- [4] F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187–204.
- [5] a) C. N. Smith, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3011–3014; b) C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1156–1163; c) Y. van den Winkel, H. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 183–194; d) M. Driess, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979–981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022–1024; e) M. Driess, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1585–1587.
- [6] a) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3314–3315; b) M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 253–254.
- [7] R. Varma, K. R. Ramaprasad, J. F. Nelson, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 915–918.
- [8] a) M. Agúndez, J. Cernicharo, J. R. Pardo, M. Guélin, T. G. Phillips, *Astron. Astrophys.* **2008**, *485*, L33–36; b) E. D. Tenenbaum, L. M. Ziurys, *Astrophys. J.* **2008**, *680*, L121–124; c) D. T. Halfen, D. J. Clouthier, L. M. Ziurys, *Astrophys. J.* **2008**, *677*, L101–104.
- [9] a) A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 627–630; b) J. B. Ingels, J. M. Turney, N. A. Richardson, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104306; c) M. C. Lind, F. C. Pickard IV, J. B. Ingels, A. Paul, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104301.
- [10] a) K. J. Dykema, T. N. Troung, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4535–4541; b) A. G. Baboul, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8444–8451.
- [11] C.-H. Lai, M.-D. Su, S.-Y. Chu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1320–1322.
- [12] D. B. Chesnut, *Chem. Phys.* **2005**, *315*, 59–64.
- [13] S. Thorwirth, J. Gauss, M. C. McCarthy, F. Shindo, P. Thaddeus, *Chem. Commun.* **2008**, 5292–5294.
- [14] C. Puzzarini, M. Heckert, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 194108.
- [15] C. C. Loomis, M. W. P. Strandberg, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 798–807.
- [16] K. Ohno, H. Matsuura, Y. Endo, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *118*, 1–17.
- [17] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [18] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295.
- [19] T. Busch, W. W. Schoeller, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4334–4340.
- [20] M. C. McCarthy, W. Chen, M. J. Travers, P. Thaddeus, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2000**, *129*, 611–623.
- [21] C. Savage, L. M. Ziurys, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 043106.
- [22] Weitere Informationen siehe www.cfour.de.
- [23] Weitere Informationen siehe www.molpro.net.