

Grundkörper der Anorganischen Chemie: homoleptische Pnicogenyl-Verbindungen der Gruppe 14, E(ZR₂)₄

Norbert W. Mitzel*

Ein neuer Grundkörper der anorganischen Nichtmetallchemie wurde hergestellt und strukturell charakterisiert: die einfachste Verbindung mit SiP₄-Gerüst, Tetraphosphanylilan Si(PH₂)₄.^[1] Driess und Monsé gelang die Synthese ausgehend von Lithiumtetraphosphanylalanat, Li[Al(PH₂)₄], durch Umsetzung mit SiCl₄; Boese und Bläser züchteten bei tiefen Temperaturen einen Einkristall und bestimmten die Kristallstruktur (Abbildung 1). Damit ist es erstmals gelungen, eine

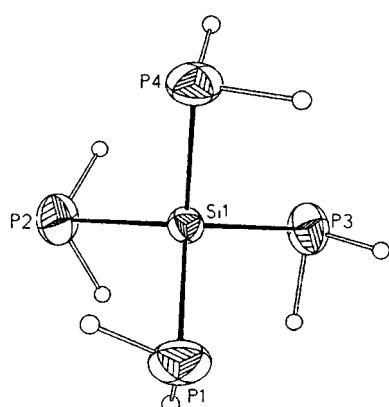


Abbildung 1. Molekülstruktur von Si(PH₂)₄.

E(ZH₂)₄-Verbindung (E = C, Si, Ge, Sn, Pb; Z = N, P, As, Sb, Bi) herzustellen, d.h. ein EZ₄-Fragment ohne organische Substituenten. Ge(PH₂)₄ wurde ebenfalls synthetisiert, konnte aber bisher nur GC/MS-analytisch nachgewiesen werden. Die einfachste Si-P-Verbindung, H₃SiPH₂, ist bereits 1955 von G. Fritz hergestellt worden,^[2] und HSi(PH₂)₃ wurde 1968 beschrieben.^[3]

Die Bedeutung der Synthese von Verbindungen ohne organische Substituenten liegt darin, daß aus ihrer Existenz auf die inhärente Stabilität der Grundfragmente und den Einfluß der stabilisierenden Wirkung von mehr oder weniger raumerfüllenden Substituenten geschlossen werden kann, was für die Synthese von Derivaten von Bedeutung ist. Außerdem lassen sich meist nur die unsubstituierten Systeme direkt mit quantenchemischen Rechnungen auf hohem Niveau vergleichen und dienen somit auch der Kontrolle und Fortentwicklung theoretischer Methoden.

Die Forschung auf dem Gebiet der E(ZR₂)₄-Verbindungen wurde in jüngster Zeit deutlich intensiviert. Zum einen versucht man solche Verbindungen als Vorstufen für neue IV/V-Materialien einzusetzen, zum anderen sind sie wichtige

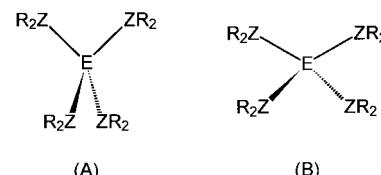
Studienobjekte für strukturchemische Fragestellungen. Die vier Donorzentren in diesen Verbindungen machen sie außerdem interessant als Liganden für die Komplexchemie und zum Aufbau supramolekularer Aggregate.

Viele der Verbindungen des Typs E(ZR₂)₄ sind unbekannt. So gelang es trotz häufiger Versuche bis heute nicht, eine neutrale Verbindung C(PR₂)₄ herzustellen, ganz zu schweigen von Arsen-, Antimon- oder Bismutanaloga. Einige Siliciumphosphanide sind hergestellt worden, z.B. Tetrakis(*tert*-butyl)-1,2,4,5-tetraphosphasilaspiro[2.2]pentan.^[4] Verbindungen mit SiAs₄-, SiSb₄- und SiBi₄-Einheiten sind dagegen noch nicht dokumentiert. Aus der Chemie des Zinns ist das Sn(SbPh₂)₄ bekannt.^[5]

Einzig die Gruppe der Elementamide hat zahlreiche Vertreter aufzuweisen, wobei Verbindungen mit CN₄-Einheiten dabei vergleichsweise selten, jedoch von aktuellem Interesse sind. Reichhaltiges Datenmaterial gibt es dagegen aus dem Bereich der Tetraaminosilane,^[6] -germane und stannane.^[7] Allerdings gilt auch hier, daß die einfachsten Verbindungen E(NH₂)₄ unbekannt sind, was seine Parallelen in der Chemie der Hydroxide E(OH)₄ hat: Nur Si(OH)₄ ist in verdünnter wässriger Lösung existent.

Strukturchemie der Verbindungen E(ZR₂)₄

Die Strukturen der Verbindungen des Typs E(ZR₂)₄ sind bis heute nicht zufriedenstellend verstanden. Die homoleptischen Elementamide weisen allesamt deutliche Abweichungen von einer idealen Tetraederstruktur am Zentralatom auf. Dabei sind zwei der N-E-N-Winkel deutlich verkleinert, während vier aufgeweitet sind (Schema 1 A), oder es tritt der inverse Fall mit zwei großen und vier kleinen Winkeln auf (Schema 1 B). Beispiele dafür sind C(NMe₂)₄^[8] und



Schema 1.

Si(NHMe)₄.^[9] Parallelen finden sich wiederum in den homoleptischen Elementalkoxiden, wie Si(OCHMe₂)₄.^[10] Diese Befunde sind nicht auf Packungseffekte in Kristallen zurückzuführen, da die genannten Abweichungen auch durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen mit C(NMe₂)₄ und Si(NH₂)₄^[11] sowie durch experimentellen Gasphasenstrukturbestimmungen von C(OMe)₄^[12] und Si(OMe)₄^[13] nachgewiesen wurden.

Erst jüngstens haben Gillespie et al. einen neuen Anlauf unternommen, diese Eigenheiten zu erklären^[14] und damit

[*] Dr. N. W. Mitzel

Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-289-13125
E-mail: N.Mitzel@lrz.tum.de

das VSEPR-Modell^[15] zu erweitern. Sie benutzten dazu die Verzerrungen der Elektronendichten an den Ligandatomen (in diesem Fall Z). Anders als bei den rotationssymmetrischen terminalen Halogenliganden, welche bei dichtester Packung um das Zentralatom E zu ideal tetraedrischen Molekülen EX₄ führen, ist die Elektronendichte am Sauerstoff- und am Stickstoffatom von OR- bzw. NR₂-Liganden nicht rotations-symmetrisch, weswegen der Ligandradius richtungsabhängig ist. Die Abstände der nichtbindenden O···O- und N···N-Wechselwirkungen sind daher abhängig von der Ausrichtung der Liganden R. Infolgedessen werden bei einer dichtesten Packung der Liganden um die Zentralatome E die Winkel O-E-O bzw. N-E-N verschieden.

Die Strukturbestimmung von Si(PH₂)₄ ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung, weil sie deutlich kleinere Abweichungen von der Tetraedersymmetrie anzeigt, als in entsprechenden Siliciumamiden, ja Si(PH₂)₄ ist nahezu tetraedrisch koordiniert. Es mag spekuliert werden, ob die kleinen Wasserstoffatome in der Ladungswolke des großen Phosphoratoms „untergehen“, d.h. das Phosphoratom effektiv rotationssymmetrisch bleibt und sein Ligandenradius nicht richtungsabhängig wird, was bei einer dichtesten Packung von PH₂-Liganden um ein Si-Zentrum zu einer annähernden Tetraedersymmetrie führt. In gleicher Weise könnten die geringen Rotationsbarrieren um die Si-P-Bindung verstanden werden. Könnte es möglich sein, daß sich herausstellt, daß die Elemente der ersten Achterperiode eine Ausnahme von der Regel nahezu symmetrischer Ligandenradien sind?

Vorstufen für IV/V-Materialien

Es gibt zahlreiche interessante Materialien, die sich aus den Elementen der Gruppen 14 und 15 zusammensetzen, manche davon sind heute breit in technischem Einsatz vertreten, andere in Erprobung und einige bis heute nicht synthetisiert, aber außerordentlich vielversprechend. Von den Nitriden ist vor allem Siliciumnitrid zu nennen, zu dessen Abscheidung aus der Gasphase auch Verbindungen des Typs Si(NR₂)₄ erprobt wurden.^[16]

Über Nitride der höheren Elemente der Gruppe 14 wurde nur vereinzelt berichtet (Ge/N,^[17] Sn/N^[18]). Heiß umkämpft ist dagegen bis heute das Kohlenstoffnitrid C₃N₄,^[19] für das eine Härte größer als die des Diamanten vorhergesagt wurde, doch ist bis heute keine eindeutige Phase C₃N₄ beschrieben worden. Lediglich aus der Dünnschichttechnik gibt es einige Hinweise auf die Existenz von C₃N₄-Phasen in dünnen Filmen.^[20] Ansätze, Vorstufen für dieses Material zu entwickeln, schlossen auch die Synthese von C(NR₂)₄-Verbindungen ein.^[8]

Silicium/Phosphor-Phasen sind interessante Materialien für Anwendungen in mikro- und optoelektronischen Bauteilen wie „heterojunction bipolar transistors“, photovoltaischen Zellen, Sensoren und lichtemittierenden Dioden.^[21] Die

Materialien reichen dabei vom einkristallinen p-dotierten Silicium bis zu phosphorreichen amorphen Phasen, die eine gezielte Einstellung ihrer Eigenschaften durch Variation des Si/P-Verhältnisses zulassen. Zur Herstellung solcher Materialien sind Verbindungen wie Si(PH₂)₄ naturgemäß interessante Ausgangssubstanzen. Die Suche nach neuen Si/P-Materialien bringt immer wieder neue Phasen hervor, z.B. Si₁₂P₅.^[22]

Die jüngsten Ergebnisse über die erfolgreiche Herstellung von Si(PH₂)₄ zeigen, wie wichtig es ist, neue Anstrengungen zu unternehmen, um die fehlenden Grundkörper der anorganischen Molekülchemie zu erschließen. Gerade das Fehlen von stabilisierenden organischen Gruppen machen solche Verbindungen interessant für das Studium ihrer grundlegenden Eigenschaften, aber auch für Hightech-Anwendungen.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 86–88

Stichwörter: Germanium • Materialwissenschaften • Phosphane • Silane • Silicium •

- [1] M. Driess, C. Mosé, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2389–2391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2257–2259.
- [2] G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *280*, 332–345.
- [3] A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 6556–6557.
- [4] K.-F. Tebbe, T. Heinlein, M. Feher, *Z. Kristallogr.* **1985**, *172*, 89–90.
- [5] H. Schumann, T. Oestermann, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 105–110.
- [6] G. Huber, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *107*–112.
- [7] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**.
- [8] A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1739–1744.
- [9] H. Andersch, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1985–1986.
- [10] N. W. Mitzel, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4143–4148.
- [11] K. Albert, N. Rösch, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1745–1749.
- [12] F. C. Mijlhoff, H. J. Geise, E. J. M. van Schaick, *J. Mol. Struct.* **1974**, *20*, 393–401.
- [13] L. H. Boonstra, F. C. Mijlhoff, G. Renes, A. Spelbos, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1975**, *28*, 129–139.
- [14] a) R. J. Gillespie, I. Bytheway, E. A. Robinson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2811–2825.
- [15] R. J. Gillespie, E. A. Johnson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539–560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495–514.
- [16] R. D. Gordon, D. M. Hofmann, K. Riaz, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 480–489.
- [17] G. A. Johnson, V. J. Kapoor, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 3616–3622.
- [18] D. M. Hoffman, P. Rangarajan, S. D. Athavale, D. J. Economou, J. R. Liu, Z. S. Zheng, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 820–825.
- [19] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1649–1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1580–1581.
- [20] S. Veprek, J. Weidmann, F. Glatz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 2914–2919.
- [21] X.-H. Li, J. R. A. Carlsson, S. F. Gong, H. T. G. Hentzell, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 5179–5184.
- [22] J. R. A. Carlsson, L. D. Madsen, M. P. Johansson, L. Hultman, X.-H. Li, H. T. G. Hentzell, L. R. Wallenberg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 394–401.