

Synthese und Schwingungsspektren einiger Si-reicher Silylarsane, -stibane und -bismuthane

K. Hassler * und S. Seidl

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)
 (Eingegangen den 11. September 1989)

Abstract

Sodium-potassiumarsenide, -stibide and -bismuthide (prepared from the elements and sodium-potassium alloy in DME) react with chloropentamethyldisilane and 2-chloroheptamethyltrisilane to give silicon-rich trisilylarsanes, -stibanes and -bismuthanes. The IR and Raman spectra of the compounds were investigated using a normal coordinate analysis. The spectra of tris(trimethylsilyl)arsane and tris(trimethylsilyl)arsane- d_{27} are also discussed. SiAs, SiSb and SiBi force constants are reported.

Zusammenfassung

Natrium/Kaliumarsenid, -antimonid und -bismuthid (dargestellt aus den Elementen und Na/K-Legierung in DME) reagieren mit Pentamethylchlordisilan und 2-Chlorheptamethyltrisilan zu Si-reichen Trisilylarsanen, -stibanen und -bismuthanen. Die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen wurden mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse interpretiert. Die Spektren von Tris(trimethylsilyl)arsan und Tris(trimethylsilyl)arsan- d_{27} werden in die Diskussion miteinbezogen. SiAs, SiSb und SiBi-Kraftkonstanten werden angegeben.

Einleitung

Verbindungen des Siliciums mit Arsen, Antimon und Wismuth sind, gemessen etwa an der Zahl bekannter Moleküle mit SiN- oder SiP-Bindung, bisher kaum untersucht worden. Mit ein Grund für dieses Informationsdefizit dürfte die geringe thermische und chemische Stabilität der Substanzklasse sein, wobei die Zersetzungstemperaturen vom Arsen zum Wismuth hin abnehmen.

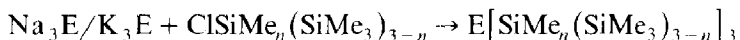
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind bisher nur für die Trimethylsilylverbindungen [1] der Elemente As und Sb $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{EH}_{3-n}$ ($n = 3, 2, 1$), für $\text{As}[\text{SiH}_3]_3$ und $\text{Sb}[\text{SiH}_3]_3$ [2], $\text{F}_3\text{SiAs}(\text{CH}_3)_2$ [3] und $\text{Cl}_3\text{SiAs}(\text{CH}_3)_2$ [4] sowie

F_3SiAsH_2 [5] und H_3SiAsH_2 [6] durchgeführt worden. Sie entwerfen kein einheitliches Bild von der SiAs-Valenzkraftkonstante, insbesondere ist keine Abhängigkeit von der Art (z.B. Elektronegativität) der Substituenten am Si-Atom klar erkennbar.

Uns erschien es daher sinnvoll, den elektropositiven Charakter der Silylgruppen am Arsen (bzw. Sb und Bi) dadurch zu erhöhen, indem wir Methyl- durch Trimethylsilylgruppen ersetzen. Auf diese Weise kann das Verhalten von $f(SiE)$ bis in das Gebiet kleiner Elektronegativitäten hinein verfolgt werden. Es zeigt sich, daß sowohl $f(SiAs)$ als auch $f(SiSb)$ und $f(SiBi)$ innerhalb der Reihe $E(SiMe_3)_3 \rightarrow E(SiMe_2SiMe_3)_3 \rightarrow E[SiMe(SiMe_3)_2]_3$ deutlich kleiner werden. Aufgrund der Ergebnisse an den analogen Phosphorverbindungen [7] (bei denen Änderungen von $f(SiP)$ auch anhand der Kopplungskonstanten $^1J(SiP)$ verfolgt werden können), ist dies nicht überraschend. Zudem erhofften wir, durch die Einführung voluminöser Substituenten wie $SiMe(SiMe_3)_2$ die Stabilität der Verbindungen zu erhöhen.

Experimentelles

Sämtliche Verbindungen wurden nach dem Reaktionsschema



dargestellt. Na/K-Arsenid, -Antimonid und -Bismuthid wurden aus den Elementen und Na/K-Legierung durch mehrtägiges Kochen in DME erhalten [8,9] wobei zur Beschleunigung der Reaktion mit Ultraschall (Sonopuls SD 9 der Fa. Bandelin) gearbeitet wurde.

Zur Suspension des Na_3E/K_3E ($E = As, Sb, Bi$) in DME (oder n-Hexan) wird unter Rühren und Eiskühlung die äquivalente Menge des Chlorsilans, gelöst in DME (oder n-Hexan) langsam zugetropft. Man kocht noch einige Zeit unter Rückfluß, filtriert heiss und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Anschliessend wird entweder i.V. fraktioniert oder aus n-Hexan umkristallisiert.

As(Si₂Me₅)₃

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbliches Öl, das i.V. fraktioniert wird (132–134°C/0.05 Torr). Die Substanz erstarrt in der Vorlage (m.p. 42–43°C, Ausbeute etwa 60%).

Elementaranalyse: $AsSi_6C_{15}H_{45}$ (ber./gef.): C, 38.42/38.55%; H, 9.67/9.57%.

Das ^{29}Si -Spektrum weist zwei Linien auf ($\delta -17.8$ ($SiMe_2$) bzw. -16.4 ppm ($SiMe_3$)).

Sb(Si₂Me₅)₃

Wie die analoge Arsenverbindung kann die Substanz durch Vakuumdestillation (134–136°C/0.05 Torr) gereinigt werden (m.p. 60–61°C). Die Ausbeute beträgt etwa 65%.

Elementaranalyse: $SbSi_6C_{15}H_{45}$ (ber./gef.): C, 34.93/35.14%; H, 8.79/8.90%.

^{29}Si -Spektrum: $\delta -15.8$ ($SiMe_3$), -32.6 ppm ($SiMe_2$).

Bi(Si₂Me₅)₃

Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden gelben öligen Rückstand lässt sich durch Vakuumdestillation (139°C/0.05 Torr) das Tris(pentamethyldisilanyl)bismuthan in einer Ausbeute von etwa 40% in Form farbloser

Kristalle (m.p. 48–49 °C) gewinnen. Die Substanz beginnt sich bereits nach kurzer Zeit unter Wismuthabscheidung zu zersetzen. Bei –80 °C war nach etwa 12 h Graufärbung festzustellen.

Elementaranalyse: $\text{BiSi}_6\text{C}_{15}\text{H}_{45}$ (ber./gef.): C, 29.83/30.12%; H, 7.46/7.52%.

^{29}Si -Spektrum: δ –16.3 (SiMe₃); –43.1 ppm (SiMe₂)

As(Si₃Me₇)₃

Bei der Darstellung der Tris(heptamethyltrisilanyl)-derivate erwies es sich zur Vermeidung von Ummetallierungsreaktionen als günstig, n-Hexan als Lösungsmittel zu verwenden. Die Reaktion verläuft dann zwar langsamer, ergibt aber bessere Ausbeuten des gewünschten Produktes.

Nach Zutropfen des 2-Chlorheptamethyltrisilans wird 3 Tage unter Rückfluss gekocht, heiss filtriert und der Grossteil des n-Hexans i.V. abgezogen. Aus der verbleibenden Lösung lassen sich bei –80 °C farblose Kristalle von $\text{As}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$ isolieren (Ausbeute etwa 35%, m.p. 203–205 °C).

Elementaranalyse: $\text{AsSi}_9\text{C}_{21}\text{H}_{63}$ (ber./gef.): C, 39.20/39.22%; H, 9.87/9.76%.

^{29}Si -Spektrum: δ –12.3 (SiMe₃); δ –50.2 ppm (SiMe).

Sb(Si₃Me₇)₃

Nach mehrtägigem Stehen des eingeeengten Filtrates bei –80 °C lassen sich zitronengelbe Kristalle des $\text{Sb}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$ isolieren, die sich bei Raumtemperatur innerhalb etwa 30 min zu verfärben beginnen. (Ausbeute etwa 30%, Zersetzung bei 148–150 °C).

Elementaranalyse: $\text{SbSi}_9\text{C}_{21}\text{H}_{63}$ (ber./gef.): C, 36.55/36.83%; H, 9.20/9.52%.

Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei $m/e = 688.3$ bis 692.3.

$\text{Bi}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ konnten wir wegen seiner thermischen Empfindlichkeit nicht gänzlich rein erhalten. Stets war feinverteiltes metallisches Wismuth zugegen.

As $[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$ wurde aus $\text{Na}_3\text{As}/\text{K}_3\text{As}$ und $\text{ClSi}(\text{CD}_3)_3$ dargestellt. Das deuterierte Chlorsilan kann in guten Ausbeuten aus *p*-TolSi(CD₃)₃ erhalten werden (Abspaltung der *p*-Tolylgruppe mit HCl [10]).

Schwingungsspektren

Die Raman-Spektren wurden mit einem Spex-Ramalog, He/Ne-Anregung (6328 Å, 50 mW) registriert. Flüssige Proben wurden in 1 mm Kapillarröhrchen eindestilliert, feste als Kristallpulver vermessen. Für die Aufnahme der IR-Spektren (feste Proben als Nujolverreibungen) stand ein Perkin Elmer 325 IR-Spektrometer zur Verfügung.

Tabelle 1 fasst die Spektren der Reihe $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$ und $\text{E}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$ zusammen, Tabelle 2 gibt jene von $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3\text{-}d_{27}$ wieder. Es ist jeweils nur der Bereich unterhalb 900 cm^{-1} erfasst, da im kurzwelligen Bereich nur die lagekonstanten Schwingungen ν_s , ν_{as} , δ_s und δ_{as} (CH₃/CD₃) liegen. Sie können ohne nennenswerten Fehler aus der Diskussion ausgeklammert werden.

Von $\text{Sb}[\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ konnte kein Raman-Spektrum erhalten werden, da sich stets geringfügige Mengen von metallischem Antimon bildeten.

Normalkoordinatenanalyse (NCA)

Für die Berechnungen im Rahmen der NCA wurden alle Methylgruppen durch Punktmassen ($m = 15$) ersetzt. Um die Auswirkungen dieser Vorgangsweise auf

Tabelle 1

IR- und Ra-Spektren (cm^{-1}) der Trisilylverbindungen $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$ und $\text{E}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$

$\text{As}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$		$\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$		$\text{B}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$		$\text{As}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$		$\text{Sb}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$		Zuordnung
Ra(l)	IR(l)	Ra(l)	IR(l)	Ra(l)	IR(l)	Ra(s)	IR(s)	Ra(s)	IR(s)	
80m		75ms								
140vs		141vs		130vs		135sh				} $\delta(\text{ESiC}), \delta(\text{CSiC}), \delta(\text{SiSiC})$
159ms				179m		155vs				
181vs		175s				212mw				
200w,sh		216w		231w		238mw				
231w,b	240s	231w	235s			257w				
253w,b										
320vs	338s	310vs	310s	294vs	290s	300vs	300sh		293s	} $\nu(\text{ESi}), \nu(\text{SiSi})$
				358w			310vs			
422m	422s	418m	422m	416m	413s	418m	420vs		405m	
						450w	450m		450w	
	485w									
616m	620s	618m	620s	618ms	615s	620vs	620vs		620vs	} $\nu_s(\text{SiC}_3)$ $\nu_s(\text{SiC}_2)$
650s	650s	652s	650s	650s	645s					
683m	685s	683s	687s	687s	685s	671m	665m		660m	} $\nu(\text{SiC})$ $\nu_{as}(\text{SiC}_3)$ $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$
728w	725s	735m	725ms	735m	725ms	683s	685s		685vs	
			733ms			731m	735ms		735ms	
741w		747sh	745sh						770s	} $\rho(\text{CH}_3)$
787vw	780vs		780vs	790w	785vs				785vs	
833vw	830vvs		830vvs	828w	830vs				833vs	
861vw	860vs		865vs	865vw	860s				850vs	
									855vs	

Tabelle 2

IR- und Raman-Spektren von $\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{As}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$ im Bereich $< 900 \text{ cm}^{-1}$

$\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$		$\text{As}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$		Zuordnung
Ra(l)	IR(l)	Ra(l)	IR(l)	
80mw		75mw		$\delta(\text{SiAsSi})$
112vw				}
150sh				
175s		151vs		
		175m		
205m		195w,sh		
233w		207vw		
247w		217vw		}
341vs	345m	308vs	310mw	
353 w,sh	355vs	333vw	337vs	$\nu_{as}(\text{AsSi}_3)$
628s	620s	559s	555vs	$\nu_3(\text{SiC}_3)$
		617w	620w	$\rho(\text{CD}_3)$
			650sh	
687mw	685s		680vs	$\nu_{as}(\text{SiC}_3)$
747w,b	740ms	700vw,b	700vs	}
	750ms			
		720w	720vs,b	
835vw,b	835vvs,b		755sh	$\rho(\text{CH}_3/\text{CD}_3)$
867vw,b	860s			

$f(\text{ESi})$ abzuschätzen, wurde eine ausgewählte Verbindung ($\text{As}(\text{SiMe}_2)_3$ und $\text{As}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$) unter voller Berücksichtigung der Geometrie der Methylgruppen behandelt und mit dem Punktmassenmodell verglichen.

Da die genauen Details der NCA bereits bei den analogen Phosphorverbindungen [10,11] beschrieben wurden, seien hier nur mehr die unmittelbaren Ergebnisse diskutiert.

$\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{As}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$

Von diesen Verbindungen sind keine Strukturdaten (insbesondere SiAsSi-Winkel) bekannt, so dass die Schwingungsberechnungen mit Winkeln von 90° und 96.5° durchgeführt wurden. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Isotopenverschiebungen der AsSi_3 -Schwingungen kaum, die Differenz $\nu_{as} - \nu_s$ (Si_3As) dagegen deutlich vom Bindungswinkel abhängen. Die experimentellen Daten erlauben den Schluss, dass der SiAsSi-Winkel näher bei etwa 96° als bei 90° liegen sollte.

Tabelle 3

Mit identischen F -Matrizen berechnete sowie gemessene SiAs-Valenzschwingungen (cm^{-1}) und ihre Isotopenverschiebungen $\Delta\nu$

	$\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$		$\text{As}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$		$\Delta\nu$		$\nu_{as} - \nu_s$	
	ν_s	ν_{as}	ν_s	ν_{as}	ν_s	ν_{as}	h_{27}	d_{27}
exp	341	353	308	333	33	20	12	25
96.5° ber.	341	354	321	338	20	16	13	17
90° ber.	348	350	328	333	20	17	2	5

Tabelle 4

Berechnete und beobachtete Grundschnwingungen unterhalb 900 cm^{-1} von $\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{As}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$ (SiAsSi-Winkel = 96.5°)

	$\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$			$\text{As}[\text{Si}(\text{CD}_3)_3]_3$		
	A_1	E		A_1	E	
	ber.	ber.	gem.	ber.	ber.	gem.
$\rho(\text{CH}_3/\text{CD}_3)$	881	880 } 862 }	867	700	700	700
	847	847	835	634	633	617
	760	766	747	556	572	555
		754		563		
		750		557		
$\nu_{as}(\text{SiC}_3)$	693	696 } 711 }	687	689	679	680
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	623	623	628	566	567	559
$\nu_s(\text{AsSi}_3)$	341		341	321		308
$\nu_{as}(\text{AsSi}_3)$		350	353		338	333
$\delta_{as}(\text{SiC}_3)$	225	233	233	200	204	207
		287	–	260	–	
$\delta_s(\text{SiC}_3)$	238	246	247	218	225	217
$\rho(\text{SiC}_3)$	160	152 } 118 }	175	146	139	151
			150		107	–
			112			
$\delta_s(\text{AsSi}_3)$	61		80	56		75
$\delta_{as}(\text{AsSi}_3)$		56	–		51	

Die mit Bindungswinkeln von 96.5° berechneten Grundschnwingungen sind in Tabelle 4 den gemessenen Frequenzen gegenübergestellt, einige wichtige Kraftkonstanten gibt Tabelle 5 wieder. Die berechnete SiAs-Valenzkraftkonstante von 160 N/m ist etwas kleiner als der von Bürger [1] angegebene Wert (168 N/m), aber deutlich niedriger als in F_3SiAsH_2 (178 N/m [5]).

Führt man die NCA mit einem Punktmassenmodell durch, so erhält man um $5\text{--}10\text{ N/m}$ niedrigere Werte für $f(\text{SiAs})$. Die um $770\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ liegenden $\rho\text{-CH}_3$ -Schwingungen verschieben nämlich durch kinetische Kopplung sowohl ν_s als auch $\nu_{as}(\text{Si}_3\text{As})$ zu etwas tieferen Wellenzahlen, was bei Verwendung des Punktmassenmodells (= Vernachlässigung der $\rho\text{-CH}_3$ -Schwingungen) durch eine Erniedrigung

Tabelle 5

Einige Symmetriekraftkonstanten (N/m) von $\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$

	A_1	E (gemittelt)		A_1	E (gemittelt)
$F(\nu_s \text{AsSi}_3)$	150		$F(\delta_s \text{SiC}_3)$	20	20
$F(\nu_{as} \text{AsSi}_3)$		165	$F(\delta_{as} \text{SiC}_3)$	16	16.5
$F(\nu_s \text{SiC}_3)$	300	300	$F(\rho \text{SiC}_3)$	16	13
$F(\nu_{as} \text{SiC}_3)$	285	285			

Tabelle 6

Berechnete und gemessene (cm^{-1}) SiE- und SiSi-Valenzschwingungen von $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$ und $\text{E}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$

	As				Sb				Bi			
	A ₁		E		A ₁		E		A ₁		E	
	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
$\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$												
$\nu_s(\text{ESi}_3)$	323	320			311	310			304	294		
$\nu_{as}(\text{ESi}_3)$			337	338			310	310			291	290
$\nu(\text{SiSi})$	408	422	427	422	398	418	419	422	396	416	417	413
$\text{E}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$												
$\nu_s(\text{ESi}_3)$	305	300			296	293			292			
$\nu_{as}(\text{ESi}_3)$			323	310			310	293			303	
$\nu_s(\text{SiSi}_2)$	407	418	415	420	404	405	407	405	398		400	
$\nu_{as}(\text{SiSi}_2)$			458	450			458	450			458	

Tabelle 7

Mit dem Punktmassenmodell berechnete SiE-Valenzkraftkonstanten (N/m)

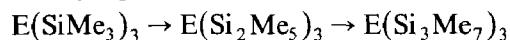
	P [11]	As	Sb	Bi
$\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$	180	150	140	130
$\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$	160	140	130	120
$\text{E}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$	140	130	120	(115)

der Kraftkonstanten kompensiert werden muss. Aus den gleichen Gründen wird auch $f(\text{SiC})$ zu niedrig berechnet (um etwa 10–20 N/m).

$\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_5)_3$ und $\text{E}(\text{Si}_3\text{Me}_7)_3$

Die Berechnungen dieser Moleküle wurden mit dem Punktmassenmodell für die Methylgruppe durchgeführt, wobei zur besseren Vergleichbarkeit auch die Tris(trimethylsilyl) Verbindungen miteinbezogen wurden. Tabelle 6 gibt die berechneten ESi- und SiSi-Valenzschwingungen, Tabelle 7 schliesslich die ESi-Valenzkraftkonstanten wieder.

Die Abnahme von $f(\text{SiE})$ mit zunehmender Anzahl von SiMe_3 -Gruppen beim Übergang



(die bereits aus dem Absinken sämtlicher SiE-Valenzschwingungen ersichtlich ist), ergibt sich auch klar aus den Normalkoordinatenanalysen. Die Berücksichtigung der vollen Geometrie der Methylgruppen würde an diesem Bild nichts ändern. Als Erklärung bietet sich die Bent'sche Regel in der Formulierung an, wonach elektropositive Substituenten (SiMe_3 -Gruppen) an der ESi-Bindung den s -Charakter der Bindungen zu den anderen Substituenten (P, As, Sb, Bi) erniedrigen.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 5669.

Literatur

- 1 H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 671.
- 2 G. Davidson, L.A. Woodward, E.A.V. Ebsworth und G.M. Sheldrick, *Spektrochim. Acta*, 23A (1967) 2609.
- 3 R. Demuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 221.
- 4 R. Demuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 424 (1976) 13.
- 5 R. Demuth, *Spectrochim. Acta*, 32A (1976) 1685.
- 6 J.E. Drake und C. Riddle, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 1697.
- 7 K. Hassler, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 33.
- 8 K. Hassler und S. Seidl, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 27.
- 9 G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2484.
- 10 K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 713.
- 11 K. Hassler, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1984) 41.