

Die Molekülstruktur des Trifluorsilylphosphans (F_3SiPH_2)

R. Demuth

Lehrstuhl I für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt

H. Oberhammer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1862–1865 [1973]; eingegangen am 24. August 1973)

Molecular Structure of Trifluorosilylphosphane (F_3SiPH_2)

The molecular structure of trifluorosilylphosphane in the gas phase has been determined by electron diffraction. A short P–Si bond distance of 2.207 (3) Å as compared to other investigated silylphosphanes was found for this molecule. The other structural parameters and mean square amplitudes are given in the article.

Die Beteiligung von d-Orbitalen an der Bindung zwischen Silicium und Elementen, die links von diesem im Periodensystem stehen, wird seit längerer Zeit diskutiert und kann auch in bestimmten Fällen (z. B. Si–O, Si–N) als gesichert angesehen werden^{1–4}. Im System Silicium–Phosphor sind die Ergebnisse allerdings widersprüchlich. Für das Trisilylphosphan (H_3Si)₃P wurden auf Grund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen (Planarität am P-Atom⁵) und chemischer Befunde [im Vergleich zum (CH_3)₃P äußerst geringe Basizität^{4,6}] p_π – d_π -Mehrfachbindungsanteile postuliert. Auch für das H_3SiPH_2 wurde auf Grund von PE-Spektren ein solcher Bindungsmechanismus angenommen⁷. Elektronenbeugungsuntersuchungen am (H_3Si)₃P⁸ wie auch am H_3SiPH_2 ⁹ ergaben keinerlei Hinweise auf eine Beteiligung der d-Orbitale des Siliciums an der Si–P-Bindung. Zur Klärung dieser grundsätzlichen Frage schien es wünschenswert, eine Verbindung zu studieren, in der durch elektronegative Substituenten am Silicium die effective Ladung an diesem Atom ansteigt und mit ihr die Fähigkeit, Elektronendichte über eine π -Bindung aufzunehmen. Wir haben deshalb die Molekülstruktur des Trifluorsilylphosphans F_3SiPH_2 untersucht.

Experiment

Die Darstellung von Trifluorsilylphosphan erfolgte, wie in der Literatur beschrieben, durch die Umsetzung von Me_3SnPH_2 mit SiF_3Br ¹⁰. Wegen Empfindlichkeit der Substanz gegenüber Luft und Feuchtigkeit erfolgten alle Operationen an einer Standard-HV-Apparatur. Nach Aussagen des KMR-Spektrums war die Reinheit der Probe höher als 98,5%.

Die Streuintensitäten waren photographisch mit dem Gasdiffractograph KD-G2¹¹ bei zwei verschiedenen Kameralängen (Abstand Gaseinlaßdüse – Photoplatte), nämlich 500 mm und 250 mm aufgenommen. Die Probe wurde während des Experimentes auf einer Temperatur von ca. –88 °C gehalten, die mit Glas ausgekleidete Gaseinlaßvorrichtung hatte Zimmertemperatur. Der Druck in der Beugungskammer betrug während des Experimentes ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Die der Beschleunigungsspannung von ca. 60 KV entsprechende Wellenlänge der Elektronen ergab sich aus der Eichbeugung an ZnO-Pulver zu $\lambda_{500} = 0,04932 \pm 0,00001$ Å bzw. $\lambda_{250} = 0,04964 \pm 0,00001$ Å für die beiden Kameralängen. Im Experiment wurde ein Streuwinkelbereich von $s = 1,4 \text{ Å}^{-1}$ bis $s = 34,0 \text{ Å}^{-1}$ ($s = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta/2$, ϑ ... Streuwinkel) erfaßt.

Strukturbestimmung

Je zwei Photoplaten mit unterschiedlicher Belichtung wurden für jeden Kameraabstand zur Strukturbestimmung verwendet. Die Bestimmung der experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion $sM^{\text{expt}}(s)$ (Abb. 1) erfolgte nach dem in¹² beschriebenen Auswerteverfahren. Die in Abb. 2 gezeigte Radialverteilungsfunktion $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$ ist das Ergebnis einer Fourier-sinus-Transformation von $sM^{\text{expt}}(s)$. Dabei wurde im Bereich $0 < s < 1,4 \text{ Å}^{-1}$, für den keine experimentell gemessene Streuintensität vorlag, die für ein angenommenes Molekülmodell berechnete Intensitätsfunktion $sM^{\text{theor.}}(s)$ verwendet. Der bei der Fourier-Transformation benutzte Dämpfungsfaktor war $\exp\{-\gamma^2 s^2\}$ mit $\gamma^2 = 0,002 \text{ Å}^2$.

Durch Analyse der Radialverteilungsfunktion konnten vorläufige Werte für Bindungsabstände,



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

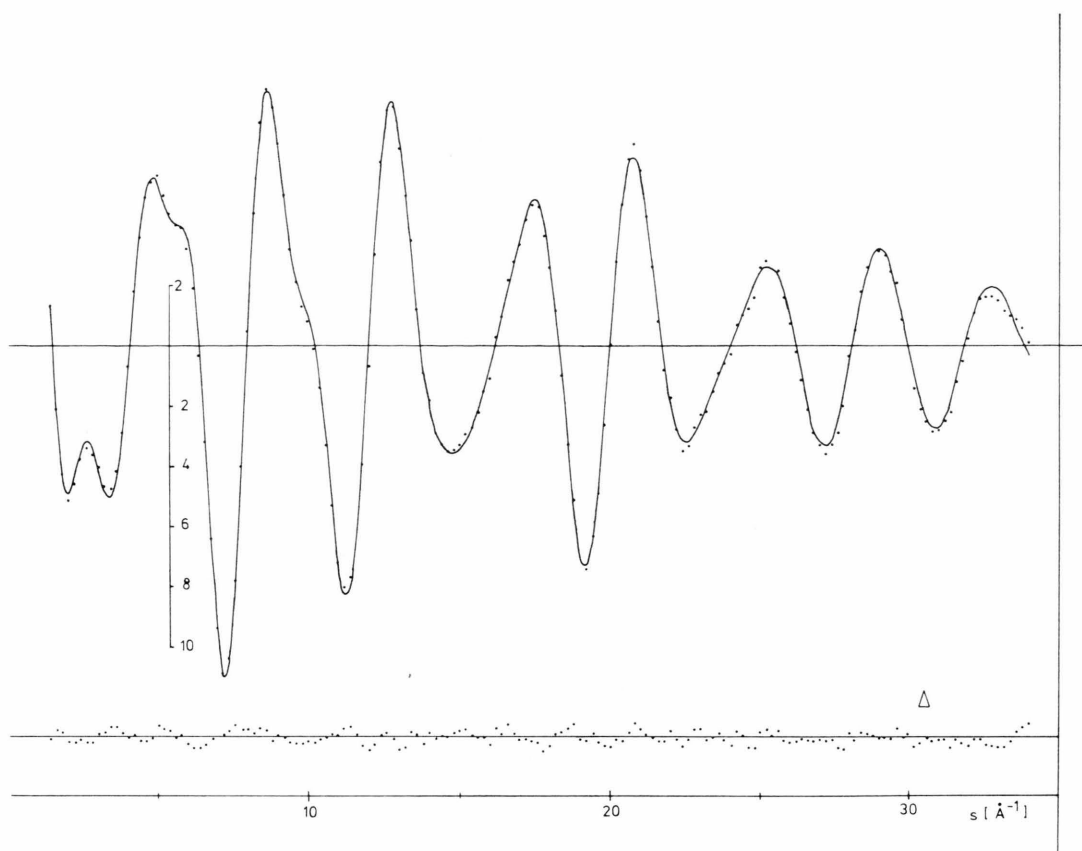


Abb. 1. Modifizierte Molekulare Intensitätsfunktion; $sM^{\text{expt.}}(s)$, — $sM^{\text{theor.}}(s)$, mit C_{3v} -Symmetrie für SiF_3 -Gruppe, Δ Differenzkurve $sM^{\text{expt.}}(s) - sM^{\text{theor.}}(s)$.

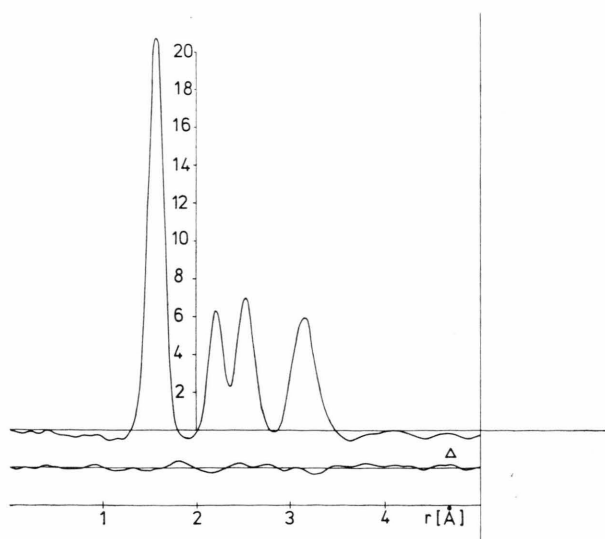


Abb. 2. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve $\text{RVF}^{\text{expt.}}(r) - \text{RVF}^{\text{theor.}}(r)$, $\text{RVF}^{\text{theor.}}(r)$ mit C_{3v} -Symmetrie für SiF_3 -Gruppe.

Bindungswinkel und Schwingungsamplituden bestimmt werden, die als Startwerte für eine anschließende MkF-Analyse (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) eingesetzt wurden. Dabei wurde optimale Anpassung der für das Modell berechneten Intensitätsfunktion an $sM^{\text{expt.}}(s)$ angestrebt. Die zur Berechnung von $sM^{\text{theor.}}(s)$ benötigten Streuamplituden und -phasen sind der Arbeit von Haase¹³ entnommen. Die im MkF-Verfahren verwendete Gewichtsmatrix war diagonal, die Schrittweite betrug $\Delta s = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$.

Zwei getrennte MkF-Analysen wurden für dieses Molekül durchgeführt, wobei einmal C_{3v} - und einmal C_s -Symmetrie für die SiF_3 -Gruppe angenommen wurde. In keinem Falle konnte die Stellung der Wasserstoffatome in F_3SiPH_2 vollständig bestimmt werden. Der HPH-Winkel mußte angenommen werden, da der Beitrag des H...H-Abstandes zur Intensitätsfunktion zu gering ist. Auch die beiden anderen geometrischen Parameter, die zur Bestim-

mung der Lage der Wasserstoffatome nötig sind, nämlich der P—H-Abstand und der SiPH-Winkel, konnten nur mit relativ großen Fehlergrenzen bestimmt werden. (Die in Tab. 1 angegebenen Fehlergrenzen sind die dreifachen Werte der aus der MkF-Analyse sich ergebenden Standardfehler.)

Im ersten Fall (C_{3v} -Symmetrie für SiF_3 -Gruppe) wurden somit fünf, im zweiten Fall (C_s -Symmetrie für SiF_3 -Gruppe) sieben unabhängige geometrische Parameter im MkF-Verfahren verfeinert. (Nicht alle in Tab. 1 angegebenen Bindungswinkel am Silicium-Atom sind unabhängige Parameter.) Bei Annahme von C_s -Symmetrie für die SiF_3 -Gruppe ergeben sich große Korrelationen (nahe bei 1) zwischen einzelnen Parametern und nur durch das Festhalten mehrerer Schwingungsamplituden (siehe Tab. 1) konnte Konvergenz des MkF-Verfahrens erzielt werden. Die noch verbleibenden starken Korrelationen verursachen große Standardabweichungen für die Bindungswinkel in der SiF_3 -Gruppe. Die Anpassung der experimentellen Intensitätsfunktion verbessert sich beim Übergang von C_{3v} - zu C_s -Symmetrie für die SiF_3 -Gruppe kaum, die Summe der Fehlerquadrate sinkt nur von 0,086 auf 0,085. Die Ergebnisse bei-

Tab. 1. Ergebnisse beider MkF-Analysen für die geometrischen Parameter und die Schwingungsamplituden. Die Werte sind in Ångström bzw. Grad angegeben. Die in Klammern angegebenen Fehlergrenzen in tausendstel Ångström bzw. Grad sind die dreifachen Standardfehler der MkF-Analysen.

	C_s -Symmetrie für SiF_3 Gruppe	C_{3v} -Symmetrie für SiF_3 Gruppe
Si—P	2,207 (3)	2,207 (3)
Si—F	1,571 (2)	1,571 (2)
P—H	1,453 (25)	1,458 (25)
$\angle \text{PSiF}_1$	108,9 (1,1)	111,9 (0,2)
$\angle \text{PSiF}_2 = \angle \text{PSiF}_3$	113,5 (0,6)	
$\angle \text{F}_1\text{SiF}_2 = \angle \text{F}_1\text{SiF}_3$	106,2 (2,9)	
$\angle \text{F}_2\text{SiF}_3$	108,1 (2,4)	106,9 (0,2)
$\angle \text{SiPH}$	90,2 (3,4)	90,2 (3,3)
$\angle \text{HPH}$	91,0 ^a	91,0 ^a
$l(\text{Si—P})$	0,055 (3)	0,055 (3)
$l(\text{Si—F})$	0,048 (2)	0,047 (2)
$l(\text{P—H})$	0,085 ^a	0,085 ^a
$l(\text{P—F})$	0,118 ^a	0,118 (6)
$l(\text{F—F})$	0,074 ^a	0,074 (4)
$l(\text{Si—H})$	0,100 ^a	0,100 ^a
$l(\text{F—H})$	0,140 ^a	0,140 ^a
$l(\text{H—H})$	0,120 ^a	0,120 ^a
σ^b	0,085	0,086

^a Parameter wurde bei der MkF-Analyse nicht verfeinert.

^b Summe der Fehlerquadrate

$$\sigma = \sum_i W_i [s_i M^{\text{expt.}}(s_i) - s_i M^{\text{theor.}}(s_i)]^2,$$

W_i Gewichtsmatrix.

der MkF-Analysen sind in Tab. 1 zusammengestellt, die Bezeichnung der einzelnen Atome ergibt sich aus Abbildung 3.

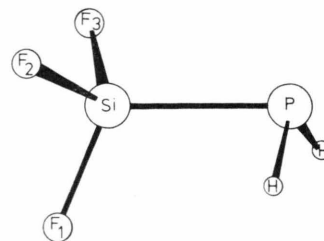


Abb. 3. Schematische Darstellung des Trifluorsilylphosphans.

Diskussion

Trifluorsilylphosphan F_3SiPH_2 besitzt mit 2,207(3) Å einen merklich kürzeren Si—P-Bindungsabstand als alle bisher bekannten Silylphosphane [z. B. 2,248(3) Å in $(\text{SiH}_3)_3\text{P}^8$]. Diese Verkürzung kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten erklärt werden:

1. durch die Annahme von Mehrfachbindungsanteilen in der Art einer $p_\pi - d_\pi$ -Bindung,
2. durch die Kontraktion der d-Orbitale des Siliciums infolge der Fluorsubstituenten.

Die Annahme von Mehrfachbindungsanteilen unter Benutzung der d-Orbitale des Siliciums scheint uns zur Erklärung dieses Effektes nicht gerechtfertigt. Einmal unterscheidet sich F_3SiPH_2 chemisch nur graduell vom H_3SiPH_2 ¹⁴ (für das solche $p_\pi - d_\pi$ -Bindungsanteile auszuschließen sind⁹), andererseits ergibt die Normalkoordinatenanalyse für das Trifluorsilylphosphan eine Si—P-Kraftkonstante von 2,1 mdyn/Å¹⁵, die mit dem nach Siebert¹⁶ für eine Einfachbindung berechneten Wert genau übereinstimmt. Eine PE-Untersuchung ergab, daß das Ionisierungspotential des „lone-pair“ am P-Atom um etwa 1 eV verglichen mit dem entsprechenden Orbital des H_3SiPH_2 angehoben ist¹⁷; dieser Effekt läßt sich jedoch durch induktive Einflüsse (in entsprechender Weise wie bei den CF_3 -Verbindungen¹⁸) ohne Zuhilfenahme von Mehrfachbindungsanteilen befriedigend erklären. Wir favorisieren deshalb Deutung 2, zumal schon länger bekannt ist, daß Silicium-Element-Bindungen verkürzt sind, wenn die anderen Substituenten am Silicium stark elektronegative Atome sind¹⁹. Diese Verkürzung ist auch bei den Silylaminen [$\text{H}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$: 1,715(4) Å²⁰, $\text{F}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$: 1,654(15) Å²¹] und Silyläthern

[H_3SiOCH_3 : 1,640(3) Å²², F_3SiOCH_3 : 1,58 Å²³] bekannt und auch in der Größe vergleichbar.

Der FSiF -Winkel liegt beim F_3SiPH_2 mit 106,9° (0,2°) deutlich unter dem Tetraederwinkel; ein entsprechendes Verhalten zeigen auch die meisten bisher untersuchten Trifluorsilylverbindungen [z. B. $\text{F}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$: 105,0° (0,9), F_3SiNCO : 107,9° (0,2)²⁴]. Die $\text{Si}-\text{F}$ -Bindungslänge von 1,571(2) Å steht mit den üblichen Werten für diesen geometrischen Parameter ebenfalls im Einklang [z. B. $\text{F}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$: 1,567(6) Å].

Hinsichtlich der Symmetrie der SiF_3 -Gruppe kann auf Grund der Elektronenbeugungsuntersuchung

alleine keine eindeutige Aussage gemacht werden. Einerseits sind die Abweichungen von C_{3v} -Symmetrie (1. Spalte der Tab. 1) für die PSiF -Winkel beträchtlich — die FSiF -Winkel unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht —, andererseits wird die Anpassung an die experimentelle Intensitätsfunktion nur geringfügig besser, wenn man die stark einengende Nebenbedingung von C_{3v} -Symmetrie für diese Molekülgruppe fallen läßt.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. Zeil zur Verfügung stellt.

- ¹ F. G. A. Stone u. D. Seyferth, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 112 [1955].
- ² E. A. V. Ebsworth, Volatile Silicon Compounds, Clarendon Press, Oxford 1963.
- ³ H. Bürger, Fortschr. Chem. Forsch. **9**, 1 [1967].
- ⁴ E. A. V. Ebsworth, Organomet. Compounds of the Group IV Elements (Ed. MacDiarmid), New York (Dekker), Bd. **1**, 1 [1968].
- ⁵ G. Davidson, E. A. V. Ebsworth, G. M. Sheldrick u. L. A. Woodward, Spectrochim. Acta **22**, 67 [1966].
- ⁶ E. A. V. Ebsworth, C. Glidewell u. G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A **1969**, 352.
- ⁷ S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, W. S. Savage u. R. A. Whiteford, J. Chem. Soc. Faraday II **68**, 934 [1972].
- ⁸ B. Beagley, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A, **1968**, 3002.
- ⁹ C. Glidewell, P. M. Pinder, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. (Dalton) **1972**, 1402.
- ¹⁰ R. Demuth, Z. Naturforsch. Teil b (im Druck).
- ¹¹ W. Zeil, L. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

- ¹² H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **25 a**, 1497 [1970].
- ¹³ J. Haase, Z. Naturforsch. **25 a**, 936 [1970].
- ¹⁴ R. Demuth, G. Fritz, J. Grobe u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- ¹⁵ R. Demuth, Spectrochim. Acta (in Vorbereitung).
- ¹⁶ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 [1953].
- ¹⁷ R. Demuth, unveröffentlicht.
- ¹⁸ S. Elbel, R. Demuth u. H. Bergmann, J. Fluorine Chem. (in Vorbereitung).
- ¹⁹ L. C. Krisher u. L. Pierce, J. Chem. Phys. **32**, 1619 [1960].
- ²⁰ C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, J. Mol. Struct. **6**, 231 [1970].
- ²¹ W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, J. Mol. Struct. **8**, 423 [1971].
- ²² C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley u. J. M. Freeman, J. Mol. Struct. **5**, 417 [1970].
- ²³ W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, J. Mol. Struct. **8**, 413 [1971].
- ²⁴ W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, J. Mol. Struct. **8**, 435 [1971].