

Abb. 3. Ausschnitt aus dem Korrelationsdiagramm für den Übergang „spiro-planar“ von Bis(o-phenylendioxy)silan (1).

die resultierende Koordination kann somit auch als pseudo-oktaedrisch angesehen werden. Jedes Molekül im Kristall fungiert zugleich als Donor und Acceptor.

Am Verlauf der Gesamtenergie (Abb. 2) fällt auf, daß die spirocyclische Verbindung ($\alpha = 90^\circ$) sich nicht im Energieminimum befindet, das beim Winkel der Ringebenen $\alpha \approx 75^\circ$ liegt. Der Übergang „spiro-planar“ von (1) ist nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie „thermisch erlaubt“. Für die leichte Einebnung der tetraedrischen Bindungen am Silicium ist das π -System der Benzolringe wichtig: Rechnungen für Bis(vinyldioxy)silan begünstigen die tetraedrische Form um etwa den doppelten Betrag (13.1 kcal); auch ist hier die HOMO-LUMO-Lücke für den tetraedrischen Fall um 4.8 kcal größer.

Es ist noch offen, ob die leichte Einebnung und die damit verbundene Erzeugung tiefliegender Acceptororbitale sich als ein Prinzip breiterer Anwendbarkeit erweist. Trifft das zu, müßten gängige Vorstellungen des Ablaufs von Substitutionsreaktionen am Silicium neu diskutiert werden. Wesentlich erscheint uns, daß unsere Deutung der Reaktivität von (1) ohne Einbeziehung von Si-3d-Orbitalen möglich ist.

Für den Orthokohlensäureester (2) zeigt die Rechnung eindeutig, daß der geringe C7—O-Abstand einer Einebnung im Wege steht; die Annäherung der vier Sauerstoffatome bei der planarquadratischen Anordnung ist energetisch außerordentlich ungünstig (zum Problem planarer Kohlenstoffverbindungen vgl. [8]).

Lösungen von monomerem (1) sind nicht stabil, es tritt Oligomerisation oder Polymerisation ein. Das gilt besonders für unpolare Lösungsmittel, die die Assoziation der polaren Moleküle begünstigen. Lösungsmittel mit guten Donoreigenschaften bilden häufig Addukte. Dipolare oder ambidente Lösungsmittel sollten mit (1) Assoziat bilden und die Oligomerisation erschweren. Tatsächlich läßt sich in Nitromethan diese Reaktion soweit unterdrücken, daß Lösungen bei -15°C etwa einen Tag stabil sind, was Molekulargewichtsbestimmungen ermöglicht ($M_{\text{gef}} = 243 \pm 3$, Mittelwert aus 5 Messungen; $M_{\text{ber}} = 244$)^[9]. Die Aufnahme von ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren ist wegen geringer Löslichkeit und der bei längeren Meßzeiten auch bei tiefer Temperatur einsetzenden Oligomerisation schwierig.

Eingegangen am 27. November 1975,
ergänzt am 28. Dezember 1978 [Z 251a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

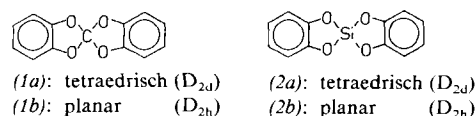
CAS-Registry-Nummern:
(1): 181-88-4 / (2): 181-82-8.

- [1] a) M. G. Woronkov, J. Romadam, I. B. Mascheika, Z. Chem. 8, 252 (1968); M. G. Voronkov, V. P. Davydova, B. N. Dolgov, Bull. Acad. Sci. USSR 1958, 677; b) H. Meyer, Dissertation, Universität München 1971.
- [2] J. J. Zuckerman, J. Chem. Soc. 1962, 873.
- [3] H. R. Allcock, T. A. Nugent, L. A. Smeltz, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 97 (1972).
- [4] H. Cross, A. Rieche, E. Höft, Chem. Ber. 94, 544 (1961).
- [5] a) Programm XTAN, G. M. Sheldrick, Cambridge; b) wir danken Dr. J. Kröner für sein EH-Programm.
- [6] J. J. Flynn, F. P. Boer, J. Am. Chem. Soc. 91, 5756 (1969).
- [7] C. M. Silcox Yoder, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 6, 163 (1967).
- [8] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976); T. Clark, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 137; E. U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 91, 588 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, No. 7 (1979).
- [9] D. W. Schacht, Diplomarbeit, Universität München 1978.

Planar tetrakoordiniertes Silicium^[**]

Von Ernst-Ulrich Würthwein und Paul von Ragué Schleyer^[*]

Meyer und Nagorsen^[1] fanden bei röntgenographischen Untersuchungen an dem Orthokohlensäureester (1) und dem Orthokieselsäureester (2), daß die Bindungsgeometrie des zentralen Kohlenstoffatoms in (1) nur wenig vom Tetraeder



abweicht, hingegen (2) im Kristall ($P2_1/c$, monoklin) *streng eben* sei und (2b) somit als erste Verbindung mit planar tetrakoordiniertem Silicium gelten könne.

Diese Befunde kommen unserem besonderen Interesse an Strukturen mit planar tetrakoordinierten Elementen der ersten und zweiten Achterperiode^[2] gelegen, und so haben wir die Ergebnisse mit quantenmechanischen Berechnungsme-

Tabelle 1. Energiedifferenzen der Totalenergien E (ab initio) bzw. der Bildungsenthalpien ΔH_f° (MNDO) zwischen tetraedrischen und planaren Strukturen (kcal/mol) [a].

	STO-3G	4-31 G	STO-3G*	MNDO
CH_4	240.0 [b, c]	168 [b]	—	140.7 [d]
SiH_4	152.2 [c]	—	114.1 [c]	82.2 [e]
CH_3OH	230.8 [f]	200 [b]	—	130.1 [g]
SiH_3OH	108.2 [h]	—	84.3 [j]	68.5 [j]
(1)	—	—	—	116.3 [k]
(2)	—	—	—	32.9 [l]
(3)	—	—	38.9 [m]	30.7 [n]

[a] Alle Strukturen vollständig optimiert; planare Spezies wurden dabei in der Ebene festgehalten (vgl. [3]).

[b] Vgl. [2a].

[c] Vgl. [2b].

[d] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = -11.9$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = 128.8$ kcal/mol.

[e] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = 11.5$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = 93.7$ kcal/mol.

[f] $E_{\text{fetr}} = -113.54598$ u; $E_{\text{pl}} = -113.17811$ u.

[g] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = -57.4$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = 72.7$ kcal/mol.

[h] $E_{\text{fetr}} = -361.77187$ u; $E_{\text{pl}} = -361.59937$ u.

[i] $E_{\text{fetr}} = -361.88011$ u; $E_{\text{pl}} = -361.74579$ u.

[j] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = -65.2$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = 3.3$ kcal/mol.

[k] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = -97.2$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = 19.1$ kcal/mol.

[l] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = -211.9$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = -179.0$ kcal/mol.

[m] STO-3G*-Single-point-Berechnung mit optimierter MNDO-Geometrie:
 $E_{\text{fetr}} = -733.18633$ u; $E_{\text{pl}} = -733.12430$ u.

[n] $\Delta H_{\text{fetr}}^\circ = -228.8$ kcal/mol; $\Delta H_{\text{pl}}^\circ = -198.1$ kcal/mol.

[*] Dr. E.-U. Würthwein [1], Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[1] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (Liebig-Stipendium an E.-U. W.). Dr. J. Chandrasekhar und Dr. T. Clark danken wir für Diskussionsbeiträge.



thoden nachgeprüft und versucht, sie auf elektronischer Grundlage verständlich zu machen.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen ist der Vergleich der Resultate von Rechnungen^[3] für die tetraedrische (T_d)-Grundzustandsstruktur und für die künstlich planar gehaltene (D_{4h})-Struktur von Methan CH_4 und Silan SiH_4 (Tabelle 1).

Alle Methoden zeigen sehr deutlich, daß die Energiedifferenz zwischen der Tetraederstruktur und der planaren Struktur bei Silan erheblich geringer ist als bei Methan.

Planare Tetrakoordination ist demnach für Silicium grundsätzlich leichter realisierbar als für Kohlenstoff.

Der wesentliche Unterschied zwischen den planaren Formen von Methan und Silan findet sich in der Orbitalreihenfolge: Das höchste besetzte Orbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) sind relativ zueinander vertauscht^[2]. Das HOMO von CH_4 hat reinen p-Charakter (a_{2u}); bei SiH_4 ist dieses Orbital das LUMO. Das HOMO von SiH_4 (bei CH_4 das LUMO) ist ein σ -Orbital mit d-Symmetrie (b_{1g}).

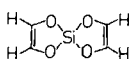
Orbitalsymmetrie			
CH_4	(D_{4h})	HOMO	LUMO
SiH_4	(D_{4h})	LUMO	HOMO

Diese Vertauschung der Orbitalreihenfolge hat eine wichtige Konsequenz für die Stabilisierung planarer Strukturen: π -Acceptor- σ -Donor-Substituenten (z. B. Li, Be und $B^{(2a)}$) können planaren Kohlenstoff stabilisieren, während π -Donor- σ -Acceptor-Substituenten (z. B. F, OR und NR_2) für die Stabilisierung planaren Siliciums geeignet sind.

Die Berechnungen an Methanol CH_3OH und Silanol SiH_3OH bestätigen die aufgrund der Orbitalanalyse vorhergesagten Substituenteneinflüsse (Tabelle 1). Die Energiedifferenz zwischen tetraedrischer und planarer Struktur ist bei Methanol nur wenig geringer als bei Methan. Aber planares Silanol ist gegenüber planarem Silan deutlich energetisch begünstigt. Weitere elektronegative Substituenten werden die planare Siliciumstruktur zusätzlich stabilisieren.

Da die Größe der im folgenden untersuchten Moleküle die Möglichkeiten von ab-initio-Methoden überschritt, wurden die Untersuchungen mit der semiempirischen Methode MNDO^[3b] fortgesetzt. Daß die MNDO-Ergebnisse mit den ab-initio-Werten gut vergleichbar sind, zeigen die Daten der Tabelle 1. Besonders wenn man berücksichtigt, daß die MNDO-Parametrisierung vor allem bei den planaren Strukturen schon Konfigurationswechselwirkungsanteile mit einschließt, die den ab-initio-Berechnungen fehlen, ist die Übereinstimmung beider Methoden befriedigend.

Eine drastische Verringerung der Energiedifferenz planar-tetraedrisch zeigen die optimierten MNDO-Resultate für den Orthokieselsäureester (2) an sowie für das entsprechende Vinylenderivat (3), das wir als Modellverbindung berechneten.



(3a): tetraedrisch (D_{2d})

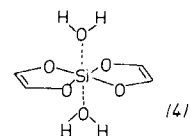
(3b): planar (D_{2h})

Die vier Sauerstoffsubstituenten senken die Energie des planaren (2b) so tief ab, daß es nur noch um 32.9 kcal/mol energiereicher als die Tetraederstruktur ist. Bei (3) beträgt

der entsprechende Wert 30.9 kcal/mol. Single-point-STO-3G*-Berechnungen der beiden Strukturen von (3) (jeweils mit den optimierten MNDO-Geometrien) bestätigen die semiempirischen Resultate ($\Delta E = 38.9$ kcal/mol). Für den Orthokieselsäureester (1) sind nach unseren Berechnungen nichttetraedrische Strukturen auszuschließen. Das planare (1b) ist um 116.3 kcal/mol weniger stabil als die Tetraederform.

Meyer und Nagorsen^[1] nehmen an, daß die planare Struktur von (2b) im Kristall durch zwei zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert ist (pseudooktaedrische Koordination). Dies wird durch unsere MNDO-Berechnungen an planarem (3b), koordiniert mit je einem Molekül Wasser über und unter der Molekülebene [(4)] gestützt. Die Gesamtenergie für die Bildung von (4) aus planarem (3b) durch Koordination mit Wasser beträgt 47.3 kcal/mol; das sind 16.7 kcal/mol mehr als nötig sind, um die Energiedifferenz planar-tetraedrisch bei (3) zu überwinden^[4]. Die O-Atome der Wassermoleküle sind 1.94 Å vom zentralen Si-Atom entfernt, die vier kovalent gebundenen O-Atome dagegen 1.75 Å.

Da es sich bei (2) um eine bekannte, isolierbare Substanz^[1] handelt, erscheint es reizvoll und vielversprechend, die berechnete Struktur röntgenographisch und die geringe Energiedifferenz zwischen planarer und tetraedrischer Struktur experimentell zu bestätigen (z. B. durch Beobachtung der Racemisierung durch Inversion über eine planare Zwischenstufe bei geeignet substituierten Derivaten von (2)).



Summa summarum ist Silicium zur Bildung planarer Strukturen deutlich besser geeignet als Kohlenstoff. Klassische Verbindungen wie z. B. Kieselsäureester weisen nur geringe Unterschiede zwischen den Energien planarer und tetraedrischer Strukturen auf. Die Möglichkeit des Siliciums zu sechsfacher Koordination, sei es im Kristall oder in geeigneten Lösungsmitteln, läßt planare Strukturen mit zusätzlicher Koordination sogar günstiger werden als entsprechende Tetraederstrukturen.

Eingegangen am 26. März 1979 [Z 251 b]

- [1] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91, 587 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, No. 7 (1979). – Wir danken den Autoren für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.
- [2] a) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5419 (1976) und zit. Lit.; b) ausführlichere Untersuchungen nichttetraedrischer Strukturen von AH_4 -Molekülen: M.-B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, E.-U. Würthwein, noch unveröffentlicht.
- [3] a) ab-initio-Methoden: Für die Berechnungen wurden die Gaussian 70- und Gaussian 76-Programmserien benutzt (W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, Programm Nr. 236 des Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind.; J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, M. D. Newton, Programm Nr. 368, *ibid.*). STO-3G (minimaler Basissatz): W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969); STO-3G* (minimaler Basissatz mit Einschluß von d-Orbitalen (für Si)): J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 64, 5142 (1976); 4-31 G (erweiterter Basissatz): R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971); b) MNDO (semiempirische Valenzelektronenmethode): M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899, 4907 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *ibid.* 100, 3607 (1978).
- [4] Der Vergleich ist nicht ganz unproblematisch; auch tetraedrisches (2a) dürfte eine – wenn auch geringe – Stabilisierung durch Komplexbildung mit Wasser erfahren.