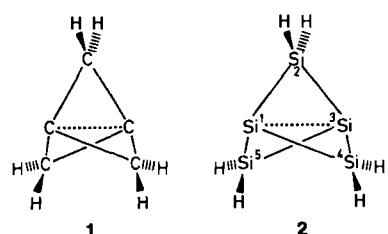


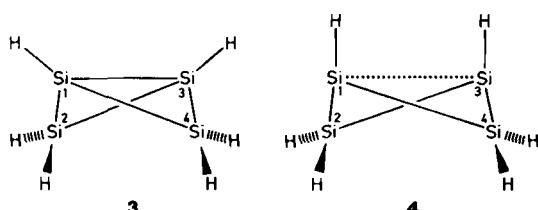
Pentasil[1.1.1]propellan - Voraussagen zu Struktur, Bindung und Spannungsenergie**

Von Paul von Ragué Schleyer* und Rudolf Janoschek*

[1.1.1]Propellan **1** ist aufgrund seiner invertierten Kohlenstoffbindungen, seiner starken Ringspannung, seiner außergewöhnlichen Bindung zwischen den Brückenkopfatomen und nicht zuletzt, weil es synthetisiert werden kann, eine besonders interessante Verbindung^[1-4]. Ob man in **1** von einer zentralen Bindung sprechen kann oder nicht, und wenn ja – in welchem Ausmaß, ist Gegenstand heftiger Kontroversen^[1-4]. Ähnlich sind die Fragen bei Pentasil[1.1.1]propellan (Tricyclo[1.1.1.0]pentasilan) **2**, der zu **1**



analogen Siliciumverbindung. Vergleiche zwischen Verbindungen mit kleinen Siliciumringen und den entsprechenden carbocyclischen Verbindungen sind sehr lehrreich, da sich oft drastische Unterschiede ergeben. Beispielsweise haben wir kürzlich die mögliche Existenz zweier „Bindungsdehnungs isomere“ von Bicyclo[1.1.0]tetrasilan vorausgesagt (3 und 4)^[5,6]. Eine davon (3) hat



eine im wesentlichen klassische Struktur, zu der es bereits ein experimentelles Beispiel gibt^[6b]; dagegen sind Derivate zur stabileren Struktur **4**, die als Singulett-Diradikal bezeichnet werden kann und daher durch eine Mehrkonfigurationen-Wellenfunktion beschrieben werden müssen, noch unbekannt. Wie schon früher erwähnt^[5], sind für **2** ähnlich unterschiedliche Strukturen denkbar. Quantenchemisch ermittelte Eigenschaften dieser Verbindung sollen im folgenden beschrieben werden.

Alle Arten von ab-initio-Rechnungen, sowohl solche mit einer Eindeterminanten-Wellenfunktion und den Basissätzen 3-21G(sp), 3-21G*(spd) und Pseudopotential-21G*(Valenz-spd), als auch Mehrkonfigurationen-Ansätze (MC-SCF) im Rahmen der Pseudopotentialmethode^[7], lieferten bei den Optimierungsprozeduren kein Minimum, das einer „klassischen“ Struktur von **2** entsprochen hätte. Ähnlich

wie in **3** würde man für eine klassische Struktur von **2** nahezu gleich lange Si1Si2- und Si1Si3-Bindungen erwarten. Statt dessen wird bei der Optimierung die zentrale Bindung automatisch aufgeweitet, wenn von 2.3 Å als einheitlicher Bindungslänge ausgegangen wird (Gleichgewichtsabstände in Tabelle 1). Um die Möglichkeit eines zweiten

Tabelle 1. Die Geometrie von **2** aus verschiedenen Rechnungen.

Methode	$d(\text{Si1Si2}) [\text{\AA}]$	$d(\text{Si1Si3}) [\text{\AA}]$	Lit.
SCF-21G*(spd) [a]	2.325	2.686	
CEP-31G* [a]	2.347 [b]	2.729 [b]	[3]
MC-SCF(sp) [a]	2.330	2.735	
3-21G	2.443 [c]	2.885 [c]	
3-21G*	2.331 [d]	2.692 [d]	
6-31G*	2.347	2.719	[10]

[a] Pseudopotentialrechnungen. [b] Zum Vergleich die CEP-31G*-Werte für **4**: 2.362 und 2.915 Å [3b]. [c] Zum Vergleich die 3-21G-Werte für **4**: 2.406 und 2.972 Å. [d] Die 3-21G*-Werte für **4** lauten 2.305 und 2.731 Å [5].

Minimums mit kürzerer Si-Si-Brücke mit Sicherheit ausschließen zu können, wurde eine Reihe von Zwei-Konfigurationen-Rechnungen (MC-SCF-Methode, spd-Basis) durchgeführt. Zu verschiedenen festen Si1Si3-Abständen wurden die restlichen Strukturparameter unter Beibehaltung der D_{3h} -Symmetrie optimiert. Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß kein zweites Energieminimum gefunden wurde. Demnach entspricht die Struktur von **2** der von **4** und nicht der von **1** oder **3**, insbesondere wenn man die Länge der zentralen Bindung betrachtet. Diese Schlussfolgerung wird durch die Analyse der Zwei-Konfigurationen-Wellenfunktion gestützt:

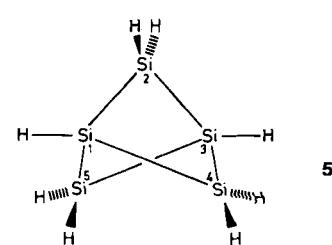
$$\Psi_{MC-2} = 0.97 \psi_b(\sigma^2) - 0.25 \psi_u(\sigma^{*2})$$

Tabelle 2. Die (vergebliche) Suche nach einem zweiten Energieminimum für **2** durch MC-SCF(sp)-Rechnungen.

$d(\text{Si1Si2}) [\text{\AA}]$	$d(\text{Si1Si3}) [\text{\AA}]$	$E_{\text{rel}} [\text{kcal mol}^{-1}]$
2.330	2.735	0.0 [a]
2.309 (opt.)	2.600 (fest)	1.7
2.305 (opt.)	2.500 (fest)	5.4
2.305 (opt.)	2.400 (fest)	11.9

[a] Aus Tabelle 1.

Diese Singulett-Wellenfunktion weist auf einen erheblichen Diradikal-Charakter von **2** hin^[8]. Demnach wäre es irreführend, in **2** die Brückenkopfatome mit einem Valenzstrich zu verbinden. Die mit 3-21G berechnete und mit der Atom-Atom-Überlappung gewichtete Bindungsordnung, basierend auf natürlichen Atomorbitalen^[9], beträgt für die zentrale Si1Si3-Bindung nur 0.176 gegenüber 0.677 für die Si1Si2-Bindung. Diese Werte sind nahezu identisch mit denen für **4** (0.173 bzw. 0.693), unterscheiden sich aber deutlich von denen für **3** (0.600 bzw. 0.765). Die entsprechenden Ergebnisse für Bicyclo[1.1.1]pentasilan **5** sind 0.013 für den Si1Si3-Abstand und 0.762 für die Si1Si2-Bindung.



[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. R. Janoschek

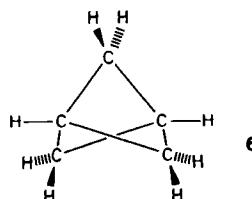
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Professor L. C. Allen und Professor S. Nagase für die Manuskripte ihrer als [3b] und [10] zitierten Arbeiten.

Ebenso wie in 1 liegt in 2 das formal bindende σ -MO der zentralen Bindung (HOMO) energetisch höher (allerdings um nur 0.02 Hartree) als die formal antibindenden, entarteten π^* -MOs. Letztere werden durch die Wechselwirkung mit den drei peripheren Siliciumatomen stabilisiert. Es handelt sich dabei um „ σ -überbrückte π -Wechselwirkungen“, wie sie von Jackson, Allen et al.^[3] beschrieben wurden. Die Bedeutung solcher Wechselwirkungen wurde allerdings bei anderen Untersuchungen der Bindung in 1 angezweifelt^[4].

Bereits beim Vergleich von 3 mit 4^[5] haben wir darauf hingewiesen, daß das unterschiedliche Verhalten der entsprechenden polycyclischen Kohlenstoff- und Silicium-Ringsysteme auf die Unterschiede in den Spannungen zurückgeführt werden kann. Während Systeme mit Silicium-Dreiringen stärker gespannt sind als ihre Kohlenstoff-analoga, gilt für Vierringe das umgekehrte^[5]. Bei der Ringöffnung 3 → 4 werden die Dreiringe zu Vierringen, und die Ringspannung nimmt daher stärker ab als bei den entsprechenden carbocyclischen Systemen. Deshalb bevorzugt Bicyclobutan eine geschlossene Struktur ähnlich der von 3. Dieselbe Situation wiederholt sich in 2 mit seinen Vierringen und einem Si1Si3-Bindungswinkel von etwa 100°. Eine Geometrie mit einem kurzen Si1Si3-Abstand, für die wir *kein* Energieminimum finden konnten, wäre wegen der Existenz von drei Silicium-Dreiringen energiereicher (Tabelle 2).

Trotz des im Singulettzustand vorhandenen Diradikal-Charakters, der sich an den Brückenkopf-Si-Atomen zeigt, und der schwachen Si1Si3-Bindung ist die Spannungsenergie in 2 vergleichsweise niedrig (62.2 kcal mol⁻¹ nach einer Pseudopotential-MC-SCF-21G*-Rechnung)^[10-12], vor allem wenn man sie mit der Spannungsenergie von [1.1.1]Propellan 1 (102 kcal mol⁻¹) vergleicht^[2a,c]. Diesen Unterschied findet man auch zwischen den Ringspannungsenergien von Bicyclo[1.1.1]pentan 6 (67 kcal mol⁻¹)^[2c] und Bicyclo[1.1.1]pentasilan 5 (37 kcal mol⁻¹



mit 3-21G*)^[3b,11]. Während der Abstand der Brückenkopfatome in 6 (1.88 Å) viel größer ist als der in 1 (1.60 Å)^[2,3], unterscheiden sich die entsprechenden Abstände in 2 (ca. 2.73 Å) und 5 (2.92 Å)^[13] nicht so deutlich, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß Si—Si-Bindungen durchweg länger sind.

Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Spannungsenergie, die für 2 vorhergesagt wird, und der beachtlichen experimentellen Erfolge bei den Synthesen von 1 und 3^[6b] sowie von zahlreichen kleinen Silicium-Ringsystemen, sollte die Synthese geeigneter Derivate von 4 eine Herausforderung für die Experimentatoren sein. Im großen und ganzen ähnlich sind die Schlüsse, die Allen et al.^[3b] und Nagase et al.^[10] aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen solcher Systeme gezogen haben.

Eingegangen am 31. Juli 1987 [Z 2385]

[1] a) Umfassende Untersuchung der Bindung in Kohlenwasserstoffen: K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 985; b) andere Bindungsanalysen von 1: W. Stohrer, R. Hoffmann, *ibid.* **94** (1972) 779; M. D. Newton, J. M. Schulman, *ibid.* **94** (1972) 773; N. D.

Epiotis, *ibid.* **106** (1984) 3170; P. Politzer, K. Jayasuriya, *J. Mol. Struct.* **135** (1986) 245; R. P. Messmer, P. A. Schultz, *ibid.* **108** (1984) 7407, zit. Lit. 2-4.

- [2] a) K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* **17** (1985) 379, zit. Lit.; b) *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1227; c) *Angew. Chem.* **98** (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 312.
- [3] a) J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 591; b) D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, unveröffentlicht.
- [4] a) A. B. Pierini, H. F. Reale, J. Medrano, *J. Mol. Struct.* **148** (1986) 109; b) D. Feller, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4133.
- [5] P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **99** (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 364, zit. Lit.
- [6] a) Eine theoretische Untersuchung von 3 (aber nicht 4) beschreiben S. Collins, R. Dutler, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2564; b) die Röntgenbeugungsdaten eines Derivats von 3 findet man bei R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **98** (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 79; c) eine theoretische Untersuchung von 4 (aber nicht 3) beschreiben T. Dabisch, W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 896.
- [7] Die Standard-HF-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 82 durchgeführt: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986. Zitate zu den durchgeföhrten MC-SCF-Rechnungen sind in [5] enthalten.
- [8] Die MC-SCF-Wellenfunktion für 4 zeigt eine ganz ähnliche Zusammensetzung, $\psi_{MC} = 0.95 \psi_b - 0.30 \psi_a$ [5]. $\psi_b(\psi_a)$ ist die Konfiguration, in der das bindende (antibindende) σ -MO der Si1-Si3-Brücke doppelt besetzt ist.
- [9] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 1736; A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *ibid.* **83** (1985) 735. Diese Bindungsordnungen hängen natürlich etwas vom verwendeten Basissatz ab (die 3-21G*-Bindungsordnungen für 2 lauten: Si1Si3=0.245, Si1Si2=0.834) und sollten nur relativ zueinander interpretiert werden; die Absolutwerte dieser Zahlen haben kaum eine Bedeutung.
- [10] S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* **6** (1987) 2456, geben eine Spannungsenergie von 69 kcal mol⁻¹ für 2 an (SCF-6-31G*-Rechnung). Diese Autoren betrachten die negativen Partialladungen an den Brückenkopf-Siliciumatomen als Besonderheit von 2. Allerdings handelt es sich dabei um ein allgemeines Merkmal, das immer dann auftritt, wenn Silicium von mehreren SiH₃- oder SiH₂-Gruppen umgeben ist. Beispielsweise lauten die mit 3-21G berechneten natürlichen Ladungen [9] an den zentralen Si-Atomen wie folgt: -0.106 in 2 (-0.163 mit 3-21G*), aber -0.378 in Si(SiH₃)₄, +0.019 in 5, +0.028 in 3, +0.072 in 4 und +0.019 in HSi(SiH₃)₃. In allen diesen Molekülen haben Siliciumatome in SiH₃-Gruppen Ladungen von +0.34±0.01 und in SiH₂-Gruppen Ladungen von +0.55±0.02.
- [11] In [3b] werden 71.3 und 37.4 kcal mol⁻¹ für 2 bzw. 5 angegeben. Diese Ergebnisse wurden mit einer Pseudopotential-SCF-31G*(spd)-Rechnung erhalten. Unsere Pseudopotential-SCF-21G*-Rechnung ergab für 2 einen Wert von 72.4 kcal mol⁻¹, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von Allen sowie mit dem Wert von Nagase (SCF 69 kcal mol⁻¹) [10]. Darüber hinaus haben wir die Ringspannungsenergie mit einer „Zwei-Konfigurationen(σ^*, σ^{*2})-pro-SiSi-Bindung“-Wellenfunktion berechnet und somit eine Elektronenkorrelations-Korrektur gewonnen. Die Ermiedigung der Gesamtenergie beträgt für eine normale SiSi-Bindung 4.7 kcal mol⁻¹, während die diradikalische zentrale SiSi-Bindung in 2 um 14.9 kcal mol⁻¹ stabilisiert wird. Demnach werden die Ringspannungsenergien in 2 und auch in 4 durch SCF-Rechnungen um mehr als 10 kcal mol⁻¹ überschätzt.
- [12] Allen Berechnungen von Spannungsenergien liegen die üblichen homodesmischen Gleichungen zugrunde [3b, 5, 10].
- [13] Die erstmalige Synthese eines Derivats von 5 wurde kürzlich von S. Masamune et al. beschrieben (*Fifth Int. Symp. Organosilicon Chem.*, St. Louis, MO, USA, Juni 1987).

Ein neuer Mechanismus für Supraleitung in Oxidkeramiken**

Von Michael J. S. Dewar*

Die Entdeckung der neuen Hochtemperatursupraleiter^[1,2] hat größte Aufmerksamkeit erregt, nicht nur wegen möglicher praktischer Anwendungen, sondern auch, weil die Supraleitung in diesen Verbindungen nicht ohne weiteres mit dem konventionellen Bardeen-Cooper-Schrieffer-

[*] Prof. Dr. M. J. S. Dewar

Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research und von der Robert A. Welch Foundation gefördert.