

Ist Tetrasilatetrahedran kinetisch stabil?*

Von Shigeru Nagase* und Mari Nakano

Tetrahedran C_4H_4 ist seit langem aufgrund seiner chemischen Bedeutung, seiner hohen Ringspannung und seines ästhetischen Reizes ein faszinierendes Synthesziel^[1]. Beträchtliches Interesse wird gegenwärtig auch der Synthese und Charakterisierung von Siliciumanaloga polycyclischer Kohlenstoffverbindungen entgegengebracht^[2].

Clabo und Schaefer haben kürzlich berechnet, daß Tetrasilatetrahedran **1** einem lokalen Minimum auf der Si_4H_4 -Energiehyperfläche entspricht^[3], so daß **1** ein interessantes Synthesziel wäre. Für T_d -Symmetrie von **1** im lokalen Minimum sprechen sich auch Sax und Kalcher in einer kürzlich erschienenen Studie aus^[4]. Schoeller et al. haben darauf hingewiesen, daß das Bilden kondensierter Ringsysteme bei Kohlenstoffverbindungen ungünstig, bei Siliciumverbindungen wie **1** jedoch günstig sei^[5]. Gleichwohl beschäftigt sich keine dieser Studien mit der kinetischen Stabilität der Siliciumanaloga.

Wir konnten dagegen zeigen^[6], daß polycyclische Siliciumverbindungen, die nur aus dreigliedrigen Ringen bestehen, stark gespannt sind^[6a,7] und wegen ihrer relativ schwachen Si-Si-Bindungen^[8] als Bindungsdehnungsisomere auftreten^[6b,c,9]. ab-initio-Berechnungen^[10] haben nun ergeben, daß **1** entgegen den allgemeinen Erwartungen^[3-5,11] nahezu ohne Energiebarriere isomerisiert.

Abbildung 1 zeigt die auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau mit dem Basissatz 6-31G(d)^[10] berechneten Strukturen von **1** und von einem Übergangszustand **2** mit C_{2v} -Symmetrie^[12] (charakterisiert durch eine einzige imaginäre

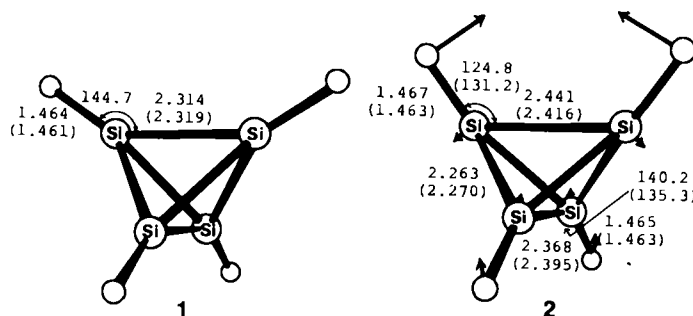


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der HF/6-31G(d)- (in Klammern HF/6-31G(2d,p)-)optimierten Strukturen von **1** (T_d) und **2** (C_{2v}). Die Pfeile in **2** zeigen den Auslenkungsvektor der Reaktionskoordinate (der Normalkoordinate mit imaginären Frequenzen) im Übergangszustand.

Frequenz von $325i \text{ cm}^{-1}$ (a_1) für die Isomerisierung. Anders als bei den Kohlenstoffanaloga^[13] sind **1** und **2** sehr ähnlich. Entsprechend diesem frühen Übergangszustand beträgt die Energiebarriere der Isomerisierung von **1** nur $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 1).

Die Berücksichtigung eines Satzes von d-Typ-Polarisationsfunktionen für Silicium sowie eines Satzes von p-Typ-Polarisationsfunktionen für Wasserstoff (6-31G(2d,p)-Basis) nähert **2** noch stärker **1** an und senkt die Barriere auf

$0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Höhe der Barriere wurde auf dem HF-Niveau durch die Berücksichtigung eines Satzes von f-Typ-Polarisationsfunktionen für Silicium nicht verändert (siehe HF/6-31G(2df,p) in Tabelle 1). Eine Nullpunktkorrektur mit den harmonischen Schwingungsfrequenzen der HF/6-31G(d)-Rechnung ergibt für die Höhe der klassischen Barriere $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Dies deutet darauf hin, daß **1** bezüglich der Isomerisierung sehr instabil ist, obwohl seine niedrigste Schwin-

Tabelle 1. Relative Energien [kcal mol⁻¹] von **1-4** auf verschiedenen Niveaus berechnet.

Methode	1 (T_d) [a]	2 (C_{2v})	3 (D_{2d})	4 (D_{2h})
HF/6-31G(d)	0.0	1.6	-11.3	-4.2
HF/6-31G(2d,p)	0.0	0.4		
HF/6-31G(2df,p) [b]	0.0	0.4		
MP2/6-31G(d) [c]	0.0	-2.3	-39.4	-5.7
MP3/6-31G(d) [c]	0.0	-1.5	-33.5	-7.4
CI/6-31G(d) [c]	0.0	-0.4	-23.6	-4.8
CI/6-31G(d) [c, d]	0.0	-1.3	-33.4	-7.9

[a] Die Gesamtenergien von **1** in Hartree sind -1157.82123 (HF/6-31G(d)), -1157.84191 (HF/6-31G(2d,p)), -1157.85291 (HF/6-31G(2df,p)), -1158.14814 (MP2), -1158.18784 (MP3), -1158.13951 (CI), -1158.20174 (CI) [d]. [b] Unter Verwendung von HF/6-31G(2d,p)-optimierten Strukturen. [c] Unter Verwendung von HF/6-31G(d)-optimierten Strukturen. [d] Werte nach „size-consistency“-Korrektur im Rahmen der „unlinked-cluster“-Näherung (siehe [15b]).

gungsfrequenz relativ hoch ist (277 cm^{-1} (e) auf dem HF/6-31G(d)-Niveau). Um die auf dem HF-Niveau erhaltenen Ergebnisse abzusichern, wurde das Problem der HF-Instabilität für **1** und **2** nach einem von Seeger und Pople vorgeschlagenen Verfahren geprüft^[14]. Alle positiven Eigenwerte der Instabilitätsmatrizen, berechnet auf dem HF/6-31G(d)-Niveau, lassen darauf schließen, daß sowohl **1** als auch **2** in der HF-Eindeterminantennäherung gut beschrieben werden können. Der Einfluß der Elektronenkorrelation wurde daher durch Möller-Plesset(MP)-Störungstheorie bis zur dritten Ordnung sowie durch Konfigurationswechselwirkung(CI)-Rechnungen mit allen Einfach- und Doppelanregungen ausgehend von der HF-Determinante in der „frozen-core“-Näherung untersucht^[15]. Wie in Tabelle 1 zusammengefaßt, ergibt die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf allen Niveaus der Theorie für **2** eine geringere Energie als für **1**^[16]. Dies läßt darauf schließen, daß **1** höchstwahrscheinlich keinem Energieminimum entspricht und somit nicht synthetisiert werden kann.

Entlang eines symmetrieerlaubten Weges lagert sich **1** über **2** in die gewinkelte, D_{2d} -symmetrische Struktur **3** um, in der alle Wasserstoffatome axial angeordnet sind^[17]. Wie man in Abbildung 2 sieht, kann man die Struktur **3** als ein

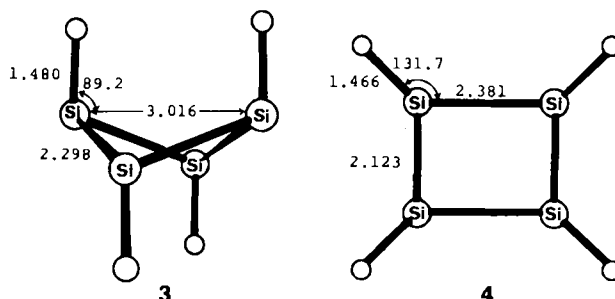


Abb. 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der HF/6-31G(d)-optimierten Strukturen von **3** (D_{2d}) und **4** (D_{2h}).

[*] Prof. Dr. S. Nagase, M. Nakano
Department of Chemistry, Faculty of Education
Yokohama National University, Yokohama 240 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur Japans gefördert. Die Berechnungen wurden am Computerzentrum des Institute of Molecular Science und im Computerraum der Faculty of Education der Yokohama National University ausgeführt.

„Zweibindungsdehnungsisomer“ ansehen, das ca. 33 kcal mol⁻¹ stabiler ist als **1** (Tabelle 1)^[18]. Die symmetrierverbotene Umlagerung von **1** in Tetrasilacyclobutadien **4** ist mit ca. 8 kcal mol⁻¹ exotherm. Allerdings weist **4** zwei imaginäre Frequenzen auf und entspricht in der planaren *D*_{2h}-Form keinem Minimum^[3,4].

Wir fanden, daß **4** zu einer nichtplanaren, *C*_s-symmetrischen Struktur mit einem axialen und drei äquatorialen Wasserstoffatomen führt (24.8 kcal mol⁻¹ stabiler als **1** auf dem CI/6-31G(d)-Niveau nach „size-consistency“-Korrektur^[15b]), wie es vor kurzem auch Schaefer et al. berechnet haben^[19].

Tetraedrisches Si₄H₄ entspricht also anders als tetraedrisches C₄H₄ wahrscheinlich keinem Minimum auf der Energiehyperfläche. Dennoch sollte es eine interessante Herausforderung sein, Substituenten zu finden, die das Tetrasilatetrahedrangest stabilisieren könnten.

Eingegangen am 23. März,
veränderte Fassung am 13. Mai 1988 [Z 2674]

- [1] Übersichten: a) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; b) N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, A. V. Abramkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 47 (1978) 163; c) G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
- [2] Zur Synthese und Charakterisierung bicyclischer Siliciumverbindungen siehe S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 173; H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1316; H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* 1988, 629.
- [3] D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4344.
- [4] A. F. Sax, J. Kalcher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 809.
- [5] W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* 26 (1988) 4383; T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896.
- [6] a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 60; b) S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* 6 (1987) 2456; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 54.
- [7] Die Spannungsenergie von **1** ist 141 kcal mol⁻¹ [6a]. Im Gegensatz dazu sind die Spannungsenergien von Siliciumverbindungen mit viergliedrigen Ringen wesentlich kleiner: Octasilacuban zum Beispiel (Spannungsenergie 94 kcal mol⁻¹) ist 65 kcal mol⁻¹ weniger gespannt als Cuban und damit ein interessantes Synthesziel [6a].
- [8] Si-Si-Bindungen sind ca. 14 kcal mol⁻¹ schwächer als C-C-Bindungen: R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 246.
- [9] Siehe auch P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364; P. von R. Schleyer, R. Janoschek, *ibid.* 99 (1987) 1312; bzw. 26 (1987) 1267; [5].
- [10] Das verwendete Programm GAUSSIAN 82 wurde entwickelt von J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, K. Raghavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA. Für den Basissatz siehe M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654; M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *ibid.* 80 (1984) 3265.
- [11] Siehe z. B. Seite 90 in [1a].
- [12] Wir lokalisierten auch einen stationären Punkt für eine Struktur mit *D*_{2d}-Symmetrie, die einem gleichzeitigen Bruch zweier Si-Si-Bindungen entspricht. Die Energie dieses stationären Punkts (mit zwei Si-Si-Bindungen gedehnt auf 2.612 Å) war nur 3.7 kcal mol⁻¹ höher als die von **2** auf dem HF/6-31G(d)-Niveau; er hatte jedoch zwei imaginäre Frequenzen, von denen eine auf die Verzerrung zu **2** zurückgeführt wurde.
- [13] H. Kollmar, F. Carrion, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5292, zit. Lit.
- [14] a) R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3045; b) zur gegenwärtigen Diskussion des Problems der HF-Instabilität siehe J. Paldus, J. Cizek, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 1803, zit. Lit.
- [15] a) Zur MP-Störungstheorie siehe J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 10 (1976) 1; b) zu CI siehe J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *ibid.* 11 (1977) 149.
- [16] Um den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die Strukturoptimierung zu prüfen, wurde die Struktur von **1** auf dem MP2-Niveau mit dem 6-31G(d)-Basissatz reoptimiert. Die resultierende MP2-reoptimierte Struktur (*d*(Si-Si)=2.316, *d*(Si-H)=1.478 Å) unterschied sich nur geringfügig von der HF-optimierten Struktur (*d*(Si-Si)=2.314, *d*(Si-H)=1.464 Å).

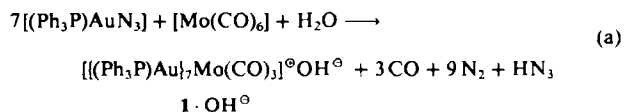
Die MP2-Energie von **1** (-1158.14842 Hartree) war 2.1 kcal mol⁻¹ höher als die MP2-Energie von **2**, sogar wenn man diese für die HF/6-31G(d)-optimierte Struktur von **2** berechnete.

- [17] Aus einer äquatorialen Anordnung der Wasserstoffatome resultiert eine weniger stabile *D*₂-symmetrische Struktur, die zu **4** (Abb. 2) symmetriekorreliert ist. Ordnet man dagegen zwei Wasserstoffatome äquatorial und zwei Wasserstoffatome axial an, ergibt sich *C*_{2v}-Symmetrie für den Übergangszustand. Dieser wiederum führt zu einer *C*_s-symmetrischen Struktur wie im Text beschrieben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Umlagerungen von **3** in die *D*₂- und *C*_{2v}-symmetrischen Strukturen symmetrieverboten sind.
- [18] Die Stabilitätsanalysen von **3** und **4** zeigen, daß die HF-Lösungen (bezüglich Singulett-Zustand stabil und Nichtsingulett-Zustand instabil [14b]) instabil sind in bezug auf die Spindichtewellen (SDW)-Lösungen. Dies läßt darauf schließen, daß die viergliedrigen Ringe von **3** und **4** einen gewissen Tetradikal-Charakter haben (antiferromagnetische Elektronenspin-Lokalisierung an jedem Si), so daß eine genauere Berücksichtigung der Elektronenkorrelation für die Bestimmung ihrer relativen Energien essentiell sein mag. Zum Hexaradikal-Charakter und zur Faltung des sechsgliedrigen Ringes in Hexasilabenzol siehe S. Nagase, H. Teramae, T. Kudo, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4513.
- [19] B. F. Yates, D. A. Clabo, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 421.

Photolytischer Clusteraufbau: Synthese und Struktur von [(Ph₃P)Au]₇Mo(CO)₃OH**

Von Georg Beuter und Joachim Strähle*

Bei unseren Arbeiten über die kontrollierte Zersetzung von Azidokomplexen^[1,2] haben wir uns auch mit dem photochemischen Abbau von [(Ph₃P)AuN₃] befaßt. Während die meisten Azidokomplexe unter Spaltung der N_α-N_β-Bindung z. B. Nitrido-, Nitren- oder Phosphoraniminkomplexe bilden, wird bei Bestrahlung von [(Ph₃P)AuN₃] die Azidgruppe unter Bildung von (Ph₃P)Au-Radikalen, die sich anschließend zu Goldclustern vereinigen, reaktiv eliminiert. Bei Anwesenheit von Carbonylübergangsmetallkomplexen entstehen heteronucleare Metallcluster. Als erstes Ergebnis dieser Untersuchungen berichten wir hier über den neuen Cluster [(Ph₃P)Au]₇Mo(CO)₃OH⁺ **1**. Dieser kann auch als Halbsandwichkomplex von Molybdän(0), bei dem der C₆H₆-Ligand durch ein bisher unbekanntes [(Ph₃P)Au]⁺-Ikosaederfragment ersetzt ist, aufgefaßt werden. Die vielen bereits bekannten Goldcluster^[3] wurden meist durch Reduktion von Phosphangold(I)-halogeniden [(R₃P)AuX] erhalten.



Zur Synthese von **1** [Gl. (a)] bestrahlt man eine Mischung aus [(Ph₃P)AuN₃] und [Mo(CO)₆] im Überschuß in Tetrahydrofuran (THF) ca. 12 h, entfernt das Lösungsmittel, nimmt in CH₂Cl₂ auf und trennt die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch^[4]. **1** kristallisiert als [(Ph₃PAu)₇Mo(CO)₃OH⁺] in Form luftstabiler roter Plättchen. Das Gegenion OH⁻ wurde strukturanalytisch identifiziert^[5]. Es ist auf Hydrolyse zurückzuführen. Wird [Mo(CO)₆] nicht im Überschuß eingesetzt, so entstehen überwiegend noch nicht näher charakterisierte homonucleare Goldcluster. Das IR-Spektrum von **1** zeigt entspre-

* Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. G. Beuter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.