

Grundlagen der Silicium-Chemie: Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen**

Von Hans Bock *

Professor Wolfgang Hilger zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Element Silicium und seine Verbindungen ermöglichen die Herstellung neuer Materialien, welche vom Computer bis zur Raumfahrt die Technologie unseres 20. Jahrhunderts mitprägen, und die hierdurch stimulierte rasche Entwicklung der Silicium-Chemie ist ihrerseits Teil der vielzitierten „Renaissance“ der Anorganischen Chemie. – Hier sollen an ausgewählten Beispielen überwiegend siliciumorganischer Verbindungen Messung, Zuordnung und Nutzen geeigneter spektroskopischer „Fingerabdrücke“ für den präparativ arbeitenden Chemiker vereinfacht diskutiert werden. Hauptanliegen ist dabei ein Vergleich äquivalenter Zustände „chemisch verwandter“ Moleküle anhand von Störungsargumenten und gestützt auf quantenchemische Modelle. Hervorgehoben werden Zusammenhänge zwischen Struktur und Energie, mit denen sich Verknüpfung und räumliche Anordnung der „Silicium-Bausteine“, die energieabhängige Elektronenverteilung über die effektiven Kernpotentiale der Molekülgerüste und insbesondere die teils beträchtlichen Effekte von „Silicium-Substituenten“ sowie die hierdurch bewirkten Änderungen von Moleküleigenschaften verstehen und voraussagen lassen. In die Zukunft weisende Erweiterungen und Anwendungen betreffen Polysilan-Bandstrukturen, Rydberg-Zustände von Chromophoren mit Silicium-Zentren, Redoxreaktionen und Ionenpaar-Bildung siliciumsubstituierter π -Systeme sowie moleküldynamische Phänomene in Lösung oder bei thermischer Fragmentierung in der Gasphase. Ziel ist es, sinnvolle Erfahrungsregeln für die Interpretation von Meßdaten und zur Vorausplanung von Experimenten zu gewinnen.

*Miß alles, und das nicht Meßbare mache meßbar
Galileo Galilei*

*Man muß Hypothesen und Theorien haben,
um seine Kenntnisse zu organisieren,
sonst bleibt alles bloßer Schutt
Georg Christoph Lichtenberg*

*Zu einer vernünftigen Frage
gelangt man nur mit Hilfe einer vernünftigen Theorie
Max Planck*

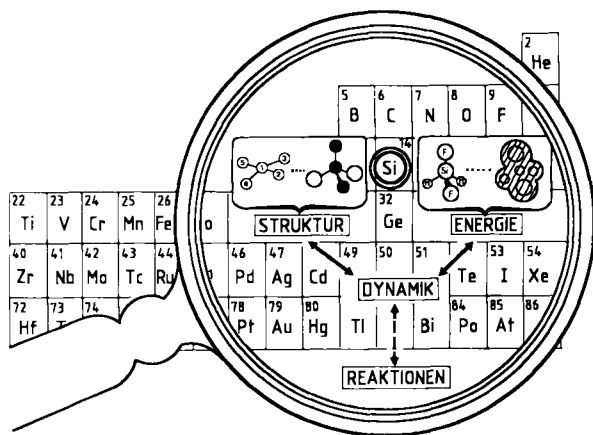
1. Was nutzt dem präparativ arbeitenden Silicium-Chemiker ein Betrachten von Molekül-„Fingerabdrücken“?

Zu einer Zeit, in der in jeder der 525 600 Minuten eines 365-Tage-Jahres mindestens eine chemierelevante Veröffentlichung erscheint, ist die von unseren wissenschaftlichen Vätern in den Eingangszitaten^[a] skizzierte Planung und Auswertung von Experimenten eine Notwendigkeit. Hinzu kommt, daß die eigentlichen Bausteine des Chemikers nicht mehr seine über 10^7 Moleküle, sondern zunehmend deren zahllose, durch verschiedenartigen Energietransfer zugängliche Molekül- und Molekülionen-Zustände^[2] (vgl.

Abb. 1 a) sind. Sie werden in spektroskopischen Banden- oder Signal-Mustern^[1, 3, 7] sichtbar, mit denen sich Substanzen nachweisen und charakterisieren lassen. Außer analytischen Kennzahlen enthalten solche Sequenzen geeigneter Meßdaten in der Regel wertvolle, aber oft ungenutzte Informationen über die energetischen Zustände der betreffenden Verbindung und deren jeweilige Symmetrie sowie über die energieabhängige Elektronenverteilung in den effektiven Kernpotentialen. Nehmen wir daher versuchsweise eine „Molekülzustands-Lupe“, wie sie in Schema 1 gezeigt wird, und verfolgen wir an ausgewählten Verbindungen des Nichtmetall-Elementes Silicium Beziehungen zwischen Struktur und Energie! Einbezogen werden sollen äquivalente Zustände „chemisch verwandter“ Moleküle^[2], insbesondere der Nachbarn im Periodensystem, um durch Korrelationen geeigneter Meß- und/oder Modell-Daten nützliche Zusammenhänge zu erkennen. Diese erlauben als „rote Fäden“ beispielsweise die Vielzahl der Substanzen und deren Eigenschaften in „Grundsysteme“ und ihre „Störungen durch Substituenten“ zu unterteilen^[2, 4, 7]. Hierdurch können die

[*] Prof. Dr. H. Bock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 20. Essay über Moleküleigenschaften und Modelle; verkürzte Fassung des einleitenden Vortrages zur US-japanischen Tagung über „Advances in Silicon-Based Polymer Science“, Makaha, Hawaii, 21. Nov. 1987. – 19. Essay: [1]; vgl. bezüglich Silicium-Verbindungen auch weitere Essays [2–6] sowie Übersicht [7].



Schema 1...„Molekülzustands-Lupe“ für Silicium-Chemiker.

umfangreichen Literaturangaben über iso(valenz)elektronische oder strukturanaloge Verbindungen besser genutzt und die mit überall zugänglichen quantenchemischen Computerprogrammen vorausberechenbaren Moleküleigenschaften^[2, 5, 7] in den eigenen Untersuchungen tagaus, tagein vorteilbringend verwendet werden. Vor einem solchen „statischen“ Hintergrund von Struktur-Energie-Beziehungen werden auch „dynamische“ Phänomene deutlicher erkennbar, ohne die sich die weithin unbekannten „mikroskopischen“ Abläufe chemischer Reaktionen insbesondere mittelgroßer Moleküle^[6] nicht beschreiben lassen.

Allgemein lassen sich Moleküle von dem Gesichtspunkt aus betrachten^[2], daß sie als ihre eigenen „dedizierten“ Rechner in Form von Meßdaten vollständige, d. h. selbstkonsistente und vollständig korrelierte Lösungen der Schrödinger-Gleichung ausdrücken. Die aus der stürmischen Entwicklung der numerischen Quantenmechanik^[7a] und der Vektor-Rechner folgende Frage „Messen oder Rechnen?“ wird am besten mit dem Hinweis darauf beantwortet, wie erfolgreich und stimulierend sich die Kombination beider erweist. So haben sich für präparativ orientierte Molekülzustands-Untersuchungen aus den zahlreichen, heutzutage verfügbaren Meßmethoden des Physik-Arsenals insbeson-

dere die Photoelektronen(PE)^[9]- und die Elektronen-spinresonanz(ESR/ENDOR)^[10]-Spektroskopie als informativ erwiesen (Abb. 1a): „Vertikale“, d. h. mit einer Zeitauflösung von $\approx 10^{-15}$ Sekunden registrierte Ionisierungsenergie-Muster lassen sich via Koopmans' Theorem, $IE_n = -\epsilon_j^{SCF}$, mit den für das Neutalmolekül M berechneten SCF-Eigenwerten näherungsweise korrelieren^[2]; PE-Spektrometer sind daher gewissermaßen als „Eigenwert-Meter“ anzusehen. ESR/ENDOR-Signalmuster werden mit einer geringeren Zeitauflösung von etwa 10^{-7} Sekunden, d. h. lange nach Einsetzen der Moleküldynamik bei $\approx 10^{-13}$ Sekunden, „adiabatisch“ aufgezeichnet; die Meßapparaturen können, da sich z. B. die detektierten π -Spinpopulationen ρ_π^* der $M^{\bullet\ominus}$ - und $M^{\bullet\oplus}$ -Radikalionenzentren μ mit den Orbital-Koeffizienten $\psi_\pi^2 \Leftrightarrow \sum_\mu c_{\mu\pi}^2$ korrelieren lassen^[2], als

„ π -Eigenfunktionsquadrat-Meter“ betrachtet werden. Beide Meßmethoden ergänzen sich wegen ihrer unterschiedlichen Zeitauflösung und erlauben – gekoppelt mit quantenchemischen Rechnungen – beispielsweise, Strukturänderungen bei Einelektronen-Oxidationen $M \rightarrow M^{\bullet\oplus} + e^\ominus$ zu ermitteln.

Die Frankfurter Arbeitsgruppe hat^[11–61] – ausgehend von quantenchemischen Vorausberechnungen und unter umfangreichen präparativen Bemühungen – mit diesen Meßmethoden (Abb. 1a) zahlreiche Untersuchungen an Verbindungen vor allem der Nichtmetallelemente B, C, N, P, S und Si durchgeführt. Die zeitliche Abfolge ist Schema 2 zu entnehmen.

Die Meßdaten zur Störung $\Delta\pi$ von π -Systemen^[4], die PES-Ionisierungsenergien verschiedenartiger Silicium-Verbindungen^[11] und die hieraus folgende Oxidierbarkeit mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ zu Radikalkationen^[3], die thermische Erzeugung ΔT ungesättigter und reaktiver Silicium-Verbindungen^[11], die Entwicklung der ^{29}Si -ENDOR-Spektroskopie^[4] und ihre Anwendung zum Nachweis von Ionenpaaren in Lösung^[4] sowie Experimente und Hyperflächen-Berechnungen^[51] zur intramolekularen H_2 -Abspaltung aus 1-Silahexa-2,5-dien dienen als Ausgangspunkte für diesen Bericht (vgl. Fußnote zur Überschrift des Beitrags). Einleitend sollen an je einer PE-spektroskopisch verfolgten Gasphasen-Pyrolyse und einer ESR-spektroskopisch analysierten Redoxreaktion

Hans Bock promovierte 1958 an der Ludwig-Maximilians-Universität München über Reaktionen des Raketentreibstoffes Hydrazin und habilitierte sich 1964 mit einer Arbeit über Farbe und Konstitution bei Azo-Verbindungen. In drei anschließenden Gastdozenten-Jahren an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich entstand unter Federführung seines väterlichen Freundes Edgar Heilbronner das dreibändige „HMO-Modell und seine Anwendung“ – später ins Englische, Japanische und Chinesische übersetzt. 1968 erhielt er den Chemie-Preis der Akademie der Wissenschaften in Göttingen und einen Ruf an die Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt. Präparative Nichtmetall-Chemie, physikalische Messungen und quantenchemische Rechnungen blieben auch weiterhin das Markenzeichen seiner Arbeitsgruppe. Kurzlebige, teils interstellare Moleküle werden unter unimolekularen Bedingungen erzeugt und PE-spektroskopisch nachgewiesen, Radikationen und ihre Ionenpaare in aprotischen Lösungen durch ESR/ENDOR-Signalmuster charakterisiert und die zugehörigen Molekülzustände einschließlich Strukturänderungen anhand von Energiehyperflächen-Berechnungen diskutiert. Die herausragenden Leistungen des engagierten Hochschullehrers brachten ihm zahlreiche Auszeichnungen, darunter den Frederic Stanley Kipping Award der American Chemical Society und den Wilhelm-Klemm-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Seit 1977 ist er Auswärtiges Wissenschaftliches Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft, seit 1981 Adjunct Professor der University of Michigan, Ann Arbor, und seit 1984 Mitglied der Akademie der Wissenschaften und der Literatur zu Mainz.



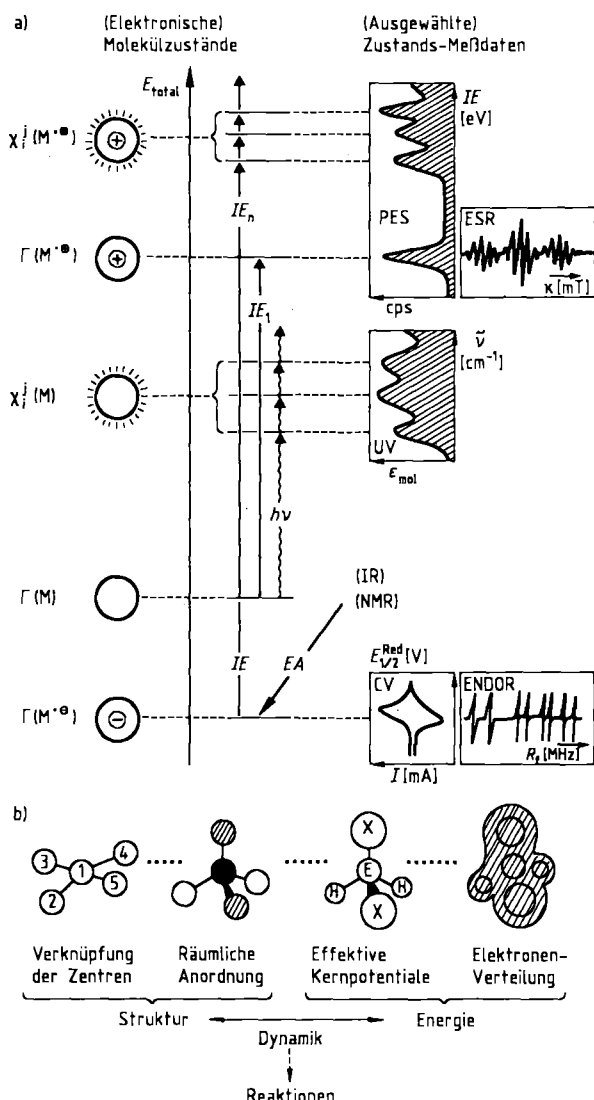
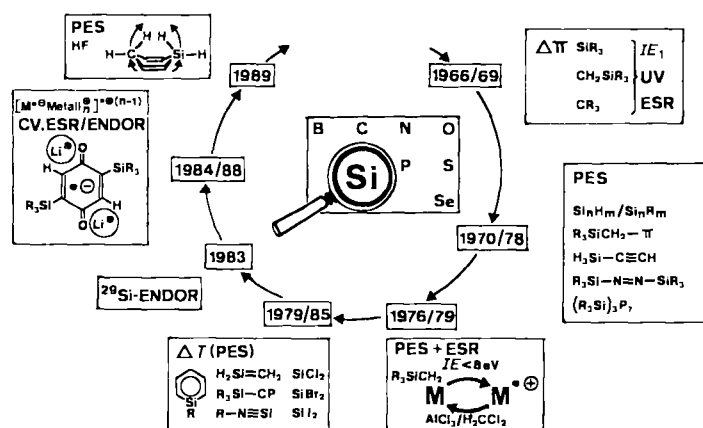


Abb. 1. Molekülzustände: a) Schematische Energieskala elektronischer Grundzustände (Γ -) und angeregter Zustände (χ_i) eines Neutramoleküls M sowie seines durch Ionisation oder Oxidation erzeugten Radikalkations $M^{\bullet+}$ oder des bei Elektroneneinlagerung entstehenden Radikal-anions $M^{\bullet-}$. Als repräsentative Meßmethoden sind die für zahlreiche der nachfolgend diskutierten Silicium-Verbindungen verwendeten UV-, PE-, ESR- und ENDOR-Spektroskopievarianten sowie die Cyclovoltammetrie CV ausgewählt worden. b) Vereinfachtes Schema zum Vergleich von Molekülzuständen chemisch verwandter Verbindungen durch jeweiliges Betonen der Verknüpfung zwischen den Zentren, ihrer räumlichen Anordnung, ihrer effektiven Kernpotentiale oder der resultierenden Elektronenverteilung. Durch Energieänderungen bedingte Strukturveränderungen sind mit Moleküldynamik gekoppelt, welche für die noch weithin unbekannten Reaktionsabläufe mittelgroßer Moleküle von zentraler Bedeutung ist.

in Lösung die Versuchsdurchführung, die Auswertung der Molekülzustands-Informationen und die Vorteile dieses kombinierten präparativen und messenden sowie durch quantenchemische Rechnungen gestützten Vorgehens näher erläutert werden.

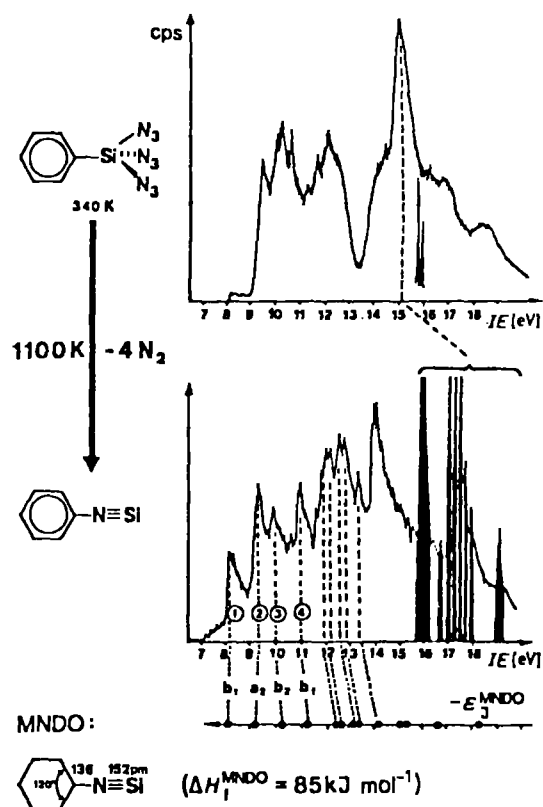
Erzeugung von Phenylsilaisocyanid in der Gasphase: Es war bekannt^[11], daß bei H_3SiN_3 -Photolyse in einer 4K-Argonmatrix $H-N\equiv Si$ entsteht. Ausgehend von diesem Befund werden Gesamtenergie, Struktur und Ionisationsmuster des stabileren Phenyl-Derivates $H_5C_6-N\equiv Si$ berechnet (Schema 3). Im Labor liefert Umazidierung das als Ausgangsverbindung gewählte Triazido(phenyl)silan, dessen kontrollierte Explosion in einer Kurzwegpyrolyse-Apparatur unter angenähert unimolekularen Bedingungen



Schema 2. Anschauliche Zusammenstellung der Silicium-Untersuchungen der Frankfurter Arbeitsgruppe.

($p \approx 10^{-3}$ Pa, $c \approx 10^{-3}$ mmol) gefahrlos durchgeführt werden kann^[12]. Die mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik anhand der Bandenintensitäten optimierten Reaktionsbedingungen erfordern 1100 K, d.h. Rotglut, zur vollständigen Abspaltung von $4 N_2$ (Schema 3: geschwärzte Ionisationsnadeln).

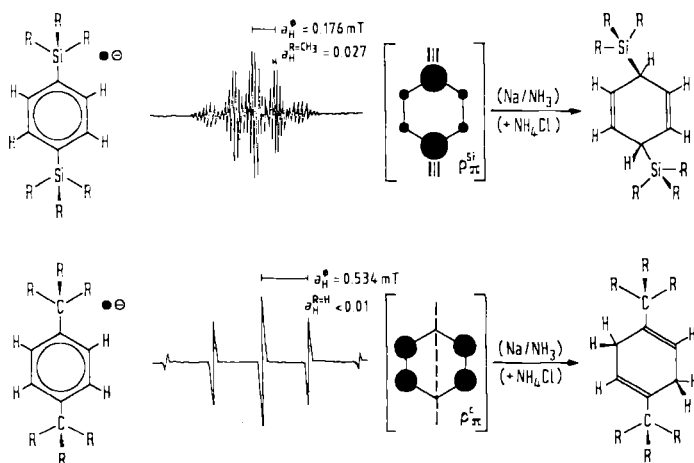
Der Nachweis der ersten Organosilicium-Verbindung mit dreifach gebundenem Silicium der Koordinationszahl 1 gelang durch Koopmans-Korrelation der insgesamt neun aufgelösten niederenergetischen Ionisationsbanden (Schema 3) mit berechneten MNDO-Eigenwerten. Daß das etwa 400 kJ mol^{-1} weniger stabil vorausgesagte Valenzisomer



Schema 3. Erzeugung von Phenylsilaisocyanid durch kontrollierte „Explosion“ von Triazido(phenyl)silan und PE-spektroskopischer Nachweis. Triazido(phenyl)silan wird aus Trichlor(phenyl)silan durch Umazidierung mit Trimethylsilylazid in Gegenwart von $AlCl_3$ gewonnen.

$\text{H}_5\text{C}_6\text{-Si}\equiv\text{N}$ entsteht, läßt sich u. a. durch einen Vergleich der Radikalkationenzustände mit denen der iso(valenz)elektronischen Kohlenstoff-Spezies $\text{H}_5\text{C}_6\text{-N}\equiv\text{C}$ ausschließen. Unterdessen sind die PE-spektroskopischen Resultate weiterhin durch eine Matrixisolation von $\text{H}_5\text{C}_6\text{-N}\equiv\text{Si}$ bestätigt worden^[17 c, 11].

Birch-Reduktion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol: Das ESR-Spektrum des Radikalanions, das in einer unter Vakuum ($p \approx 10^{-1}$ Pa) abgeschmolzenen Glasapparatur mit Kalium in Dimethoxyethan erzeugt wird^[13 a] (Schema 4), zeigt ein Quintett der vier Phenylprotonen mit jeweils 0.176 mT Abstand zwischen den Signalen, die durch die 18 äquivalenten Methylprotonen ($\text{R} = \text{CH}_3$) weiter aufgespalten sind (Intensitätsverhältnis Außenlinie:Innenlinie = 1:48 620). Das *p*-Xylol-Radikalanion ($\text{R} = \text{H}$) läßt zwar ein mit $a_{\text{H}} = 0.534$ mT stärker aufgespaltenes Quintett, jedoch keinerlei zusätzliche Kopplung mit den sechs Methylprotonen erkennen: Durch die Substitutionszentren muß daher eine Knotenfläche verlaufen, in der die Spindichte ρ_{π} angenähert Null beträgt und infolgedessen auch die Ladungsdichte gering ist. Im Gegensatz hierzu sind im R_3Si -substituierten Radikalanion – wie die kleinere Ringprotonen-Kopplung a_{H} belegt – die π -Spindichten an den Ringzentren 2, 3, 5 und 6 gering, jedoch – nach den hier sichtbaren Methylprotonen-Kopplungen – insbesondere an den Ringzentren 1 und 4 beträchtlich (Schema 4: Diagramme ρ_{π}^{Si} und ρ_{π}^{C}).



Schema 4. Spinverteilung in den iso(valenz)elektronischen Radikalanionen 1,4-Disilyl- und 1,4-Dialkyl-substituierter Benzole und ihre „Birch-Reduktion“-Protonierungsprodukte. $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; \emptyset gilt für die Phenylprotonen.

Die Interpretation der verschiedenartigen ESR-Signalmuster läßt erwarten, daß bei Birch-Reduktionen mit Na/NH_3 zu den Dianionen mit anschließender Zugabe von NH_4Cl die unterschiedlichen Zentren jeweils höchster Ladungsdichte protoniert werden. Dies ist der Fall^[13 b] (Schema 4, $\text{R} = \text{CH}_3$): Es sind ausschließlich 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclohexa-2,5-dien und 1,4-Di-*tert*-butylcyclohexa-1,4-dien zu isolieren.

Beide Beispiele, die aus umfangreichen Literaturbefunden ausgewählt wurden, beantworten die Frage der Kapitel-Überschrift „Was nutzt dem präparativ arbeitenden Silicium-Chemiker ein Betrachten von Molekül-Fingerabdrücken?“ mit einem „mehr als er annimmt“. Die Bedingungen zur Erzeugung von $\text{H}_5\text{C}_6\text{-N}\equiv\text{Si}$ durch Gasphasen-Pyrolyse

von Triazido(phenyl)silan hätten ohne PE-spektroskopische Echtzeit-Analytik nicht optimiert und das reaktive Produkt ohne Vergleich experimenteller und berechneter Ionisations-Bandenmuster im Gasstrom nicht nachgewiesen werden können^[12]. Die Birch-Reduktionen der R_3Si - und R_3C -substituierten *p*-Benzolderivate in Lösung wären ohne den ESR-spektroskopischen Hinweis auf die verschiedenartige Spin- (und Ladungs)-Verteilung in ihren Radikalanionen vermutlich nicht durchgeführt worden^[13]. Beide Beispiele ermutigen somit dazu, mit der „Molekülzustands-Lupe“ (Schema 1) weitere Silicium-Verbindungen^[1, 13] zu betrachten.

2. Molekülzustands-Vergleiche Silicium enthaltender Verbindungen

2.1. Experimentelle und quantenchemische Ausgangspunkte

Die Eigenschaften eines Moleküls hängen von seiner Energie ab und ändern sich insbesondere bei Aufnahme oder Abgabe von Elektronen^[2]. Der jeweilige Zustand eines Moleküls oder Molekülions ist durch die Energiedifferenz zum vorangegangenen oder zum folgenden Zustand, und durch die jeweilige Elektronenverteilung, d. h. durch seine Struktur und durch seine Dynamik charakterisiert (Abb. 1). Informationen über Energiedifferenzen zwischen Molekülzuständen sowie über Strukturen und Eigenschaften von Molekülzuständen, z. B. von Silicium-Verbindungen^[1–7], sind mit einer Vielzahl physikalischer Meßmethoden^[1, 3, 7, 9, 10] oder durch möglichst genaue quantenchemische Berechnungen^[5, 7 a] zugänglich.

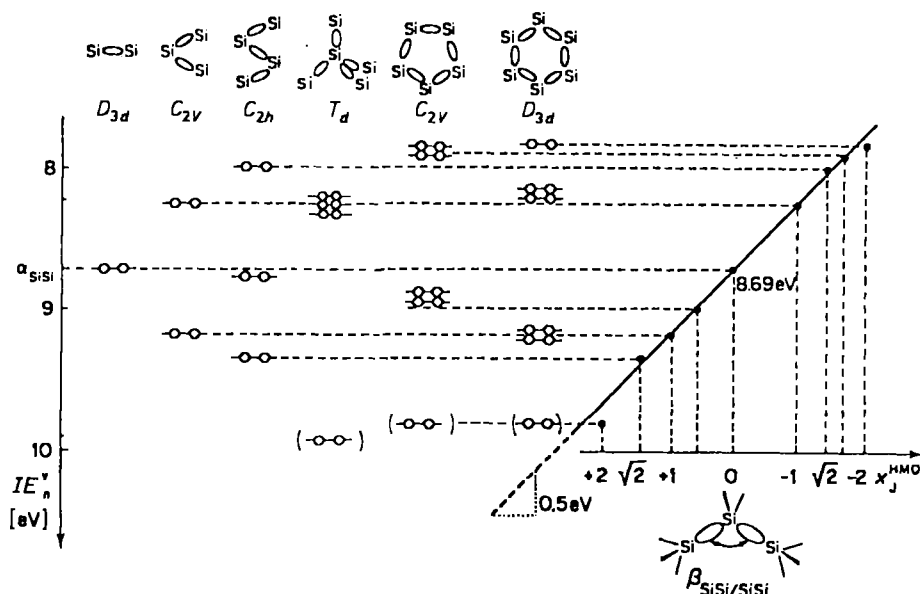
Die Vielfalt der Zustände eines einzelnen Moleküls – insbesondere bei Einschluß seiner Dynamik – und die zahlreichen Eigenschaften jedes einzelnen der vielen Molekülzustände sind allerdings überwältigend und liegen daher zwangsläufig außerhalb des Interesses-Brennpunktes eines synthetisch orientierten Chemikers, auch wenn er seine Substanzen mit physikalischen Meßmethoden analysiert und charakterisiert. Welche Anforderungen stellt dieser Chemiker an Molekülzustands-Modelle, die für ihn geeignet und nützlich sind? Vor allem sollten sie so „experimentnah“, flexibel und verallgemeinerbar wie möglich sein und es ihm mit seinen umfangreichen Detail-Kenntnissen ermöglichen, selbst „chemisch verwandte“ Verbindungen zu definieren und deren Eigenschaften zu vergleichen. Diese Ansprüche werden von einer vereinfachten Molekülzustands-Beschreibung (Abb. 1 b) weitgehend erfüllt, welche je nach den Erfordernissen topologische Aspekte, Symmetrie-Betrachtungen, effektive Kernpotentiale oder die Elektronenverteilung in den Vordergrund rückt^[2]. Quantenchemische Berechnungen^[5, 7 a] mit überall verfügbaren Computerprogrammen oder durch kundige Kollegen sind eine wertvolle Ergänzung und erweitern qualitative Modelle insbesondere um Struktur-Gesamtenergie-Beziehungen sowie um die zugehörigen Gesamtladungsverteilungen. Die nachfolgenden Beispiele aus vorwiegend eigenen Untersuchungen^[1–6] (Schema 2) und ergänzt aus der soeben umfassend referierten Literatur über Organosilicium-Verbindungen und ihre Eigenschaften^[7] sollen Vorgehen und Vorteile erläutern, aber auch zu notwendiger Vorsicht mahnen.

2.2. Die Verknüpfung von Silicium-„Bausteinen“

Strukturformeln chemischer Verbindungen enthalten – entsprechend dem „Händeschüttel“-Lemma der Topologie^[14] – Verknüpfungsstriche, welche vorteilhaft nicht mit je zwei Elektronen fehlinterpretiert werden sollten, da die historisch gewachsene „chemische Formel-Kurzschrift“ keine genauere Beschreibung der Elektronenverteilung insbesondere für Mehrfach-Bindungen oder für höhere Koordinationszahlen zuläßt. Mit dieser vorsichtigen Einschränkung wird die Verwendung des topologischen Verknüpfungskonzeptes zur Beschreibung von Molekülzuständen (Abb. 1 b) hier zunächst an den PE-spektroskopischen Ionisationsmustern von Polysilanen^[1, 15] (Abschnitt 2.2.1) sowie an der 1985/1987 quantenchemisch vorausgesagten^[16, 17] und unterdessen experimentell nachgewiesenen Existenz^[18, 19] dreidimensionaler Polysilane vorgeführt (Abschnitt 2.2.2).

2.2.1. SiSi-Ionisationsmuster von Polysilanen

Die Photoelektronen-Spektren^[1, 15] permethylierter Polysilane zeigen im niederenergetischen Bereich bis 10 eV charakteristische Bandenmuster, welche Radikalkationzuständen mit überwiegendem SiSi-Gerüstanteil zuzuweisen sind^[1, 15] und daher eine Korrelation der vertikalen Ionisierungsenergien IE_n^v [eV] mit topologischen Eigenwert-Koeffizienten^[20] x_j^{HMO} für die unterschiedliche Anzahl verschiedenartig verknüpfter σ_{SiSi} -Bausteine nahelegen (Schema 5).



Schema 5. SiSi-Ionisationsmuster permethylierter Polysilane und ihre Korrelation mit topologischen Eigenwerten.

Wie ersichtlich liefert das verwendete „Linear Combination of Bond Orbitals“-Modell^[15] ein vollbesetztes Niveauschema, dessen Eigenwerte $\epsilon_j^{\text{HMO}} = \alpha_{\text{SiSi}} + x_j^{\text{HMO}} \beta_{\text{SiSi/SiSi}}$ bei Korrelation mit den vertikalen Ionisierungsenergien IE_n^v [eV] zu einer zufriedenstellend linearen Regressionskurve führen, welche den Coulomb-Term $\alpha_{\text{SiSi}} = 8.69$ eV zum „Mittelpunkt“ hat und deren Steigung durch den Wechselwirkungsparameter $\beta_{\text{SiSi/SiSi}} \approx 0.5$ eV definiert wird. Zur Verdeutlichung sei darauf hingewiesen, daß $\alpha_{\text{SiSi}} = 8.69$ eV die erste Ionisierungsenergie von Hexamethyldisilan ist, oder daß die

Differenz $2\beta_{\text{SiSi/SiSi}} \approx 1.0$ eV dem Unterschied der beiden niedrigsten Ionisierungsenergien $\Delta IE_{1,2}^v = 0.95$ eV von Octamethyltrisilan entspricht. Die Anwendbarkeit eines topologischen LCBO-MO-Modells^[1, 15] wird weiterhin dadurch gestützt, daß die alternierenden^[2, 20] Polysilane – in Schema 5 alle Ketten sowie der Sechsring – etwa gleichartig um α_{SiSi} aufgesplante Ionisationsmuster aufweisen^[1], oder daß die höchsten SiSi-Ionisierungsenergien der beiden Ringe, $IE_5^v = 9.80$ eV und $IE_6^v = 9.78$ eV^[1], entsprechend ihrem gemeinsamen Eigenwert $\epsilon_j^{\text{HMO}} = \alpha + 2\beta$ übereinstimmen, während ihre niedrigeren erwartungsgemäß paarweise „entartet“ sind^[2, 20].

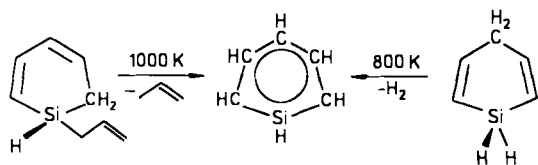
Insgesamt lassen sich die 21 einzelnen IE_n^v -Meßdaten von Polysilanen mit einem einfachen „isokonjugierten“, d. h. aus gleichen Untereinheiten bestehenden Radikalkationzustands-Modell erfassen (vgl. Abb. 3 a in Abschnitt 2.5), welches die transparenten experimentellen Parameter α_{SiSi} und $\beta_{\text{SiSi/SiSi}}$ liefert. Vergleich des letzteren mit dem analogen Parameter für die π -Wechselwirkung in M^{\oplus} -Zuständen linearer Polyene, $\beta_{\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}} \approx 1.2$ eV^[21], zeigt trotz der unterschiedlichen Beträge, daß auch in Methylpolysilan-Radikalkationen eine weitgehende Delokalisation der positiven Ladung über das SiSi-Gerüst stattfindet^[15] und erklärt so die erstaunlich geringen σ_{SiSi} -Ionisierungsenergien^[1].

2.2.2. Strukturen und Gesamtenergien von Polysilanen

Mit PE-spektroskopischen Ionisationsmustern (vgl. Schema 3) wurden erstmals^[22] auch die Gasphasen-Thermolysen

von 1-Silacyclohexa-2,4-dien-Derivaten oder 1-Silacyclohexa-2,5-dien zu Silatoluol^[22 a] ($\text{H} \rightarrow \text{CH}_3$) und zu Silaben-zol^[22 b] optimiert, wie aus Schema 6 hervorgeht.

Unter der Annahme, daß früher oder später – über geeignete Ausgangsverbindungen – Si_6H_6 oder kinetisch stabilisierte Derivate Si_6R_6 synthetisiert würden, sind spektakuläre Strukturvoraussagen^[16], teils unter Einschluß von Korrelationsenergie, quantenchemisch berechnet worden (vgl. Schema 8). Vorab sei darauf hingewiesen, daß Moleküle mit $n = 12$ Atomen insgesamt $3n - 6 = 30$ Freiheitsgrade auf-

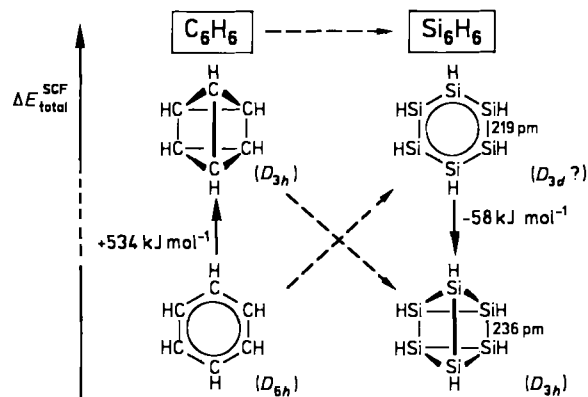


Schema 6. Silabenzol-Darstellung durch Gasphasen-Thermolysen von Silacyclohexa-2,4-dien-Derivaten und Silacyclohexa-2,5-dien.

weisen und daher Gesamtenergie-Minima in einem 30dimensionalen Hyperraum zu suchen sind. Für das iso(valenz)elektronische Ensemble C_6H_6 werden beispielsweise bei Vorgabe der Koordinationszahlen $k_C \leq 4$ und $k_H = 1$ von einem entsprechenden Rechenprogramm 217 topologische Möglichkeiten^[23] „ausgespuckt“ (Schema 7).

Viele dieser Molekülgerüste sind bekannt: so außer dem destillierbaren D_{6h} -Kohlenwasserstoff Benzol (Schema 7: A 6) die kurzlebigeren Valenzisomere Prisman (A 1), Benzvalen (A 3) oder Dewar-Benzol (A 5), aber auch stabilere offenkettige Isomere wie 3-Methylpenta-1,5-dien (H 18) oder Hexa-2,4-dien (L 13). Für den Übertritt von der „Kohlenstoff“- in die benachbarte „Silicium-Welt“ mit den verringerten effektiven Kernpotentialen (siehe Abschnitt 2.4) und den von $r_C = 77$ pm auf $r_{Si} = 117$ pm^[24] aufgeweiteten Kovalenzradien werden drastische Unterschiede vorausberechnet^[16] (Schema 8): Hier soll nicht mehr das berühmte Kekulé-Hexagon, sondern das als Kohlenstoff-Analogon hochexplosive Prisman das stabilste Valenzisomer sein!

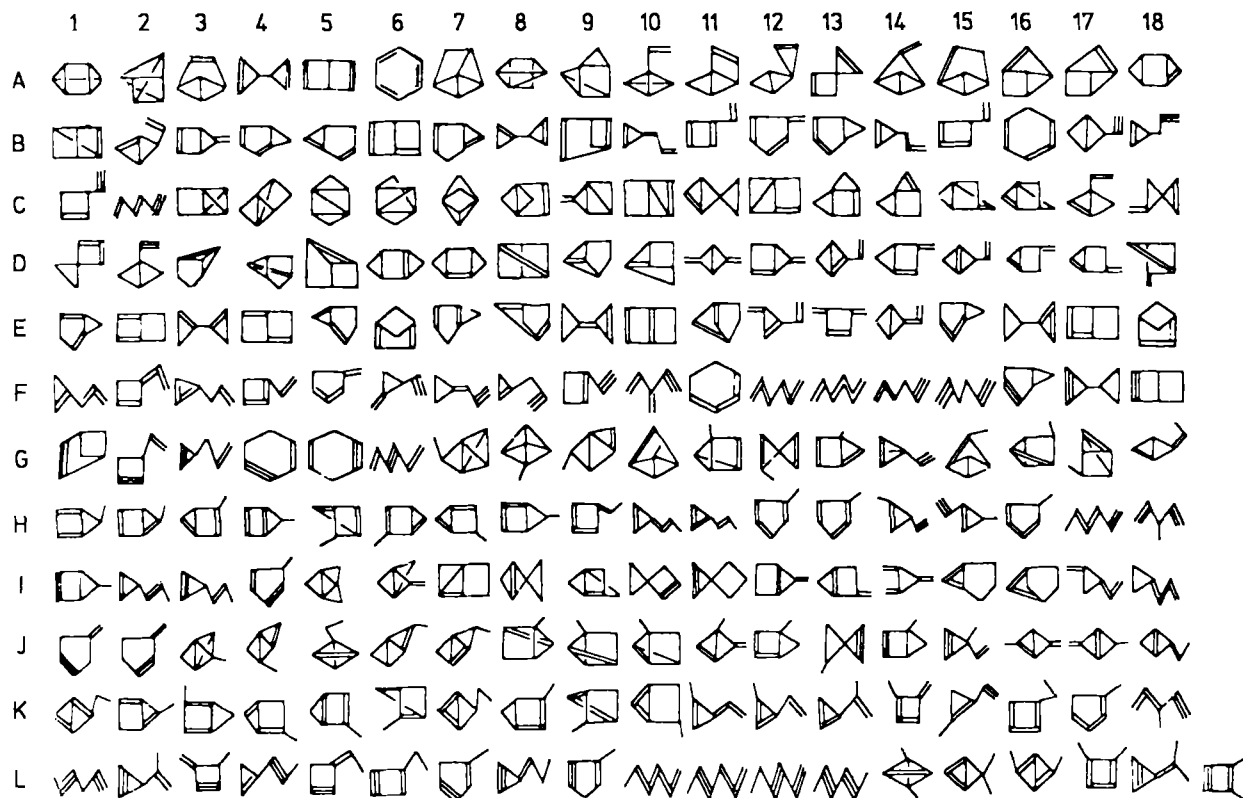
Hexasilaprisman ist nach Berechnungen^[16] 58 kJ mol^{-1} stabiler als Hexasilabenzol, dessen SiSi-Bindungslänge mit 219 pm näher an der von Disilen $H_2Si=SiH_2$ (215 pm) als an der von Disilan $H_3Si-SiH_3$ (236 pm) liegt und das möglicher-



Schema 8. Gesamtenergien der Sechsring- und Prisman-Isomere von C_6H_6 und Si_6H_6 .

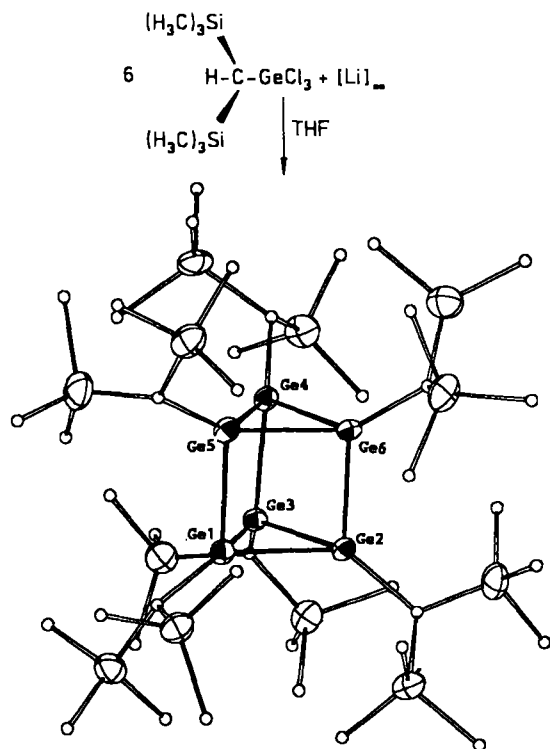
weise eine fluktuierende D_{3d} -„Boot“-Konformation aufweist^[7a]. Der beträchtliche Energieunterschied der C_6H_6 -Valenzisomere Prisman und Benzol^[16] (SCF-Gesamtenergie-Differenz $+534 \text{ kJ mol}^{-1}$) läßt sich weder ausschließlich auf die bessere „magische“ 6π -Elektronen-Delokalisation in Benzol noch auf die reduzierte Ringspannung im Hexasilaprisman zurückführen, sondern vor allem auf die von Silicium-Zentren bevorzugte Koordinationszahl 4^[7a, 16] (vgl. Abb. 2), welche sich auch in den Ionisierungsenergie-Unterschieden $\Delta I E_n^*$ zwischen den 2T_2 - und 2A_1 -Radikalkationenzuständen von CH_4 (Schema 16: 8.7 eV) und SiH_4 (Schema 16: 5.6 eV) zeigt.

Die unterdessen auf Derivate der höheren Element-Homologen Ge, Sn und Pb ausgedehnten Berechnungen^[17] haben kürzlich^[18] eine überraschende experimentelle Bestäti-



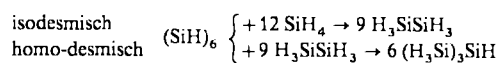
Schema 7. Topologische Diagramme der 217 C_6H_6 -Isomere mit Kohlenstoff-Koordinationszahlen ≤ 4 .

gung gefunden: Durch die geschickte Wahl der sterisch passenden und kinetisch abschirmenden Substituenten-Gruppen $-\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines Hexagermaprismans (Schema 9).

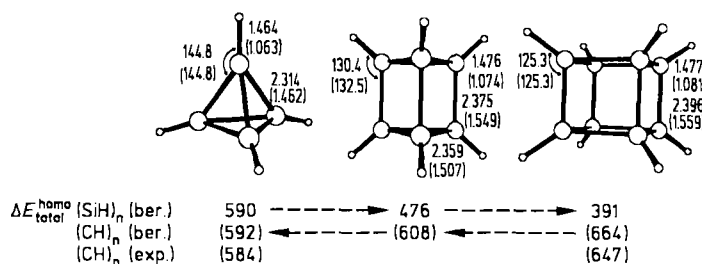


Schema 9. Darstellung des ersten und durch sterische Umhüllung kinetisch stabilisierten Hexagermaprismans.

Ergänzt sei in diesem Zusammenhang, daß sich auch die Spannungsenergien in Silicium-Polyedern, z. B. $(\text{SiH})_6$ ^[17], quantenchemisch aus den Gesamtenergie-Unterschieden „isodesmischer“ (konstante Zusammensetzung) oder – verschärft – „homo-desmischer“ (unveränderte Untereinheiten) Reaktionen zu spannungsfreien Produkten zufriedenstellend abschätzen lassen.

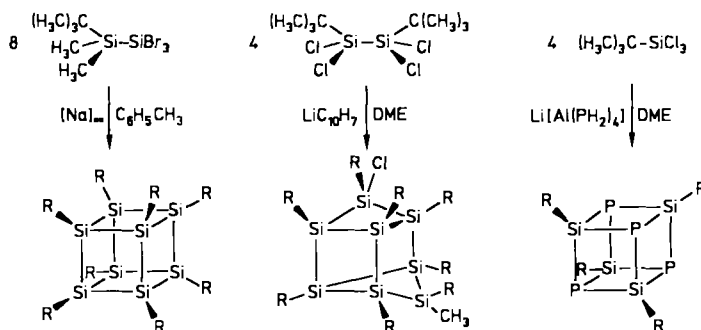


Berechnungen mit 6–13 G*-Basissätzen^[17] liefern für die Polyeder $(\text{SiH})_{4,6,8}$ – und in Klammern für die iso(valenz)elektronischen Polyeder $(\text{CH})_{4,6,8}$ – die in Schema 10 gezeigten Strukturen und Spannungsenergien $\Delta E_{\text{total}}^{\text{homo}}$ [kJ mol⁻¹].



Schema 10. Ab-initio-SCF-berechnete Strukturen und Spannungsenergien der iso(valenz)elektronischen Polyeder $(\text{SiH})_n$ und $(\text{CH})_n$ mit $n = 4, 6$ und 8 . Werte für $(\text{CH})_n$ in Klammern. Bindungswinkel in °, Bindungslängen in Å.

Die für Tetraeder und Cuban zum Vergleich angegebenen experimentellen Werte^[25] stützen die Vertrauenswürdigkeit der Berechnungen. Diese suggerieren dem präparativ arbeitenden Silicium-Chemiker insbesondere Octasilacuban und seine Derivate als bevorzugte Syntheseeziele, weil die Spannungsenergie bei Si_n -Polyedern mit steigendem Vierer-Anteil abnimmt und bei Octasilacuban nur noch 391 kJ mol⁻¹ beträgt. Auch diese quantenchemische Voraussage ist unterdessen mehrfach bestätigt worden^[19] (Schema 11).



Schema 11. 1988/1989 hergestellte Si_8 - und Si_4P_4 -Polyeder-Derivate.

Die quantenchemisch als existent berechneten^[16, 17] (Schemata 8 und 10) und unterdessen „als Spitze eines Eisberges“ synthetisierten^[18, 19] (Schemata 9 und 11) neuartigen Polyeder sollten zahlreiche interessante Eigenschaften aufweisen: So lassen berechnete niedrige erste Ionisierungsenergien^[17] ihre Oxidierbarkeit zu Radikalkationen (Abb. 1) und die PE-Spektren von Polysilanen^[1, 15] (Schema 5) weitgehende Delokalisation der positiven Ladung erwarten (vgl. auch Abschnitt 2.5.4). Weitere Valenzisomere^[16] legen überraschende dynamische Phänomene^[26] nahe, und die Anregbarkeit von Rydberg-Zuständen (vgl. Abschnitt 3.2) sollte bei geeigneten Derivaten eine interessante Photochemie^[27] ermöglichen.

Für das hier vorgegebene Ziel vereinfachter Molekülzustands-Beschreibung (Abb. 1) sollen die SiSi -Ionisationsmuster (Schema 5) für die Radikalkationenzustände und die Struktur-Energie-Beziehungen (Schema 8) für die Grundzustände von Polysilanen verschiedenartige topologische Aspekte „isokonjugierter“ Systeme, d. h. der „Verknüpfung von Silicium-Bausteinen“, illustrieren. Beide zeigen – bei der Ordnung einer Vielzahl einzelner Meßdaten und bei „synthesenahen“ Vorschlägen energetisch günstiger Strukturen – zugleich den Nutzen solcher Betrachtungen für den Silicium-Chemiker auf.

2.3. Die „Silicium-Welt“: Koordinationszahlen zwischen 1 und 10

Die Renaissance der Anorganischen Chemie wird auch durch die stürmische Entwicklung auf dem Silicium-Sektor beflügelt: So konnten in den vergangenen zehn Jahren zahlreiche „ungesättigte“ Moleküle mit Si-Zentren der Koordinationszahlen 1, 2 und 3 in der Gasphase^[1, 28] oder in Matrix^[7c] erzeugt sowie teils nach sterischer Umhüllung durch raumerfüllende Substituenten als kinetisch stabilisierte Derivate

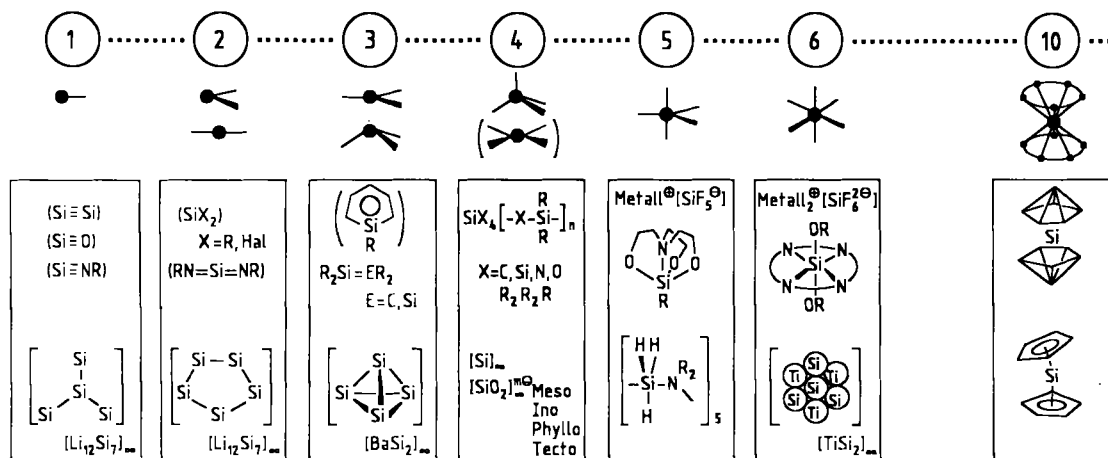


Abb. 2. Repräsentative Beispiele für eine Klassifizierung Silicium enthaltender Moleküle nach den Koordinationszahlen: Silicium-Zentren der Koordinationszahlen 1 bis 6 sowie 10 in kovalenten Molekülen, Molekülonen und Festkörpern (vgl. Text).

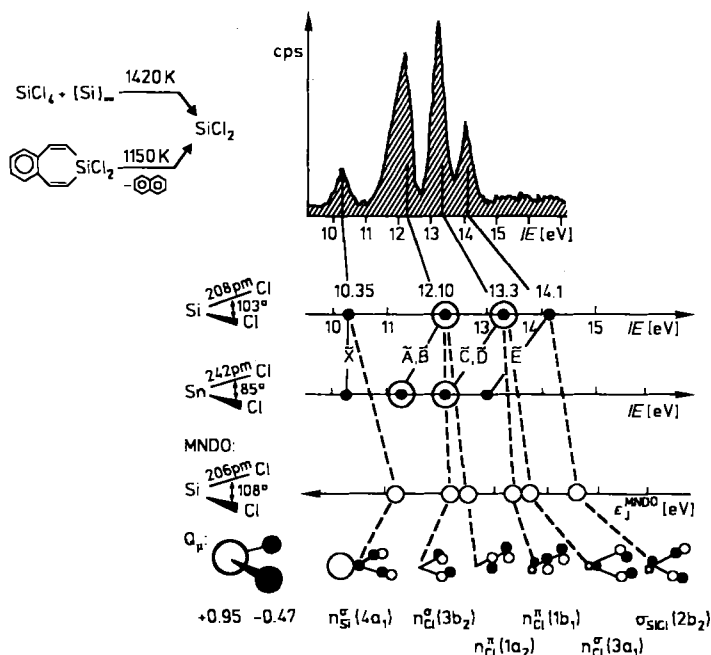
vate in Substanz isoliert werden^[7 e] (Abb. 2). Weitere Schritte vorwärts brachten Untersuchungen metallreicher Silicid- und Zintl-Phasen^[29], welche $\text{Si}^{\text{m}-}$ -Polyanion-Cluster wie Si_4^{10-} -Sterne oder Si_4^{4-} -Tetraeder als Gittereinheiten enthalten (Abb. 2). Anders als das „Nachbar“-Element Kohlenstoff, das in seinen Verbindungen Koordinationszahlen ≤ 4 bevorzugt, kann das homologe Silicium seine Substituentensphäre eher mühelos auf 5 und 6^[7 e] sowie neuerdings in Bis(pentahapto)-Sandwich-Komplexen mit Cyclopentadienyl- oder Dicarboran-Liganden^[30] auf 10 aufweiten (Abb. 2).

Die Zukunft wird erweisen, ob das noch bestehende „Koordinationszahlen-Loch“ zwischen 6 und 10 ausgefüllt werden kann, oder ob es auch jenseits von 10 – wiewohl schwer vorstellbar, sei auf $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ mit 16 Kontaktstellen verwiesen^[24] – noch Möglichkeiten für neuartige Silicium-Verbindungen gibt. Hier soll unter erneutem Hinweis auf die in diesem Jahr erschienene Literaturübersicht zum Stand der Silicium-Chemie^[7] – und insbesondere die darin enthaltene vorzügliche Zusammenstellung quantenchemischer Aspekte^[7 a] – an ausgewählten Beispielen der Koordinationszahlen 2, 5 und 10 eine vereinfachte Molekülzustands-Beschreibung (Abb. 1) gegeben werden.

Dichlorsilandiyl (Dichlorsilylen) SiCl_2 : Dieses auf zahlreichen Wegen^[4] zugängliche dreiatomige Singulett-Molekül^[7 a] mit Silicium der Koordinationszahl 2 enthält 18 Valenzelektronen und ist daher nach den Walsh-Regeln^[31] wie die iso(valenz)elektronischen Verbindungen SnCl_2 oder SO_2 gewinkelt. Seine Gasphasen-Struktur (Schema 12) ist durch Elektronenbeugung bestimmt worden^[32 a]; sein PE-Spektrum zeigt im He(I)-Meßbereich erwartungsgemäß sechs Ionisierungen^[4, 32 b].

Die Zuordnung der Radikalkationenzustände kann durch Vergleich mit denen des iso(valenz)elektronischen SnCl_2 oder – via Koopmans' Theorem – anhand von MNDO-SCF-Rechnungen^[32 b] (Schema 12) erfolgen, welche bei vollständiger Geometrieoptimierung auch die Struktur zufriedenstellend reproduzieren. Danach entsteht der $\text{SiCl}_2^{\cdot+}$ -Radikalkation-Grundzustand (\tilde{X}^2A_1) durch Ausstoß eines

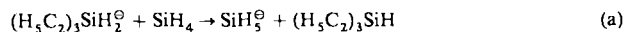
„nichtbindenden“ Elektrons aus dem in der Molekülebene liegenden Silicium-Elektronenpaar, und für das Neutramolekül wird infolge der erheblich differierenden effektiven Si- und Cl-Kernladungen eine polare Ladungsverteilung Q_μ (Schema 12) berechnet.



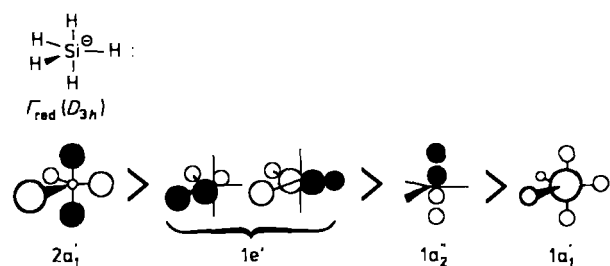
Schema 12. Gasphasen-Erzeugung von SiCl_2 , PE-spektroskopischer Nachweis, Zustandsvergleich mit SnCl_2 und MNDO-Berechnungen.

Silicumpentawasserstoff-Anion SiH_5^- : Dieses kürzlich in 32% Ausbeute nach Gleichung (a) in der Gasphase dargestellte^[33 a] Anion mit Silicium der Koordinationszahl 5 weist nach umfangreichen Berechnungen^[7 a, 33 b] die Struktur einer trigonalen D_{3h} -Bipyramide auf, in der die axialen SiH-Abstände 10 pm länger als die äquatorialen sind. Auf der Energiehyperfläche findet sich nur 9 kJ mol⁻¹ höher ein zweites

Minimum für eine tetragonale C_{4v} -Pyramide, ein Ergebnis, das für SiH_5^\ominus auch in der Gasphase eine Molekül-„Fluktuation“ nahelegt, wie sie durch temperaturabhängige NMR-Messungen für zahlreiche pentakoordinierte Silicium-Verbindungen^[7e] in Lösung nachgewiesen ist.



Obwohl Edelgas-Verbindungen wie XeF_2 die Oktett-Regel als „closed shell – closed mind“-Denkansatz relativiert haben und „Mehrzentren“-Bindungen nicht nur bei Elektronenmangel-Verbindungen wie $\text{H}_2\text{B}(\text{H})_2\text{BH}_2$ allgemein akzeptiert sind^[34], wird häufig noch an einer fiktiven^[35] „d-Orbital-Beteiligung“ auch bei Silicium-Verbindungen festgehalten. Unter dem Vorbehalt, daß Orbitale allgemein keine Observablen eines Experimentes sein können und sich bestenfalls die Quadrate von Wellenfunktionen mit Elektronendichten korrelieren lassen, sei daher eine „3d-lose“ schematische Repräsentation^[7a] der fünf besetzten Molekülorbitale von SiH_5^\ominus wiedergegeben (Schema 13).

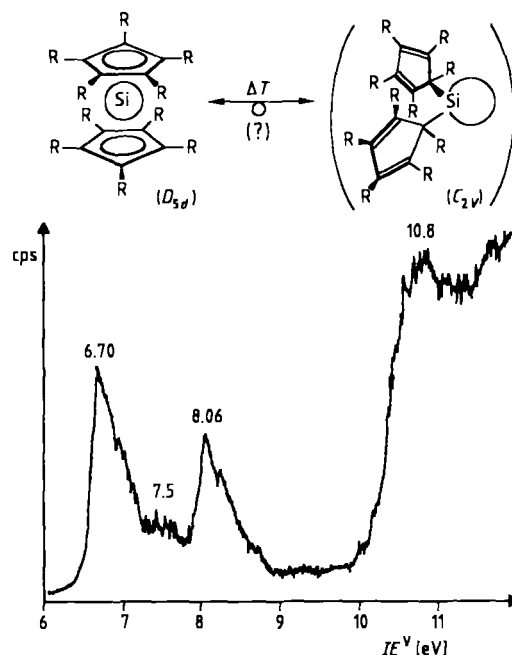


Schema 13. Qualitative Molekülorbitale für SiH_5^\ominus mit einem 3s,p-Basisatz ohne 3d-Funktionen.

Hiervon unabhängig werden in hochwertige Basissätze für quantenchemische Berechnungen höhere p-, d- oder f-, „Polarisationsfunktionen“ zur Ausdehnung des erfaßten „Elektronendichte-Volumens“ und dann an allen Zentren des betreffenden Moleküls angebracht^[35]. Die „Shakespeare“-Frage „to d or not to d?“ ist daher für den präparativ orientierten Chemiker mit einem glatten „not to“ zu beantworten.

Decamethylsilicocen ($\eta^5\text{-R}_5\text{C}_5$)₂Si, $\text{R} = \text{CH}_3$: Vorangegangen waren seit 1956 die Synthesen der iso(valenz)elektronischen Sandwich-Komplexe von Pb, Sn, Ge, Bi⁺ und As⁺, deren Fünfring-Ebenen bei Abwesenheit sterischer Spreizung um Winkel zwischen 30° und 50° aus der coplanaren D_{5d} - oder D_{5h} -Ideal-Struktur gekippt sind^[36]. Das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silicium-Derivat mit einem Si-Zentrum der Koordinationszahl 10^[30] (Abb. 2) zeigt in der Einheitszelle zwei Konformere mit Interplanarwinkeln von 0° (D_{5d}) und 25° (C_{2v})^[30a]. Umfangreiche Berechnungen^[7a, 36] sprechen für eine flache Potentialmulde, in der sich die R_5C_5 -Ringe, deren CSi-Abstände (zwischen 232 pm und 254 pm) sehr lang sind, relativ zum Si-Zentrum mit nur geringen Energiebarrieren bewegen können. Hierdurch wird z. B. eine Zuordnung des PE-Spektrums^[37] (Schema 14) erschwert.

Wie ersichtlich führt das elektronenreiche silandiylartige Si-Zentrum zu einer niedrigen ersten Ionisierungsenergie von nur 6.7 eV^[37]. Hiermit stimmt auch die berechnete Gesamtelektronen-Population am Si-Zentrum von 13.5 der 14 Elektronen überein^[36], welche zugleich – in Einklang mit



Schema 14. Niederenergetischer Bereich des PE-Spektrums von Decamethylsilicocen.

den langen SiC-Abständen – für eine schwache π -Wechselwirkung mit den Fünfringen spricht. Angeführt sei auch, daß trotz des verwendeten Basissatzes^[36] mit d-, „Polarisations“-Funktionen diese für die π -Bindung im „Silicium-Sandwich“ keine nennenswerte Rolle spielen (vgl. Schema 13).

Die vielfältige „Silicium-Welt“ zwischen den Koordinationszahlen 1 und 10 (Abb. 2) kann somit – wenn die topologischen Verknüpfungslinien nicht irreführend mit jeweils zwei Elektronen identifiziert werden – auf bekannte „Bindungs-Prinzipien“ zurückgeführt werden: (Singulett-)Silandiyle mit zweifach koordiniertem Si enthalten wie SnCl_2 ein „Si-Elektronenpaar“, SiH_5^\ominus ist wie PF_5 oder SF_6 ohne fiktive d-Funktionen beschreibbar, und das Silicocen ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)₂Si läßt sich wie zahlreiche iso(valenz)elektronische Sandwich-Verbindungen mit Zentren der Koordinationszahl 10 als π -Komplex formulieren. So hilfreich numerisch genaue SCF-Berechnungen^[7a] für Moleküle mit wenigen Zentren sind, so sehr ist dem präparativ arbeitenden Silicium-Chemiker zu empfehlen, für vielatomige Verbindungen mit zahlreichen Freiheitsgraden jeweils nach „chemisch verwandten“ Substanzen Ausschau zu halten und deren „äquivalente“ Molekülzustände^[2] zu vergleichen. Ein solches Vorgehen ist vor allem für komplexe dynamische Phänomene wie in „pseudorotierenden“ Molekülen mit fünffach oder höher koordinierten Si-Zentralatomen^[7e] oft von Vorteil.

2.4. Silicium-Zentren und ihre geringe effektive Kernladung

Zur „normalen“ Silicium-Koordinationszahl 4 zurückkehrend, soll die vereinfachte Molekülzustands-Beschreibung (Abb. 1b) um die effektiven Kernladungen Z_{eff} erweitert werden. Unter den zahlreichen Literatur-Vorschlägen hat das Konzept von Slater^[38], welches Abschirm-Beiträge A_i der Kernladung Z durch Elektronen je nach deren Quantenzahlen n definiert, folgende Vorteile: In durchsichtiger

Weise lassen sich Atom- oder Ionenradien rationalisieren, z. B. ihre Kontraktion in der 3. Periode von Na (186 pm) über Si (117 pm) zu Cl (99 pm) infolge unvollständiger Abschirmung $A_i = 0.85$ der jeweils um $\Delta Z = 1$ erhöhten Kernladungen (Tabelle 1). Die Parameter A_i sind, da sie sich aus Ionisierungsenergien annähern lassen^[38], „experimentnah“

Tabelle 1. Effektive Kernladungen Z_{eff} nach dem Slater-Konzept in Abhängigkeit von den Quantenzahlen. A_i = Abschirmkonstante.

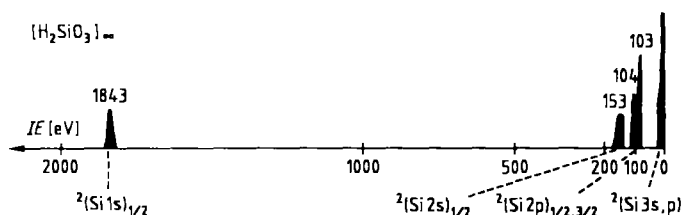
$$Z_{\text{eff}} = Z - \sum_i A_i$$

Elektronen- gruppe	A_i für Elektronen in der Gruppe			
	$n' > n$	$n' = n$	$n' = n - 1$	$n' < n - 1$
1s	0	0.30		
ns, np	0	0.35	0.85	1.00
nd, nf	0	0.35	1.00	1.00

und enthalten Elektronenkorrelations-Anteile. Das Slater-Konzept läßt sich des weiteren mit wenigen und vertretbaren Zusatzannahmen auf Moleküle übertragen, obwohl in diesen die „Atome“ ihre ursprüngliche Identität verloren haben. Das auf den zahlreichen bekannten vertikalen Ionisierungsenergien^[1, 39, 40] aufbauende Vorgehen wird hier am X-PE-Spektrum des Ino-Silicates $[\text{H}_2\text{SiO}_3]_\infty$ (Schema 15), den Valenzionisierungen der „United Atom“-Serie von Ar zu SiH_4 ^[2] (Schema 16) sowie durch einen Radikalkation-zustands-Vergleich der isovalenzelektronischen Moleküle H_3SiSiH_3 und H_3CCH_3 ^[1] (Schema 17) näher erläutert. Der hieraus folgende „Si-Donor-Effekt“ und die durch ihn bewirkte Ladungsverteilung soll qualitativ an den teils verschiedenartigen Strukturen von H_3C - und H_3Si -Derivaten der Elemente O, S, P und N (Schema 19) diskutiert werden.

2.4.1. PE-spektroskopische vertikale Ionisierungsenergien

X-PE-Spektrum von $[\text{H}_2\text{SiO}_3]_\infty$: Die Röntgen(X-Ray)-Photoelektronenspektroskopie vermittelt ein beeindruckendes „Bild“, wie sich die „Elektronenschalen um ein bestimmtes effektives Kernpotential“ anordnen oder – präziser formuliert – welche Energien zur Erzeugung eines bestimmten „Radikalkation-Lochzustandes“ erforderlich sind. So zeigt das X-PE-Spektrum des polymeren Ino-Silicates $[\text{H}_2\text{SiO}_3]_\infty$ ^[39] (Schema 15) z. B., wie „tief die Si(1s)-Elek-

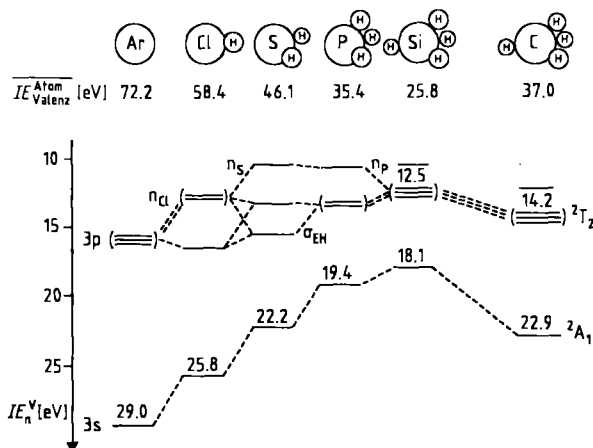


Schema 15. X-PE-Spektrum (ESCA-Ionisierungsenergien) von Si im Ino-Silicat $[\text{H}_2\text{SiO}_3]_\infty$.

tronen in der negativen Ladungswolke begraben“ sind, daß die Si(2p)-Dublett-Zustände $^2(\text{Si } 2p)_{1/2}$ und $^2(\text{Si } 2p)_{3/2}$ infolge Spin-Bahn-Kopplung erwartungsgemäß im Intensitätsverhältnis 2:4 aufspalten und wie „relativ schmal“ im

Vergleich der Si(3s, p)-Valenzelektronen-Energiebereich ist, in dem sich „die gesamte Chemie abspielt“.

Valenzionisierungsenergien von Ar bis SiH_4 : Wird das Ende der X-PES-Skala (Schema 15) nahe Null sozusagen durch ein Vergrößerungsglas betrachtet und werden gleichzeitig „Kern-Protonen als Wasserstoff nacheinander aus dem Edelgas Ar herausgezogen“, so resultiert die „United Atom“-Molekülsreihe ClH , SH_2 , PH_3 und SiH_4 (Schema 16). Dabei können zur Charakterisierung der zentralen Nichtmetall-Elemente im Rahmen des Slater-Konzeptes deren mittlere Atomionisierungsenergien $\overline{IE}_{\text{Valenz}}^{\text{Atom}} = \sum IE_n/n$ für die jeweils n Valenzelektronen dienen.

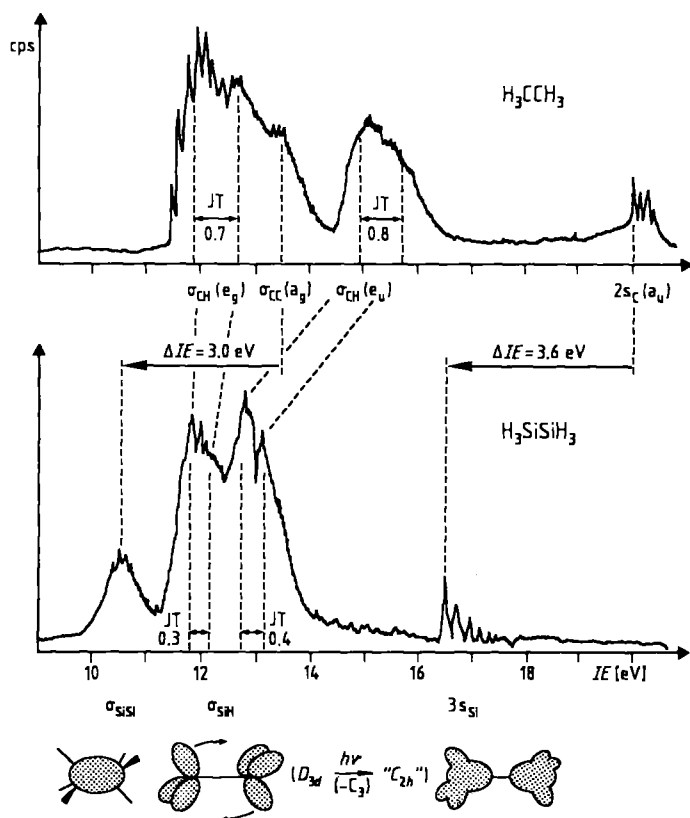


Schema 16. „United Atom“-Korrelation der Valenzionisierungsenergien von Ar bis SiH_4 sowie von CH_4 .

Der PE-spektroskopische Vergleich^[2] – ergänzt um CH_4 ^[40] – läßt die beiden Bereiche des „3p-Valenzbandes“ und der energetisch höheren „3s-Lochzustände“ von Ar sowie den iso(valenz)elektronischen Spezies EH_n erkennen. Insbesondere die 3s-Ionisierungsenergien zeigen den dominierenden Einfluß der effektiven Kernladungen. Die Kern-näheren und etwa kugelsymmetrischen „3s-Elektronenwolken“ werden mit der jeweils um $\Delta Z = 1$ abnehmenden Kernladung – vgl. hierzu die mittleren Atomionisierungsenergien $\overline{IE}_{\text{Valenz}}^{\text{Atom}}$ (Schema 16) – zunehmend leichter ionisiert^[2]; zwischen Ar und SiH_4 beträgt der Unterschied nahezu $11 \text{ eV} \approx 1060 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Kern-ferneren 3p-Ionisierungen werden erwartungsgemäß stärker durch das zusätzliche Potential des aus dem „United Atom“-Argon jeweils herausgezogenen Wasserstoffes beeinflusst und spalten in die Molekül-typischen Radikalkationzustände mit Elektronenpaar(n_e)- und Bindungs(σ_{EH})-Anteilen auf (Schema 16). Dessen ungeachtet wird durch den Vergleich zwischen SiH_4 (Hauptquantenzahl $n_{\text{Si}} = 3$) und CH_4 ($n_{\text{C}} = 2$) deutlich, daß vor allem infolge der höheren effektiven Kernladung von Kohlenstoff (Schema 16: $\Delta \overline{IE}_{\text{Valenz}}^{\text{Atom}} = 11.2 \text{ eV}$) beide Valenzionisierungsenergien um $\Delta IE(^2A_1) = 4.8 \text{ eV}$ und $\Delta IE(^2T_2) = 1.7 \text{ eV}$ zunehmen.

Vergleich der Radikalkationzustände von H_3SiSiH_3 und H_3CCH_3 : Die beträchtliche Differenz zwischen den effektiven Kernladungen von Si- und C-Zentren und der verschiedenartige Einfluß dieses „Si-Elektronendonor-Effektes“ auf die Molekülzustände werden in den mit He(I)-Photonen erzeugten Valenzelektronen-Ionisierungsmustern der kleinsten

„Polymere“, Disilan^[1] und Ethan^[40], besonders deutlich (Schema 17). Die oftmals untersuchte Radikalkonzustands-Sequenz von H_3CCH_3 wird in der üblichen D_{3d} -Symmetrie-Kennzeichnung als $\tilde{X}(^2E_g) < \tilde{A}(^2A_g) < \tilde{B}(^2E_u) < \tilde{C}(^2A_u)$ zugeordnet^[38]; die beiden jeweils zweifach entarteten $\sigma_{\text{CH}}(^2E)$ -Zustände zeigen – bedingt vermutlich durch Symmetrierniedrigung $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$, d. h. Wegfall der dreizähligen Achse (C_3) – relativ große Jahn-Teller-Aufspaltungen von 0.7 eV sowie 0.8 eV.

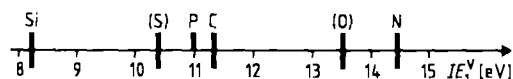


Schema 17. Vergleich der Radikalkonzustände von Ethan und Disilan.

Ein Vergleich mit dem iso(valenz)elektronischen Disilan deckt teils überraschend große Unterschiede auf. So wird die Energie des $\text{H}_3\text{SiSiH}_3^\bullet$ -Zustandes mit größtem $3s_{\text{Si}}$ -Anteil um $\Delta IE^\bullet = 3.6$ eV erniedrigt (vgl. Schema 17). Auch der Schwerpunkt der vier σ_{SiH} -Zustände (Schema 17: vgl. $\sigma_{\text{CH}}(e_g) + (e_u)$) sinkt von 13.9 eV in $\text{H}_3\text{CCH}_3^\bullet$ auf 12.5 eV in $\text{H}_3\text{SiSiH}_3^\bullet$, zugleich nehmen infolge der von $d_{\text{CC}} = 153$ pm auf $d_{\text{SiSi}} = 235$ pm verlängerten Bindung sowohl die $\sigma_{\text{SiH}}(e_g/e_u)$ -Bandenaufspaltung als auch die Jahn-Teller-Verzerrungen ab. Die geringe effektive Kernladung der Si-Zentren bewirkt sogar eine M^\bullet -Sequenzänderung: Relativ zur Ionisierung $\sigma_{\text{CC}}(a_g)$ wandert die σ_{SiSi} -Ionisierungsbande aus dem SiH-Bereich heraus und wird mit einer Verschiebung um $\Delta IE^\bullet = 3.0$ eV (!) zum $\text{H}_3\text{SiSiH}_3^\bullet$ -Grundzustand. Die aus der geringen effektiven Kernladung von Si-Zentren resultierenden niedrigeren σ_{SiSi} -Ionisierungsenergien bedingen wichtige Eigenschaftsunterschiede zwischen Silanen und Alkanen: Hierauf beruht z. B. die Anwendbarkeit des $\sigma_{\text{SiSi}}/\sigma_{\text{SiSi}}$ -Wechselwirkungsmodells (Schema 5), die Bandstruktur von Polysilanen (Schema 32) oder die Oxidierbarkeit von Polysilanen wie $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_6$ zu ihren Radikalkationen in Lösung (Schema 27).

2.4.2. Strukturen von H_3C - und H_3Si -Derivaten der Elemente O, S, P und N

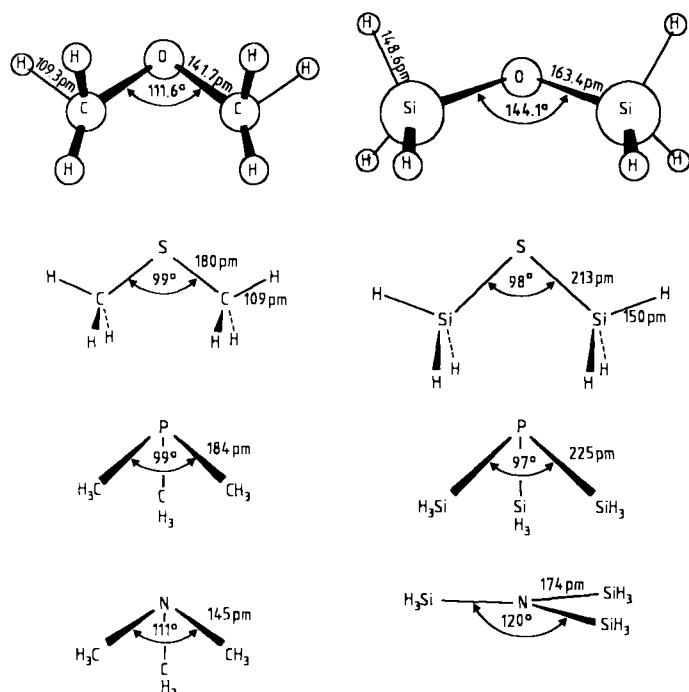
Das Slater-Konzept der effektiven Kernladungen ermöglicht es, zahlreiche Moleküleigenschaften vergleichend zu diskutieren. Als Beispiele für die unterschiedliche Verteilung einer gleichen Anzahl von Valenzelektronen über verschiedenartige Gerüstpotentiale (Abb. 1 b) seien hier die Gasphasen-Strukturen von Verbindungen $\text{E}(\text{SiH}_3)_n$ und $\text{E}(\text{CH}_3)_n$ ausgewählt. Ausgangspunkt der Betrachtung sind die vertikalen Ionisierungsenergien einiger Nichtmetall-Atome (Schema 18) mit der durch Klammern ausgedrückten Ein-



Schema 18. Vertikale Ionisierungsenergien einiger Nichtmetall-Atome (siehe Text).

schränkung, daß die Einfachionisierung von O und S nach $(ns^2np^4) \rightarrow (ns^2np^3)^\bullet$ zu energetisch günstigen Kationen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung führt und die hierdurch bedingten niedrigeren Ionisierungsenergien von einer vereinfachten Z_{eff} -Korrelation abweichen. Trotzdem ist eine grobe Einteilung in $\text{Si} < \text{C} \sim \text{P}, \text{S} \ll \text{O}, \text{N}$ möglich, welche insbesondere wegen der großen Differenzen in den effektiven Kernladungen von Si und O sowie Si und N stark polare Bindungen $\text{Si} \rightarrow \text{O}$ und $\text{Si} \rightarrow \text{N}$, d. h. hohe Elektronendichten am O-Zentrum von $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ sowie am N-Zentrum von $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ nahelegen. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die Strukturen von H_3C - und H_3Si -Derivaten der Elemente O, S, P und N^[40] (Schema 19) vergleichend wie folgt diskutieren: Die verschiedenartigen Gasphasen-Konformationen des „doubly eclipsed“-Dimethylethers und des „singly eclipsed“-Disiloxans sowie die Aufweitung der Innenwinkel $\angle \text{COC} = 111.6^\circ$ auf $\angle \text{SiOSi} = 144.1^\circ$ könnten qualitativ durch den beträchtlichen Unterschied $Z_{\text{eff}}(\text{Si}) \ll Z_{\text{eff}}(\text{O})$ und die hierdurch erzeugte hohe Elektronendichte am Sauerstoffzentrum bedingt sein, welche ihrerseits zu verstärkter „Coulomb-Abstoßung“ zwischen den OSi-Bindungen und zugleich zu verbesserter „hyperkonjugativer“ Delokalisation der hohen n_{O} -Ladungsdichte in die vier benachbarten HSi-Bindungen führen sollte^[41 a]. Obwohl eine solche Argumentation die Grenzen vereinfachter Molekülzustands-Beschreibungen streift, wird sie durch die vergleichbaren Gasphasen-Strukturen von Dimethylsulfid und Disilathian^[41 b] gestützt (Schema 19): Hier werden wegen $Z_{\text{eff}}(\text{Si}) < Z_{\text{eff}}(\text{C}) \sim Z_{\text{eff}}(\text{S})$ weit geringere Ladungsdichte-Differenzen an den beiden Schwefelzentren erwartet. Auch die ähnlichen Strukturen von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ sowie die drastischen Unterschiede zwischen $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ lassen sich auf analoge Weise interpretieren: Nur die erhebliche Differenz $Z_{\text{eff}}(\text{Si}) \ll Z_{\text{eff}}(\text{N})$ führt zu so großer N-Elektronendichte, daß hier eine verringerte Abstoßung zwischen den NSi-Bindungen und eine verbesserte π -Delokalisation die Einebnung des NSi_3 -Molekülgerüsts begünstigen^[41].

Wie so häufig, ist der Sachverhalt komplizierter^[42]: So gehorcht beispielsweise Disiloxan trotz seines durch Gasphasen-Elektronenbeugung bestimmten „Schwingungsaus-



Schema 19. Gasphasen-Strukturen der Methyl- und Silyl-Derivate von O, S, P und N.

lenk-Winkels“ von 144° (Schema 19) in seinen IR-Anregungen D_{3d} -Auswahlregeln^[42], d. h. weist ein „quasilineares“ Molekülgerüst auf. Die Barriere zur Winkelaufweitung $\Delta \times$ SiOSi von 144° auf 180° beträgt nur 1.3 kJ mol^{-1} ^[42]. Qualitative Struktur-Energie- oder Struktur-Ladungsdichte-Diskussionen wie die hier anhand der effektiven Kernladungen nach Slater geführten sind daher trotz des ermöglichten Vergleiches „chemisch verwandter“ Verbindungen mit dem Vorbehalt zu versehen, daß das verschiedenartige dynamische Verhalten der einzelnen Moleküle vernachlässigt wird.

2.5. Silicium-Substituenteneffekte auf π -Systeme

Wohl jeder Chemiker versucht, die Fülle seiner Substanzen und deren „Molekülzustands“-Meßdaten (Abb. 1a) – entsprechend den vorangestellten Zitaten^[8] – bestmöglich zu ordnen. Zur Auswahl „chemisch verwandter“ Verbindungen für das von ihm jeweils bearbeitete Problem stehen ihm zahlreiche Möglichkeiten offen (Abb. 3): Er kann topologische Gesichtspunkte wie die Koordinationszahl (Abb. 2) und – insbesondere bei „isokonjugierten Systemen“ – die Verknüpfung der Einzel-Bausteine oder deren räumliche Anordnung zugrundelegen (Abschnitt 2.2) oder in Hetero-Systemen die unterschiedlichen Gerüstpotentiale (Abschnitt 2.4) sowie die jeweilige Anzahl der Valenzelektronen als Hauptkriterien verwenden (Abb. 3).

Die weitverbreitete und nützliche Unterteilung größerer Moleküle in „Grundsysteme“ und „Substituenten“ und deren Vergleich anhand der Betrachtungen von Störungen 1. und 2. Ordnung^[20] hat sich auch für Organosilicium-Verbindungen bestens bewährt und soll daher im folgenden an den extremen σ -Donoreffekten β -ständiger Trimethylsilyl-Gruppen^[1, 3] (Abschnitt 2.5.1), den „internen und externen“ Störungen 1. Ordnung des Benzol- π -Systems^[1, 2, 43] (Abschnitt

2.5.2), der Störung 2. Ordnung des Acetylen- π -Systems durch H_3Si -Substituenten^[1, 44] (Abschnitt 2.5.3) sowie der Einelektronen-Oxidation von Organosilicium-Verbindungen (Abschnitt 2.5.4) näher erläutert werden.

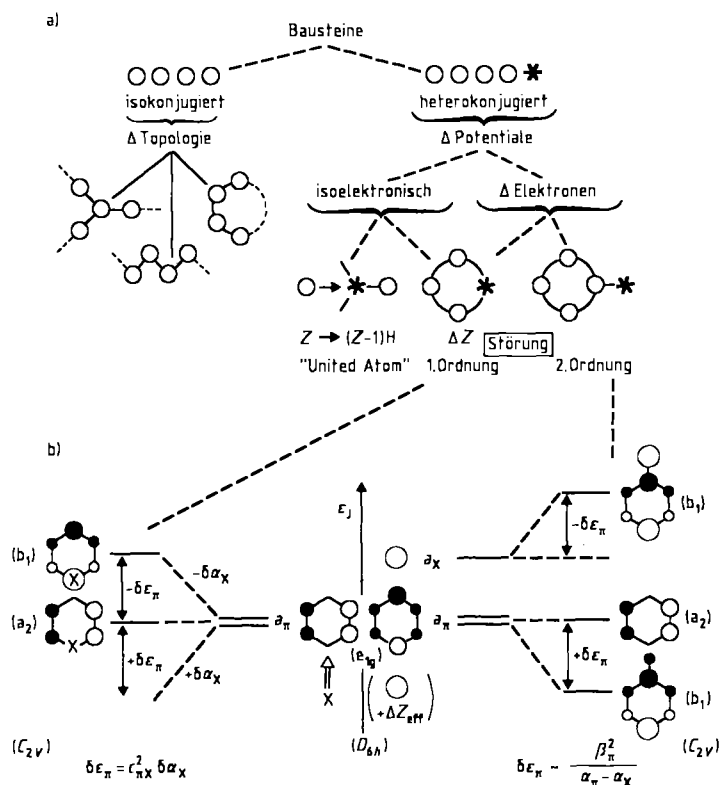


Abb. 3. Kriterien zur Definition „chemisch verwandter“ Verbindungen: a) Unterteilung in topologisch bestimmte „isokonjugierte“ und potentialbestimmte „heterokonjugierte“ Systeme, welche sich zweckmäßig in iso(valenz)-elektronische und solche mit verschiedener Elektronenanzahl sowie je nach Störung 1. Ordnung durch Substitution im Molekülgerüst oder Störung 2. Ordnung durch zusätzliche Substituenten weiter spezifizieren lassen. b) Störungen 1. und 2. Ordnung am Beispiel von Benzol [20]: Erniedrigung der Symmetrie $D_{6h} \rightarrow C_{2v}$ durch Monosubstitution hebt unter anderem die Entartung der $\pi(e_{1g})$ -Molekülorbitale auf. Dabei führt eine Störung 1. Ordnung durch Substitution im Molekülgerüst (außerhalb einer π -Knotenebene) zur Eigenwerterniedrigung $-\delta\epsilon_\pi$ durch Elektronendonoren und zur Erhöhung $+\delta\epsilon_\pi$ durch Elektronenacceptoren. Bei einer Störung 2. Ordnung werden Molekülorbitale gleicher Symmetrierasse gemischt und durch zusätzliche bindende ($\circ-\circ$) Wechselwirkung um $+\delta\epsilon_\pi$ gesenkt oder durch die entsprechende antibindende ($\circ-\bullet$) Wechselwirkung um $-\delta\epsilon_\pi$ angehoben. Störungen 1. Ordnung wie $\delta\alpha_x$ sind dem Quadrat der Koeffizienten $c_{\mu\pi}^2$ des gestörten Zentrums μ proportional, während solche 2. Ordnung mit dem Quadrat des Wechselwirkungs-Parameters β_π^2 sowie mit sinkender Energiedifferenz $\Delta\alpha$ zwischen den Ausgangsniveaus zunehmen.

2.5.1. Extreme Donorwirkungen β -ständiger Trimethylsilyl-Gruppen

Die vor etwa 20 Jahren entdeckte^[45] Donorwirkung von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Substituenten, welche insbesondere die positive Ladung in Radikalkationen stabilisiert (Abschnitt 2.5.3), ist an den erniedrigten 1. Ionisierungsenergien von π -Systemen wie Ethen oder Benzol oder von Molekülen mit nichtbindenden Elektronenpaaren wie Sulfiden oder Aminen abzulesen^[1, 40, 46] (Tabelle 2).

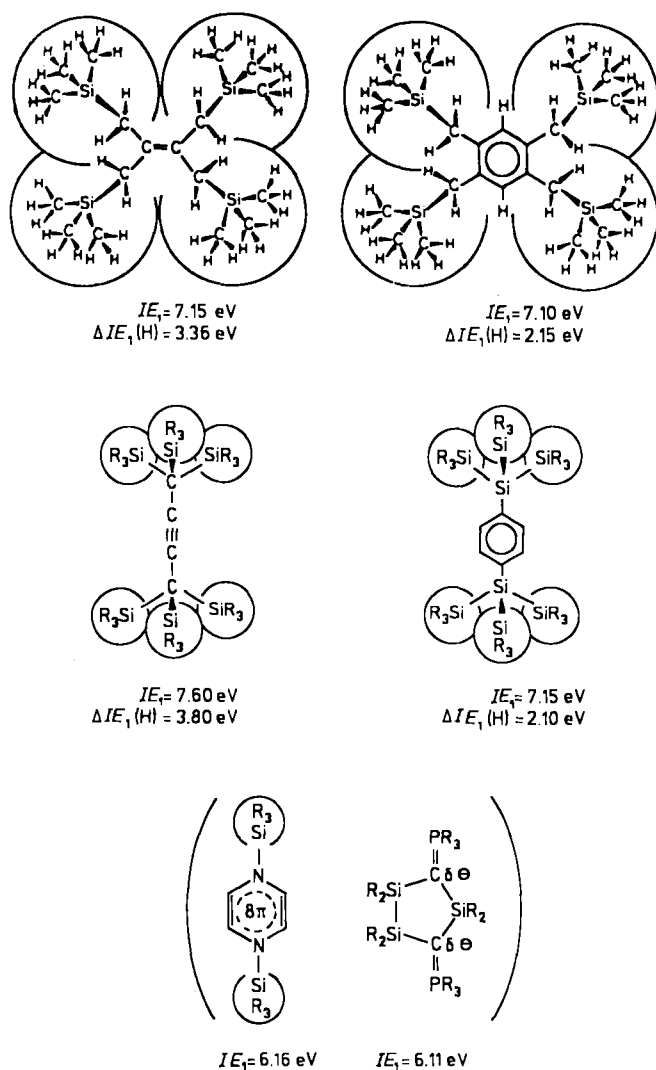
Wie aus den Substituenteneffekten $\text{SiH}_3 < \text{CH}_3 \sim \text{Si}(\text{CH}_3)_3 < \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^[1, 40] ersichtlich ist, werden die vertikalen 1. Ionisierungsenergien durch Trimethylsilylmethyl-Gruppen stets am stärksten gesenkt^[1]. Dabei hängen

Tabelle 2. Donor-Wirkung $\Delta I E_1^*(H)$ [eV] von Substituenten $CH_2Si(CH_3)_3$ auf die π -Systeme Ethen und Benzol sowie die S- und N-Systeme mit freiem Elektronenpaar (siehe Text). $R = CH_3$.

	X = H	SiH_3	R	SiR_3	CH_2SiR_3	$\Delta I E_1^*(H)$
a	10.51	10.37	10.03	9.86	\Rightarrow 9.10	1.41
b	9.25	(9.11)	8.44	8.7	\Rightarrow 7.86	1.39
c	10.45	9.7	8.67	8.74	\Rightarrow 8.04	2.41
d	10.85	9.7	8.44	8.60	\Rightarrow 7.66	3.19

die Differenzen $\Delta I E_1^*(H)$ zum unsubstituierten Grundsystem unter anderem vom substituierten Zentrum μ (Ethen: $c_{\pi\mu}^2 = 0.5 >$ Benzol: $c_{\pi,1/4}^2 = 0.33$ sowie $Z_{eff}(N) > Z_{eff}(S)$) und von dessen Umhüllung ab.

Dies wird besonders an den tetrasubstituierten Ethen- und Benzol-Derivaten deutlich (Schema 20), bei denen die voluminösen $(H_3C)_3Si$ -Gruppen abwechselnd oberhalb und unterhalb der Molekülebene angeordnet sind: Es resultieren jeweils angenähert tetraedrisch umhüllte Radikalkationen.



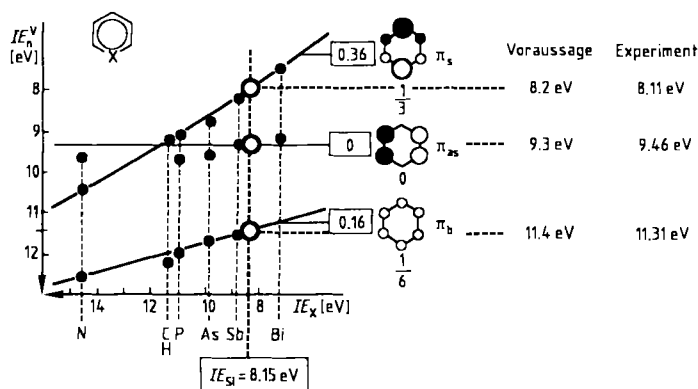
Schema 20. Repräsentative Poly(trimethylsilyl)-substituierte Organosilicium-Verbindungen mit ungewöhnlich niedrigen 1. vertikalen Ionisierungsenergien. $R = CH_3$.

deren Erzeugung vergleichbare Ionisierungsenergien ($\sum_{\mu} c_{\pi\mu}^2 = 1^{(1)}$) erfordert. Mehrfach R_3Si -substituierte Methyl- und Silyl-Gruppen führen – wiewohl nicht additiv^[1, 43 b] – ebenfalls zu beträchtlichen Differenzen $\Delta I E_1^*(H)$ (Schema 20). Dagegen beruhen die niedrigsten, bislang für Organosilicium-Verbindungen aufgefundenen 1. Ionisierungsenergien, welche nur noch $\approx 1 \text{ eV}$ über der des Natriumatoms (!) liegen, nicht auf den Effekten β -ständiger R_3Si -Substituenten, sondern auf substanzspezifischen Gegebenheiten wie im formal acht π -Elektronen enthaltenden 1,4-Diazin-System^[1] oder auf der Wechselwirkung zwischen den Carbanion-Zentren im Fünfring-Bisylid^[1] (Schema 20, in Klammern). Diese Zuordnung verdeutlicht zugleich die Ursache des „ β -Trimethylsilyl-Donoreffektes“: Die positive Ladung der entstehenden Radikalkationen (Abschnitt 2.5.4) kann überwiegend durch sogenannte „ π/σ_{CSi} - oder n_E/σ_{CSi} -Hyperkonjugation“ in die $(H_3C)_3Si$ -Gruppen delokalisiert und so stabilisiert werden (vgl. Abschnitt 2.5.2).

2.5.2. Silicium-Störungen 1. Ordnung des Benzol- π -Systems

Bei Betrachtung von Organosilicium-Verbindungen mit einem für Molekülzustände sensibilisierten Auge (Schema 1 und Abb. 1 b) werden zahlreiche Beispiele entdeckt, die sich mit Störungsargumenten 1. und 2. Ordnung^[2, 20] erläutern und damit auf „chemisch verwandte“ Moleküle in äquivalenten Zuständen anwenden lassen. Klassisches „Turngerät“ hierfür ist das 6π -Elektronen-System des Benzols (Abb. 3 b), bei dem Substitution durch Symmetrieeinbringung die Entartung der π -Zustände aufhebt und das infolge seiner π -Knotenebenen, d. h. „Elektronendichte-Nullstellen“, für bestimmte Substitutionsmuster ungestörte Standard-Zustände aufweist. Hier sollen „interne“ Störungen 1. Ordnung an der Voraussage der π -Ionisierungsenergien von Silabenzol^[2] und „externe“ durch die Parametrisierung der σ -Donorwirkungen β -ständiger Trimethylsilyl-Gruppen^[1, 43] vorgeführt werden.

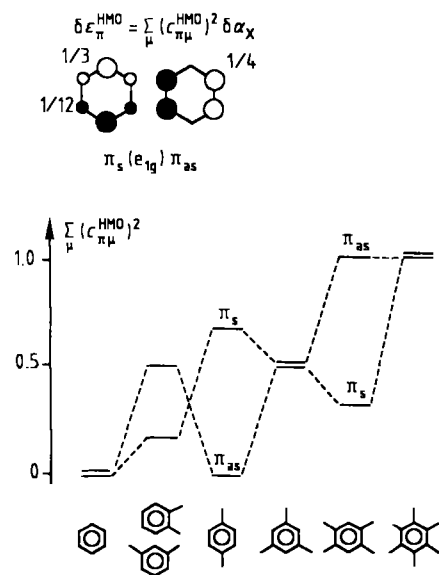
Voraussage der Silabenzol- π -Ionisierungsenergien: Bekannt^[47] war die Korrelation der PE-spektroskopisch bestimmten vertikalen π -Ionisierungsenergien von Benzol und seinen Monohetero-Derivaten $(HC)_5ER$ mit den Ionisierungsenergien ($^4S_{3/2} \rightarrow ^3P_0$) der störenden Atome E (Schema 21), deren Steigungen die Koeffizientenquadrate $c_{\pi\mu}^2$ der gestörten Zentren μ wiedergeben (vgl. Abb. 3 b).



Schema 21. Korrelation der π -Ionisierungsenergien von Heterobenzolen H_5C_5X und korrekter Voraussage für Silabenzol [2]. Zu den Experimenten siehe [22].

Einsetzen der Si-Ionisierungsenergie von 8.15 eV führte bereits 1977^[2] zur korrekten näherungsweisen Voraussage der erst vier Jahre später nach Entwicklung einer Kurzwegpyrolyse-Apparatur^[48] experimentell bestimmten Ionisierungsenergien von Silabenzol^[22], eines nur im „unimolekularen“ Gasstrom stabilen Moleküls^[49] (Schema 6). Vor allem die 8.11 eV-Bande half bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen durch PE-spektroskopische Echtzeit-Gasanalytik^[48].

Parametrisierung der σ -Donorwirkungen β -ständiger Trimethylsilyl-Gruppen: Nach dem einfachen Benzol- π -Störungsmodell (Abb. 3b) lassen sich mit den HMO-Koeffizientenquadrat-Summen $\sum_{\mu} (c_{\mu}^{\text{HMO}})^2$ aus den vorgegebenen Beträgen für π_s (1/3 und 1/12) sowie für π_{as} (1/4) charakteristische Störungs-Eigenwertmuster für Derivate ableiten (Schema 22). Zur Korrelation mit den PES-Ionisierungsenergien ist, da $IE_2^v = 9.00$ eV des monosubstituierten und $IE_2^v = 8.75$ eV des 1,4-disubstituierten Derivates vom Erwartungswert $IE_2^v(\pi_{as}) = 9.24$ eV abweichen, eine zusätzliche induktive Korrektur $\Delta\sigma_{\text{CH}_2\text{CSiR}_3}$ erforderlich, welche sich zusammen mit dem Störparameter $\Delta\sigma_{\text{CH}_2\text{SiR}_3}$ durch Ausgleichsrechnung ermitteln läßt^[1] (Schema 22, Tabelle 3).



Schema 22. π -Störungen 1. Ordnung für $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -substituierte Benzole (vgl. Text). Die Substituenten sind durch Striche angedeutet.

Die lineare Beziehung (Tabelle 3), mit den π -Ionisierungsenergien $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierter Benzole auf + 0.2 eV

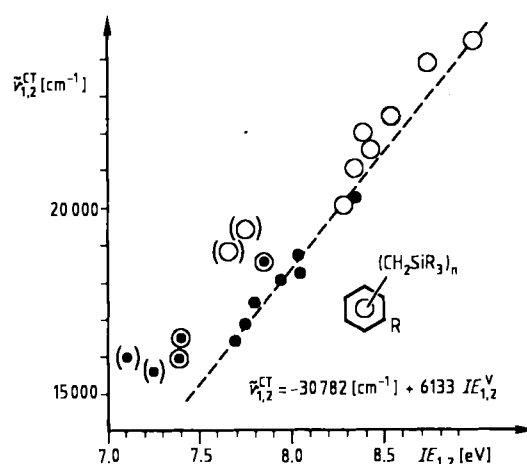
Tabelle 3. Zahlenwerte zu Schema 22. Benzol-Substituenten:
R = $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

	– (Benzol)	Substitutionsmuster		
		1	1,2	1,3
IE_1^v [eV]	9.24	8.35	8.05	8.05
IE_2^v [eV]	9.24	9.00	8.55	8.40
	1,4	Substitutionsmuster		
		1,3,5	1,2,4,5	komplett
IE_1^v [eV]	7.75	7.85	7.10	7.40
IE_2^v [eV]	8.75	7.85	7.75	7.40

$$IE_n^v = 9.24 - [\sum_{\mu} (c_{\mu}^{\text{HMO}})^2 \delta \alpha_n + \sum_n \Delta \sigma_n] \Rightarrow \delta \alpha_n = 1.33 \text{ eV}; \Delta \sigma_n = 0.24 \text{ eV}$$

vorausgesagt werden können^[1,43a], zeigt zugleich, daß zur extremen Donorwirkung von β -Trimethylsilyl-Gruppen (Abschnitt 2.5.1) zusätzlich zur „ π/σ_{SiC} -Hyperkonjugation“ auch ein induktiver Effekt (Abschnitt 2.4: $Z_{\text{eff}}(\text{Si}) < Z_{\text{eff}}(\text{C})$) beiträgt. Ein Vergleich mit den analog erhaltenen Parametern für Methylgruppen, $\delta \alpha_{\text{CH}_3} = 0.86$ eV und $\Delta \sigma_{\text{CH}_3} = 0.09$ eV^[1,43a], verdeutlicht die beträchtliche Störung des Benzol- π -Systems durch $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -Substituenten, welche z. B. die 1. Ionisierungsenergie des 1,2,4,5-Derivates (7.1 eV, Tabelle 3) unter die des tetracyclischen Pyrens (7.4 eV) oder von *p*-Phenylendiamin (7.3 eV) senkt.

Die sterische Überfüllung Poly(trimethylsilylmethyl)-substituierter Benzole wird z. B. aus einer Korrelation der Gasphasen-Ionisierungsenergien mit den Charge-Transfer-Anregungsenergien ihrer Tetracyanethylen(TCNE)-Komplexe in Lösung deutlich (Schema 23).

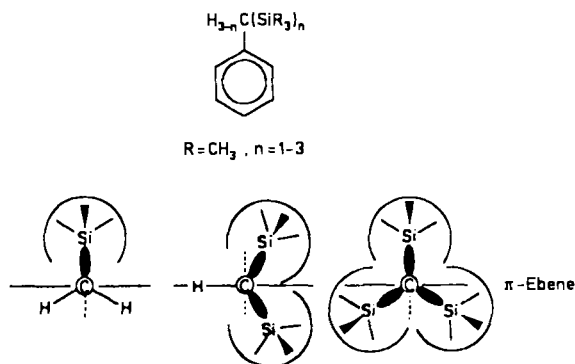


Schema 23. „Reagensglas-PE-Spektrometer“: Korrelation der Charge-Transfer-Anregungsenergien von Tetracyanethylen-Komplexen mit π -Ionisierungsenergien $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -substituierter Benzole (vgl. Text). ● = $IE_1^v/v_{1,2}^{\text{CT}}$; ○ = $IE_2^v/v_{1,2}^{\text{CT}}$.

Die vier eingeklammerten und die drei eingekreisten Werte für hochsubstituierte Derivate weichen wegen des sterisch erzwungenen größeren Abstandes zwischen $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -umhülltem Donor- und dem stets gleichen Acceptor-Molekül TCNE von der sonst zufriedenstellend linearen Beziehung ab. Diese ermöglicht es, aus einfach durchzuführenden UV-Messungen – quasi als „Reagensglas-Photoelektronenspektrometer“ – die 1. und 2. Ionisierungsenergien aus den CT-Anregungsenergien der in Lösung gebildeten Donor-Acceptor-Komplexe zu bestimmen.

Auch die Donoreffekte von Poly(trimethylsilyl)methyl-Substituenten $(\text{R}_3\text{Si})_n\text{H}_3\text{C}$ (R = CH_3) lassen sich als Störungen 1. Ordnung parametrisieren^[1,43b]. Dabei kann man vereinfacht von konstanten Koeffizientenquadraten im Sechsring ausgehen und die unterschiedliche Anzahl β -ständiger $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen durch winkelabhängige Anteile ($\langle \cos^2 \omega \rangle$) von d_{CSi} - und d_{CH} -Bindungs- π -Komponenten berücksichtigen (Schema 24, Tabelle 4).

Wie ersichtlich resultieren für die Substituenten $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{HC}$ mit $2 \langle \cos^2 30^\circ \rangle = 1.5$ und $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{C}$ mit $1 \langle \cos^2 0^\circ \rangle + 2 \langle \cos^2 60^\circ \rangle = 1.5$ in den angegebenen Vorzugskonformationen identische und mit den experimentellen



Schema 24. Hyperkonjugations-Modell der π -Störungen 1. Ordnung durch Substitution von Benzol durch verschiedenartige $-\text{CH}_3$, $-(\text{SiR}_3)_n$ -Gruppen (siehe Text).

Ionisierungsenergien zufriedenstellend übereinstimmende Voraussagen: Beide Substituenten üben somit erwartungsgemäß die gleiche Störung aus (Tabelle 4: $IE_1^v = 8.10 \text{ eV}$).

Tabelle 4. Zahlenwerte zu Schema 24. $R = \text{CH}_3$.

$\text{H}_5\text{C}_6-\text{CX}^1\text{X}^2\text{X}^3$

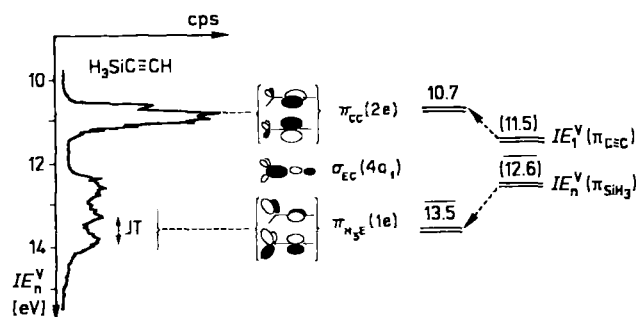
X^1	X^2	X^3	IE_1^v	IE_2^v
H	H	H	8.84	9.15
SiR_3	H	H	8.35	9.00
SiR_3	SiR_3	H	8.10	8.80
SiR_3	SiR_3	SiR_3	8.10	(< 8.9)

$$IE_1 = 9.25 - \sum_{\text{CX}} d_{\text{CX}}^m \langle \cos^2 \theta \rangle \Rightarrow d_{\text{CSi}} = 0.7 \text{ eV}, d_{\text{CH}} = 0.3 \text{ eV}$$

2.5.3. Silicium-Störungen 2. Ordnung des Acetylen- π -Systems

Bei Störungen 2. Ordnung (Abb. 3b) wechselwirken gleichsymmetrische Untereinheiten und spalten im MO-Modell in eine antibindende und eine bindende Linearkombination auf, wobei ihre „Mischung“ mit dem Quadrat des Wechselwirkungsparameters β_π^2 und abnehmender Energiedifferenz $\Delta\alpha$ zunimmt. Für Radikalkationenzustände eines Moleküls, bei denen die entsprechende Stabilisierung und Destabilisierung besonders deutlich sichtbar werden, bedeutet dies verschiedenartige Delokalisation der bei Ionisation hinterbleibenden positiven Ladung.

Einfachstes Beispiel für eine solche Störung 2. Ordnung bei Organosilicium-Verbindungen und zugleich für eine „ $\pi_{\text{CC}}/\sigma_{\text{SiH}_3}$ -Hyperkonjugation“^[1, 44] ist das im Gemisch mit Luft explosive Silylacetylen, welches sich formal in eine zy-



Schema 25. Silylacetylen: Paradebeispiel für hyperkonjugative Störung 2. Ordnung (vgl. Text).

lindersymmetrische Elektronendichte-Wolke um die CC-Bindung und die C_{3v} -symmetrische im „dreiflügeligen H_3Si -Propeller“ unterteilen läßt (Schema 25). Die Wechselwirkung zu den beiden gleichsymmetrischen ^2E -Radikalkationenzuständen von $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ wird bei Kalibrierung mit den Ionisierungsenergien IE_1^v von $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und dem Mittelwert $\overline{IE}_n^v(\text{SiH}_3)$ von H_3SiSiH_3 (Schema 17) klar erkennbar^[1, 44].

Einsetzen der Ionisierungsenergien in eine Wechselwirkungs-Determinante 2. Ordnung [Gl. (b)] liefert $\beta_{\text{CC}/\text{SiH}_3} = -1.2 \text{ eV}$ ^[1, 44]. Ein Vergleich mit dem analog für

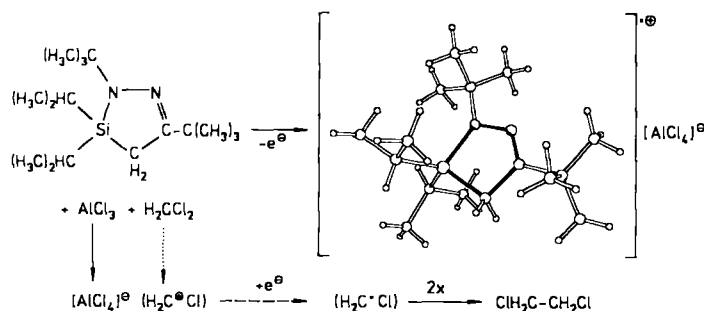
$$\beta_p = \sqrt{(\alpha_{\text{CC}} - \epsilon)(\alpha_{\text{SiH}_3} - \epsilon)} = \sqrt{(IE_1^v(\text{HC}\equiv\text{CH}) - IE_1^v)(\overline{IE}_n^v(\text{SiH}_3) - IE_1^v)} \quad (\text{b})$$

Methylacetylen erhaltenen Wechselwirkungs-Parameter $\beta_{\text{CC}/\text{CH}_3} = -2.1 \text{ eV}$ (vgl. Schema 17: $\alpha_{\text{CH}_3} = -14.2 \text{ eV}$) zeigt, daß die $\pi_{\text{CC}}/\sigma_{\text{CH}_3}$ -Hyperkonjugation – wie aufgrund des kürzeren $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ -Abstandes erwartet – noch effektiver ist. Mit den „experimentellen“ Parametern α_{CC} , α_{SiH_3} und $\beta_{\text{CC}/\text{SiH}_3}$ lassen sich z. B. die drei $\pi(e)$ -Ionisierungsenergien des beidseits substituierten Disilylacetylens $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiH}_3$ korrekt voraussagen^[44]. Insgesamt bewähren sich derartige „hyperkonjugative Wechselwirkungs-Modelle“ bei der Zuordnung und Interpretation zahlreicher PES-Ionisierungsmuster von Silicium-Verbindungen, z. B. der ebenfalls C_{3v} -Symmetrie aufweisenden Silylhalogenide H_3SiHal ^[11].

2.5.4. Einelektronen-Oxidationen von Organosilicium-Verbindungen

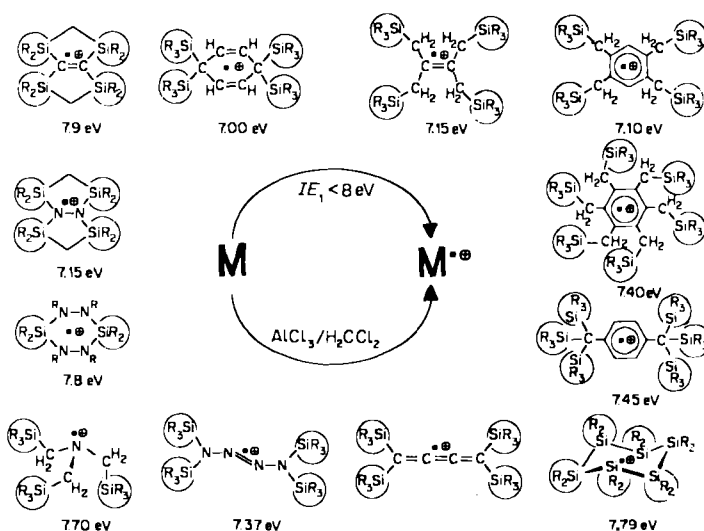
Die geringe effektive Kernladung von Silicium (Abschnitt 2.4) und vor allem die „hyperkonjugative“ Ladungsdelokalisation durch β -ständige Trimethylsilyl-Gruppen (Abschnitte 2.5.1 und 2.5.2) erniedrigen die PE-spektroskopisch bestimmten 1. Ionisierungsenergien von Organosilicium-Verbindungen gegenüber denen C-analoger Substanzen beträchtlich^[11] (vgl. Tabelle 2 sowie Schemata 20, 22 und 23). Hierdurch ist die Stabilisierung der positiven Ladung in den durch „vertikale“ Photoionisation innerhalb etwa 10^{-15} Sekunden erzeugten Organosilicium-Radikalkationen experimentell belegt. Daher ist wegen der häufig beobachteten Parallelität von Ionisierungspotentialen in der Gasphase und Oxidationspotentialen in Lösungsmitteln geringer Polarität zu erwarten^[1, 3, 50], daß auch eine chemische und mit $< 10^{-10}$ Sekunden weit langsamere „adiabatische“ Oxidation^[1, 3] möglich sein sollte und sich Salze $[\text{M}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}]$ mit Silicium enthaltenden Molekülkationen M^{\oplus} isolieren lassen müßten. Dies gelingt in der Tat. Schema 26 zeigt ein Beispiel^[51].

„Schlüssel“ zur bereits 1976^[52] entdeckten, selektiven Einelektronen-Oxidation von Organosilicium-Verbindungen mit AlCl_3 in wasserfreiem H_2CCl_2 ist vermutlich das durch Cl^{\ominus} -Abstraktion zum röntgenographisch charakterisierten Anion $[\text{AlCl}_4]^{\ominus}$ (Schema 26) intermediär gebildete Chlorcarbenium-Ion ($\text{H}_2\text{C}^{\oplus}\text{Cl}$). Dieses könnte mit dem für das $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -System cyclovoltammetrisch abgeschätzten Oxidationspotential von $+1.6 \text{ V}$ ^[50] zum gaschromatographisch nachgewiesenen ($\text{H}_2\text{C}^{\oplus}\text{Cl}$)-Radikal-Dimer 1,2-Dichlorethan^[51] reagieren^[50] (Schema 26). Die Korrelation der (oft irreversiblen) Oxidationspotentiale siliciumorgani-



Schema 26. Zum Mechanismus der selektiven Einelektronen-Oxidation durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ (vgl. Text).

scher Moleküle mit ihren ersten Ionisierungsenergien, $IE_1[\text{V}] = -4.58 + 0.78 IE_1[\text{eV}]^{[50]}$, erlaubt eine ungemein nützliche Voraussage: Alle Moleküle^[53], die eine – entweder PE-spektroskopisch oder durch UV-Messungen an geeigneten Donor-Acceptor-Komplexen (Schema 23) bestimmte – erste Ionisierungsenergie unter 8 eV aufweisen, sollten sich mit dem sauerstofffreien $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -System selektiv zu ihren Radikalkationen oxidieren lassen^[1, 3, 53] (Schema 27).

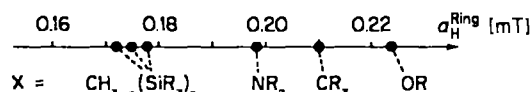
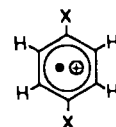


Schema 27. Repräsentative Beispiele für Organosilicium-Verbindungen mit $IE_1 < 8 \text{ eV}$ und ihre Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ zu Radikalkationen. $R = \text{CH}_3$. Angegeben ist IE_1 , soweit bekannt.

Die zum Nachweis und zur Charakterisierung paramagnetischer Spezies in Lösung bestgeeignete ESR/ENDOR-Spektroskopie^[10] liefert über die Grundzustände (Abb. 1 a) der in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung elegant erzeugbaren Organosilicium-Radikalkationen (Schema 27) vielfältige Informationen: Aus den Signalmustern lassen sich Spinverteilungen ablesen und Strukturänderungen infolge „adiabatischer Relaxation“ nachweisen. Temperaturabhängige Messungen ermöglichen darüber hinaus, moleküldynamische Vorgänge innerhalb der ESR/ENDOR-Zeitskala von $\approx 10^{-7}$ Sekunden zu erkennen, welche relativ zu den 10^{-15} Sekunden der vertikalen Photoionisation oder den nach $\approx 10^{-13}$ Sekunden einsetzenden Molekülschwingungen um Größenordnungen länger ist. Aus den umfangreichen ESR/ENDOR-Daten^[3] über die zahlreichen und verschiedenartigen Einelektronen-

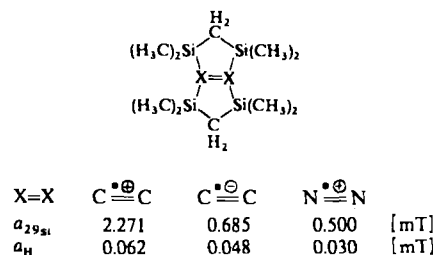
Oxidationsprodukte siliciumorganischer Verbindungen werden hier die folgenden als repräsentativ ausgewählt.

Spinverteilung: Radikalkationen der durch 1,4-Disubstitution erheblich gestörten Benzol-Derivate (Schema 22: $\sum_{\mu} c_{\pi\mu}^2 = 2/3$) zeigen die in Schema 28 angegebenen Kopplungen $a_{\text{H}}^{\text{Ring}}$ der vier äquivalenten Benzolwasserstoffatome.



Schema 28. Spinverteilung in substituierten Benzol-Radikalkationen (vgl. Text). $R = \text{CH}_3$.

Wie ersichtlich ermöglichen Substituenten $\text{CH}_3\text{--}_n(\text{SiR}_3)_n$ eine stärkere π -Spindelokalisation als „Prototyp-Donoren“ wie OR oder NR_2 . Dieser Befund ist – trotz der Verschiedenheit von Spin und Ladung – mit der PE-spektroskopisch belegten „hyperkonjugativen“ Stabilisierung der positiven Ladung (Schemata 20, 22 und 24) in den vertikal erzeugten Radikalkationen in Einklang. Aus den Kopplungskonstanten $a_{29\text{Si}}$ und $a_{\text{H}}^{\text{Si}(\text{CH}_3)_2}$ der $\text{M}^{\bullet+}$ - und $\text{M}^{\bullet-}$ -Radikationen^[3, 52, 54] mit vermutlich planarem Tetrasilabicyclo[3.3.0]octen-Gerüst (Schema 29) läßt sich ergänzend (vgl.

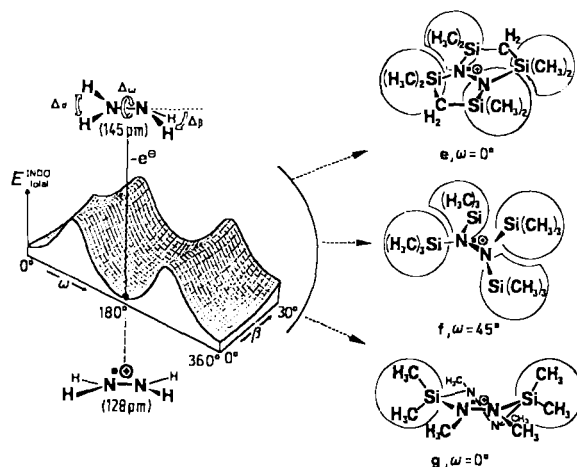


Schema 29. Spinverteilung in Tetrasilabicyclo[3.3.0]-Radikationen (vgl. Text).

Schema 28) ablesen, wie hoch im $\text{CC}^{\bullet+}$ -Radikalkation die π -Spindichte in den $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}$ -Einheiten ist, während in den beiden iso(valenze)elektronischen $\text{CC}^{\bullet-}$ - und $\text{NN}^{\bullet-}$ -Spezies das ungepaarte zusätzliche Elektron bevorzugt über den Bereich der zentralen Bindung verteilt ist.

Strukturänderungen bei der Einelektronen-Oxidation silylierter Hydrazine: Die Änderung von Energie und Elektronenverteilung beim „vertikalen“ Übergang vom Grundzustand eines Neutramoleküls $\Gamma(\text{M})$ in den seines Radikalkations $\Gamma(\text{M}^{\bullet+})$ (Abb. 1 a) führen nach Einsetzen der Moleküldynamik im Femtosekunden-Bereich^[55] zwangsläufig zu „adiabatischen“ Änderungen der zunächst „eingefrorenen“ Molekülkoordinaten. Wird nicht in der Gasphase „photoionisiert“, sondern in Lösung „chemisch oxidiert“, dann läßt sich die Struktur des nach $\text{M} + \text{Ox}^{\bullet+} \rightarrow \text{M}^{\bullet+} + \text{Red}$ erzeugten Oxidationsproduktes $\text{M}^{\bullet+}$ – in Übereinstimmung mit quantenchemischen „open shell“-Energie-

hyperflächen-Berechnungen^[1-3, 5, 7 a] – aus dem ESR-Signalmuster ablesen^[3, 53]. Für Hydrazin und seine $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Si}$ -Derivate werden folgende Befunde erhalten (Schema 30): Ausgangspunkt sind „INDO open shell“-



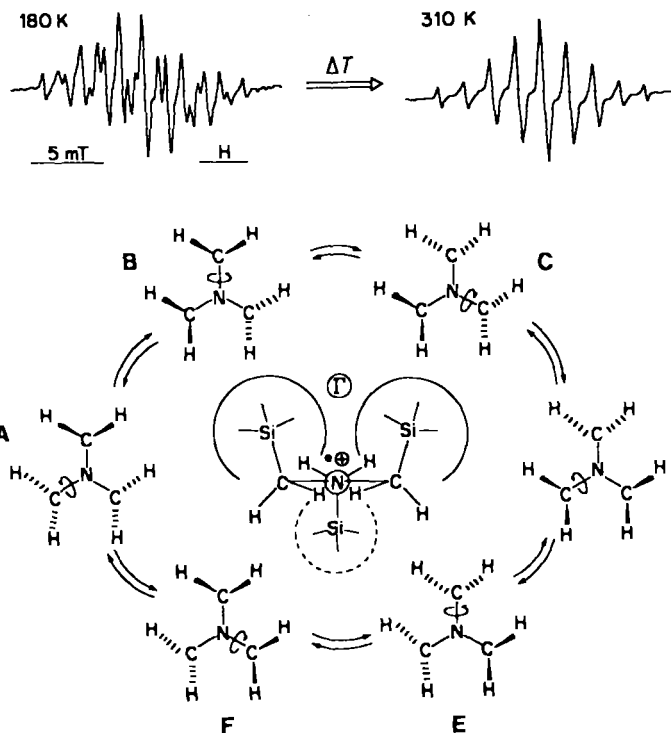
Schema 30. Energiehyperfläche für das Hydrazin-Radikalkation und ESR-bestimmte Strukturen von Organosilylhydrazin-Radikalkationen in Lösung (vgl. Text).

Hyperflächen für das sechsatomige N_2H_4^+ , dessen $3n - 6 = 12$ Freiheitsgrade näherungsweise in den drei Winkelkoordinaten $\alpha(\text{HNH})$, $\beta(\text{NNH}_2)$ und $\omega(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2)$ zusammengefaßt werden. Nach den aufgefundenen Energieminima ebnet sich das C_2 -Neutramolekül bei Eielektronenentnahme zum D_{2h} -Radikalkation ein; hierbei verkürzt sich nach den Rechnungen^[56 a] und der unterdessen gelungenen strukturellen Bestätigung^[56 b] der NN-Abstand von ≈ 145 pm um $\Delta d_{\text{NN}} \approx 17$ pm (!) auf ≈ 128 pm für die gebildete Dreielektronen/Zweizentren- π -Bindung.

Aus den berechneten winkelabhängigen ESR-Kopplungskonstanten^[56 c] sowie durch Vergleich mit PES-Ionisierungsenergien ergeben sich folgende Strukturänderungen der $(\text{H}_3\text{C})_n\text{Si}$ -substituierten Derivate bei Eielektronen-Oxidation^[3]: Der Bicyclus **e** ist – wie die enorme $n_{\text{N}}/n_{\text{N}}$ -Aufspaltung $\Delta IE_{1,2} = 1.8$ eV [56c] belegt – bereits als Neutramolekül weitgehend eingeebnet. Demgegenüber verkleinert sich der Diederwinkel des offenkettigen Derivates **f**, das wegen der geringen Differenz der n_{N} -Ionisierungsenergien von nur 0.2 eV nahezu senkrecht aufeinanderstehende Molekülhälften aufweisen muß, in seinem Radikalkation M^+ nach dessen a_{N} - und a_{H} -Kopplungen auf einen sterisch erzwungenen Minimalwert von noch $\omega \approx 45^\circ$. Für den oxidierten Tetraazadisila-Sechsring **g** beweist das ESR-Signalmuster eine Halbsessel-Konformation mit nur einer eingeebneten SiN^+NSi -Molekülhälfte; der intramolekulare „Umlapp-Vorgang“ ist langsam und erfolgt vermutlich erst außerhalb der ESR-Zeitskala von 10^{-7} Sekunden^[3]. Insgesamt ändern sich die Strukturen der drei „chemisch verwandten“ Silylhydrazin-Radikalkationen **e** bis **g** – trotz verbindungsspezifischer Eigenheiten – in gleicher Richtung und belegen so den Nutzen von „Modell“-Energiehyperflächen-Berechnungen^[5, 7 a].

Tris(trimethylsilylmethyl)amin-Radikalkation und seine „Zahnrad“-Dynamik: Viele der Organosilicium-Radikalkat-

ionen mit mehreren β -Trimethylsilyl-Gruppen (vgl. Schema 27) sind sterisch überfüllt und daher bezüglich Substituenten-Rotationen „starr“^[3]. Demgegenüber zeigt z.B. das planare $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}]_3\text{N}^+$, das zwischen den einzelnen Liganden größere Winkel $\angle \text{CNC} = 120^\circ$ aufweist, bei Temperaturerhöhung eine charakteristische ESR-Linienv verbreiterung^[57], welche die bei 180 K beobachteten 25 Signale ($1\text{N} + 3 \times 2\text{H}$) auf 9 ($1\text{N} + 6\text{H}$) bei 310 K verringert (Schema 31).



Schema 31. Temperaturabhängige ESR-Spektren und „Zahnrad“-Moleküldynamik des Radikalkations $\text{N}(\text{CH}_2\text{SiR}_3)_3^+$, $\text{R} = \text{CH}_3$. In A–F wurden die R_3Si -Gruppen weggelassen.

Ursache sind innerhalb des ESR-Zeitfensters von 10^{-6} – 10^{-8} Sekunden stattfindende Rotationen jeweils eines der $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -Substituenten auf die andere Seite der NC_3 -Molekülebene, welche stets nur Platz für zwei der voluminösen $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen bietet und daher zu zahnradartig gekoppelten Umlapp-Vorgängen (Schema 31: A bis F) sowie zu im Zeitmittel äquivalenten H_2C -Wasserstoffatomen führt^[3, 57].

Zusammenfassend sei festgestellt, daß alle Organosilicium-Verbindungen mit 1. vertikalen Ionisierungsenergien < 8 eV (Schema 27) durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ (Schema 26) zu ihren Radikalkationen oxidiert werden können^[1, 3]. Ihre ESR/ENDOR-Signalmuster^[3] belegen durch Si-Substitution beeinflusste Spinverteilungen (Schemata 28 und 29), charakteristische Strukturänderungen (Schema 30) und innerhalb der ESR-Zeitskala ablaufende moleküldynamische Vorgänge (Schema 31). Diese lassen am Beispiel der temperaturabhängigen ESR-Signalmuster von Radikationen^[3] als weitere Zustandsgröße (Abb. 1) die Speicherung innerer Energie in den $3n - 6$ Freiheitsgraden n -atomiger dreidimensionaler Moleküle sichtbar werden.

3. Silicium-Chemie: Molekülzustände als Retrospektive oder als Perspektiven?

Ein Bericht wie der vorliegende (vgl. Fußnote zur Überschrift) kann angesichts der „Ströme“ von Silicium-Verbindungen^[7] und des „Meeres“ ihrer Molekülzustände^[7] bestenfalls Teilaspekte an ausgewählten Beispielen aufzeigen. Dabei sollte nie vergessen werden, daß das formal durch Verknüpfung von Zentren mit bestimmten Potentialen durch zugehörige Elektronen beschreibbare „chemische Individuum“ je nach seiner Energie unterschiedliche Struktur und Dynamik und daher auch verschiedenartige Eigenschaften aufweist. Mit einer solchen Feststellung ist jedoch dem präparativ arbeitenden Chemiker wenig geholfen, der durch „chemische Intuition“ die Vielfalt von Verbindungen auf seine Weise ordnen möchte. Das hier vorgeschlagene Vorgehen^[2], „äquivalente Zustände chemisch verwandter Moleküle“ anhand ihrer Meßdaten, d. h. so „experimentnah“ wie möglich, und gestützt auf quantenchemische Modelle sowie Berechnungen vergleichend zu betrachten, ist – obwohl nützlich und bewährt^[1–7] – im Hinblick z. B. auf Kraftfeld-Näherungen oder statistische Methoden nicht das einzig mögliche. Ein Gleiches gilt für die besonders betonten Meßtechniken der PES^[1, 9] und ESR/ENDOR^[3, 10]-Spektroskopie, obwohl sie vorteilhaft in verschiedenen Zeitdomänen angesiedelt sind, die mit ihnen untersuchten Molekülen besonders starke Störungen zeigen und sich die gemessenen Energiedifferenzen oder Spinpopulationen z. B. via Koopmans' Theorem oder der McConnell-Beziehung mit Ergebnissen von Näherungsrechnungen auch für größere Moleküle^[2] korrelieren lassen. Mit diesen und weiteren Vorbehalten sei daher abschließend gefragt, inwieweit im Sinne der Eingangszitate „Kenntnisse organisiert“ (Abschnitt 3.1) und „vernünftige Fragen gestellt“ (Abschnitt 3.2) werden können.

3.1. Retrospektive: Struktur, Energie und Ladungsverteilung

Vorab sei erneut darauf hingewiesen, daß auch ein präparativ orientierter Silicium-Chemiker „Molekül-Fingerabdrücke“, d. h. Molekülzustands-Muster, bei der instrumentalanalytischen „spektroskopischen“ Charakterisierung seiner Verbindungen tagein, tagaus betrachtet. Bei den „nicht in Flaschen füllbaren“ reaktiven Molekülen wie Phenylsilaisocyanid (Schema 3), Dichlorsilandiyl (Schema 12), Silabenzol (Schema 21) oder dem 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol-Radikalanion (Schema 4) sind sie häufig die einzigen Nachweismöglichkeiten^[1, 3, 7 e].

Zusätzliche Informationen, die in den spektroskopischen Molekülzustands-Mustern von Silicium-Verbindungen enthalten sind, lassen sich trotz ihrer Komplexität oft dann nutzbringend auswerten, wenn äquivalente Zustände chemisch verwandter Verbindungen zum Vergleich herangezogen und jeweils markante Teilaspekte (Abb. 1) bei der Interpretation betont werden. Dazu zählen die Verknüpfung von „Modell-Bausteinen“ (Abb. 3, Schemata 5, 8, 10, 22 und 25 sowie Tabellen 2 und 3), die geringe effektive Kernladung von Si (Abschnitt 2.4 sowie Schemata 5, 21 und 27), die Ladungsverteilung (Abschnitt 2.5 sowie Schemata 4, 5, 16, 17 und 19) oder Struktur-Energie-Beziehungen (Abschnitt

2.2.2 sowie Schemata 3, 19 und 30). Alle diese Teilaspekte überlappen – wie beispielsweise die Diskussion der extremen Donoreffekte β -ständiger $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen aufzeigt (Abschnitt 2.5.1, Schemata 22–24 und 27 sowie Tabellen 3 und 4) – und sind durch die spezifische Dynamik des jeweils betrachteten Molekülzustandes zu ergänzen (Schema 31). Quantenchemische Modelle (Schemata 5, 13, 16 und 17), auf ihnen aufbauende Störungen 1. oder 2. Ordnung (Abschnitt 2.5.2 und 2.5.3 sowie Schemata 4, 12, 17, 28 und 29) und numerisch genaue Berechnungen von Moleküleigenschaften (Schemata 3, 8, 10, 12 und 30) sind teils Ausgangspunkt und in jedem Fall eine nicht zu unterschätzende Hilfe bei der Auswertung von Experimenten^[7]. Im Text angeführte und experimentell bestätigte quantenchemische Voraussagen betreffen z. B. die Existenz von $\text{H}_5\text{C}_6\text{-N}\equiv\text{Si}$ (Schema 3) sowie von Ge_6 -Prisman und Si_8 -Cuban (Abschnitt 2.2.2) oder die durch Hyperflächen-Berechnungen abgeschätzten Strukturänderungen und ESR-Signalmuster von Organosilylhydrazin-Radikalkationen (Schema 30). Molekülzustands-Korrelationen^[1–7] bewähren sich auch bei den hierfür ausgewählten Beispielen wie der Birch-Protonierung von Benzol-Radikalanionen (Schema 4), der Abschätzung des Silabenzol- π -Ionisationsmusters (Schema 21), der linearen Regression $IE_{1,2}^*/\bar{v}_{1,2}^{\text{CT}}$ (Schema 23) oder der Einelektronen-Oxidierbarkeit von Molekülen mit erster Ionisierungsenergien unter 8 eV durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ (Schema 27).

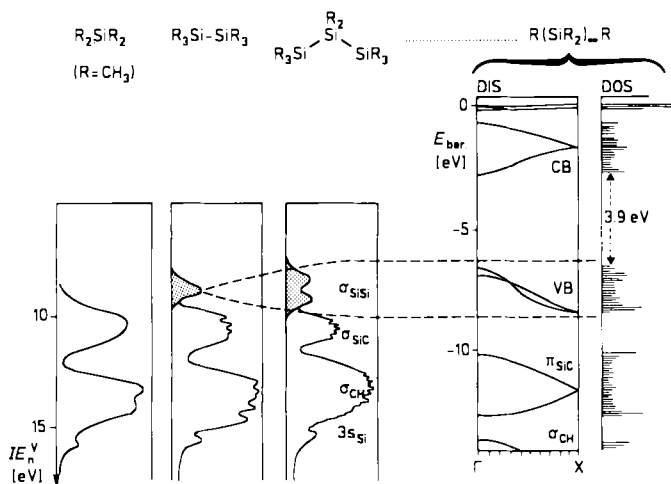
Insgesamt tragen diese und weitere Details der Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen^[1–7] zu wissenswerten und tagtäglich verwendbaren Grundlagen der Silicium-Chemie bei. Insbesondere die Molekülzustands-Vergleiche von Silicium – z. B. mit iso(valenz)elektronischen Kohlenstoff-Verbindungen^[1–7, 58] lassen sich durch vielfältige, mit andersartigen Meßmethoden gewonnene Daten ergänzen und auf zahlreiche weitere Verbindungen ausdehnen. Dabei werden verstärkt die unterschiedlichen Substituenteneffekte auf die einzelnen Molekülzustände (Abb. 1) deutlich, welche zu nützlichen Gesichtspunkten für Planung und Auswertung von Experimenten führen^[1–7, 58]. Die Frage nach dem Nutzen von „Molekülzustands-Betrachtungen“ für den präparativ arbeitenden Silicium-Chemiker (Abschnitt 1) ist daher eindeutig positiv zu beantworten. Diese Feststellung soll ein Ausblick mit der Molekülzustands-Lupe (Schema 1) auf aktuelle und teils ungelöste Silicium-Probleme weiterhin untermauern und abrunden.

3.2. Perspektiven: Bandstrukturen, Rydberg-Zustände, Kontakt-Ionenpaare und mikroskopische Reaktionsabläufe

Die in vollem Schwung befindliche Weiterentwicklung der Silicium-Chemie betrifft unter anderem Projekte, bei denen Molekülzustands-Meßdaten und ihre Interpretation eine wichtige Rolle spielen. Von diesen werden die im Titel genannten als repräsentativ ausgewählt und skizziert.

Bandstrukturen von Polysilanen: Diese Strukturen sind von Interesse für neue photoleitende Materialien^[7 d, 59] mit niedrigen Ionisationsschwellen und schmalen Valenzbändern. Wie bereits ausgehend von den Radikalkationszustands-Vergleichen SiH_4/CH_4 (Schema 16) und vor allem

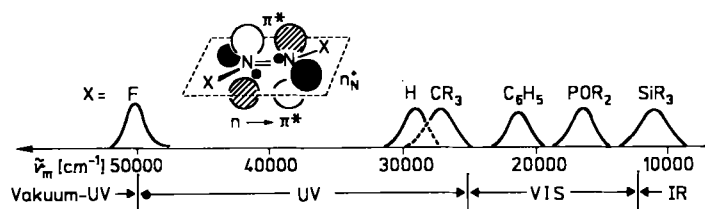
von $\text{H}_3\text{SiSiH}_3/\text{H}_3\text{CCH}_3$ (Schema 17) diskutiert, führt die niedrige effektive Kernladung der Si-Zentren zu niedrigen σ_{SiSi} -Ionisierungsenergien. Dies gilt insbesondere für permethylierte Polysilane (Abschnitt 2.2.1), deren niederenergetische PE-spektroskopische Bandenmuster bereits vor nunmehr 18 Jahren^[15] mit einem SiSi-Bindungsmodell (Schema 5: $\alpha_{\text{SiSi}} \approx 8.7 \text{ eV}$, $\beta_{\text{SiSi/SiSi}} \approx 0.5 \text{ eV}$) interpretiert wurden. Die Bandstruktur für Polymere $\text{R}(\text{SiR}_2)_\infty\text{R}$ mit unendlicher Kettenlänge läßt sich heutzutage^[60] quantenchemisch berechnen^[61] (Schema 32).



Schema 32. Ionisationsmuster permethylierter Silane (vgl. Schema 5) und berechnete Bandstruktur-Dispersion (DIS) und Zustandsdichte (DOS) für Polymethylsilan $\text{R}(\text{SiR}_2)_2\text{R}$.

Die ab-initio-Berechnungen mit Bloch-Funktionen^[60] werden mit den PES-Ionisierungsenergien von Silanen^[1, 15] kalibriert^[61]. In ihnen läuft der Wellenvektor \mathbf{k} von $\Gamma(\mathbf{k} = 0)$ bis $\text{X}(\mathbf{k} = \pi/a)$, wobei a den Gitterabstand repräsentiert. Die erhaltene Zustands-„Dispersion“ (Schema 32: DIS) zeigt ein „3p“-Valenzband VB von etwa 2 eV Breite mit einer Ionisations-Schwelle von $\approx 5.9 \text{ eV}$ (zum Vergleich: Polyacetylen $\text{H}(\text{HC} \equiv \text{CH})_\infty\text{H}$ ^[59]: Schwelle 2.2 eV, Breite 5–6 eV). Darüber befindet sich ein 3.9 eV entferntes, ungefülltes $4s_{\text{Si}}$ -Leitfähigkeits-Band CB, und tiefer liegen u. a. π_{SiC} , σ_{CH} und $3s_{\text{Si}}$ -Bänder^[59, 61]. Das ebenfalls skalenadjustierte Zustandsdichte-Diagramm^[61] (Schema 32: DOS) stimmt mit X-PES-Meßwerten (vgl. Schemata 15 und 16) zufriedenstellend überein, welche die berechnete niedrige Ionisations-Schwelle und die geringe Breite des Valenzbands bestätigen^[59]. Hier sei zusätzlich hervorgehoben, daß die M^{\oplus} -Zustandsbetrachtung von Silanen $\text{R}(\text{SiR}_2)_{1-5}\text{R}$ ^[15] auch heute – 18 Jahre später – als Interpretationshilfe dienen kann und die PES-Meßdaten^[1, 15] erneut von Nutzen sind.

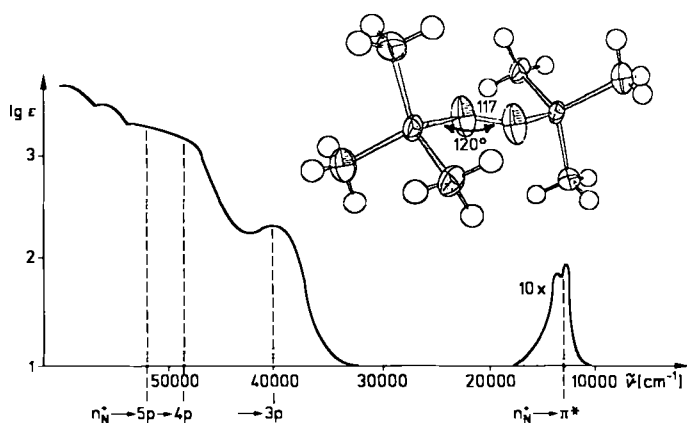
Rydberg-Zustände der blauen Silicium-Azoverbindung $\text{R}_3\text{Si-N=N-SiR}_3$: Eines der „sichtbaren Wunder“ der Organosilicium-Chemie ist die unerwartete blaue Farbe von Bis(trimethylsilyl)diimin(-diazen)^[62], dessen $\text{n}_\text{N}^+ \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie (vgl. Schema 33) gegenüber der von Difluoridiimin F-N=N-F um nahezu $40\,000 \text{ cm}^{-1} \approx 5 \text{ eV}$ und gegenüber der des farblosen, iso(valenz)elektronischen Di-tert-butyl-Derivates immerhin noch um $14\,500 \text{ cm}^{-1} \approx 1.8 \text{ eV}$ ^[62] erniedrigt ist.



Schema 33. $\text{n} \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien repräsentativer Azo-Verbindungen. $\text{R} = \text{CH}_3$.

Zur Ursache der enormen bathochromen Verschiebungen des $\text{n}_\text{N}^+ \rightarrow \pi^*$ -Überganges^[62] im blauen Vierzentren-Chromophor Si-N=N-Si , welche die Verschiebung durch zwei Phenyl-Substituenten im 14-Zentren- π -System des orangefarbenen Azobenzols übertrifft, liefert die Kristallstruktur von $\text{R}_3\text{Si-N=N-SiR}_3$ ^[1, 2, 62] Hinweise (Schema 34). Sie zeigt – bei normalen Winkeln $\angle \text{SiNN} = 120^\circ$ – eine drastisch verkürzte N=N -Bindungslänge von nur 117 pm, d. h. halben Weges zwischen der in C-Azoverbindungen, $d_{\text{N=N}} \approx 125 \text{ pm}$, und elementarem Stickstoff mit $d_{\text{N=N}} = 111 \text{ pm}$! Somit liegt ein weiteres und andersgeartetes Beispiel (vgl. Schema 19) einer Strukturverzerrung infolge der unterschiedlichen effektiven Kernladungen von Si und N vor (Abschnitt 2.4.2), welches erneut die hohe Elektronendichte ($\text{IE}_1 = 7.1 \text{ eV}$ ^[1, 62]) um die Si-substituierten N-Zentren verdeutlicht.

Grundsätzliche Bedeutung hat die Zuordnung der im kürzerwelligen UV- und Vakuum-UV-Bereich aufgefundenen und teilweise überlappenden Absorptionsbanden von $\text{R}_3\text{Si-N=N-SiR}_3$ (Schema 34). Von den nach einer MO/CI-

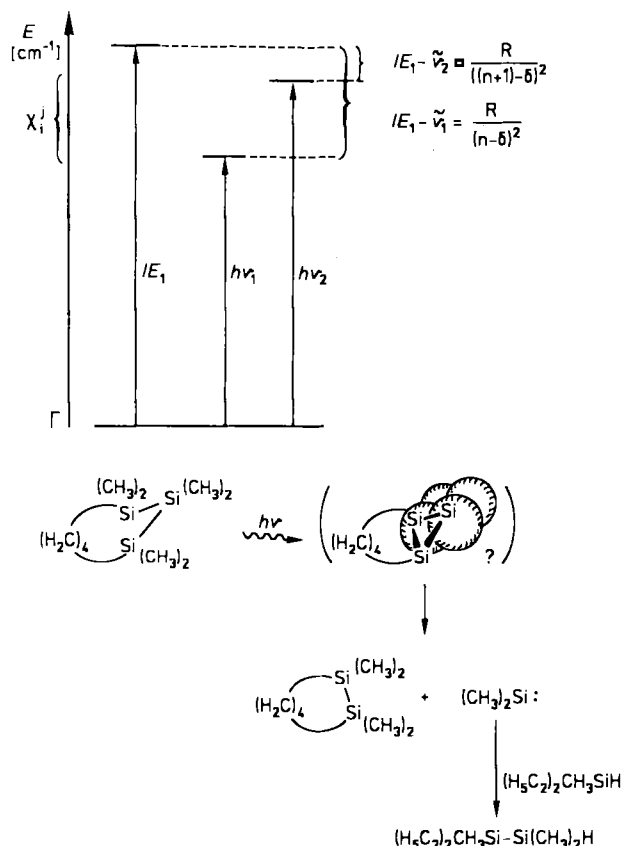


Schema 34. Struktur von $\text{R}_3\text{Si-N=N-SiR}_3$ und Rydberg-Zuordnung seiner UV-Banden. $\text{R} = \text{CH}_3$, N=N -Bindungslänge in pm.

Abschätzung^[1, 62] zu erwartenden $\text{n}_\text{N}^+ \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen erfordert letzterer bei C-Azo-Verbindungen $\text{R}'\text{-N=N-R}'$ vermutlich Anregungsenergien oberhalb $70\,000 \text{ cm}^{-1}$ ^[63]. Daher werden ausgehend von der niedrigen ersten Ionisierungsenergie $\text{IE}_1^* = 7.1 \text{ eV}$ des Trimethylsilyl-Derivates $\text{R}_3\text{Si-N=N-SiR}_3$ ^[1, 62] und bekannten^[63] Termwerten $\text{R}/(\text{n} - \delta)^2$ versuchsweise Anregungsenergien in N-zentrierte Rydberg-Zustände abgeschätzt ($\text{R} = \text{Rydberg-Konstante}$). Die vorzügliche Übereinstimmung experimenteller Energien (Schemata 34 und 35: $\tilde{\nu}_2 = 40\,000 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 49\,000 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_4 = 52\,000 \text{ cm}^{-1}$) mit den für $(\text{n}_\text{N}^+ \rightarrow \pi^*)$

→np)-Rydberg-Anregungen erwarteten Energien von $40\,000\text{ cm}^{-1}$, $48\,500\text{ cm}^{-1}$ bzw. $51\,900\text{ cm}^{-1}$ legt eine solche Zuordnung nahe^[62] (Schema 34: $n_N^+ \rightarrow 3p, 4p, 5p$; Seriegrenze $IE_1 = 7.1\text{ eV} \approx 57\,300\text{ cm}^{-1}$ ^[1]).

Für andere Organosilicium-Derivate sagen analoge Abschätzungen Si-zentrierte Rydberg-Zustände voraus. Wird beispielsweise für Octamethyltrisilan $R_3\text{Si-SiR}_2\text{-SiR}_3$ von dessen erster Ionisierungsenergie $IE_1 = 8.19\text{ eV} \approx 66\,000\text{ cm}^{-1}$ ^[1, 15] (Schema 5) die erste UV-Anregungsenergie eines 1,2,3-Trisilacycloheptans von $46\,000\text{ cm}^{-1}$ ^[64] abgezogen, so resultiert ein Rydberg-Term $R/(n-\delta)^2 \approx 20\,000\text{ cm}^{-1}$, welcher einer $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow 4p_{\text{Si}}$ -Anregung entsprechen könnte. Diese wäre, übereinstimmend mit der gemessenen UV-Intensität ($\epsilon = 8000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ^[64]), unter lokaler C_{2v} -Symmetrie erlaubt. Wegen der enormen, meist ganze Molekülteile umfassenden, räumlichen Ausdehnung von Rydberg-Zuständen^[63] würde die $4p_{\text{Si}}$ -Anregung einen Dreiring-Übergangszustand und seine Relaxation unter Ausstoß von Dimethylsilandiyl(-silylen)^[64] verstehen lassen, das z.B. mit zugesetztem Diethylmethylsilan abgefangen werden kann (Schema 35).



Schema 35. Photochemische $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Eliminierung aus einem Trisilacycloheptan und Vorschlag eines „Rydberg-Anregung“-Übergangszustandes. R = Rydberg-Konstante = $109\,700\text{ cm}^{-1}$; n = Hauptquantenzahl; δ = Quanten-Defekt. Termwerte $R/(n-\delta)^2$: $d \approx 12\,000\text{ cm}^{-1}$, $p \approx 18\,000\text{ cm}^{-1}$, $s \approx 28\,000\text{ cm}^{-1}$.

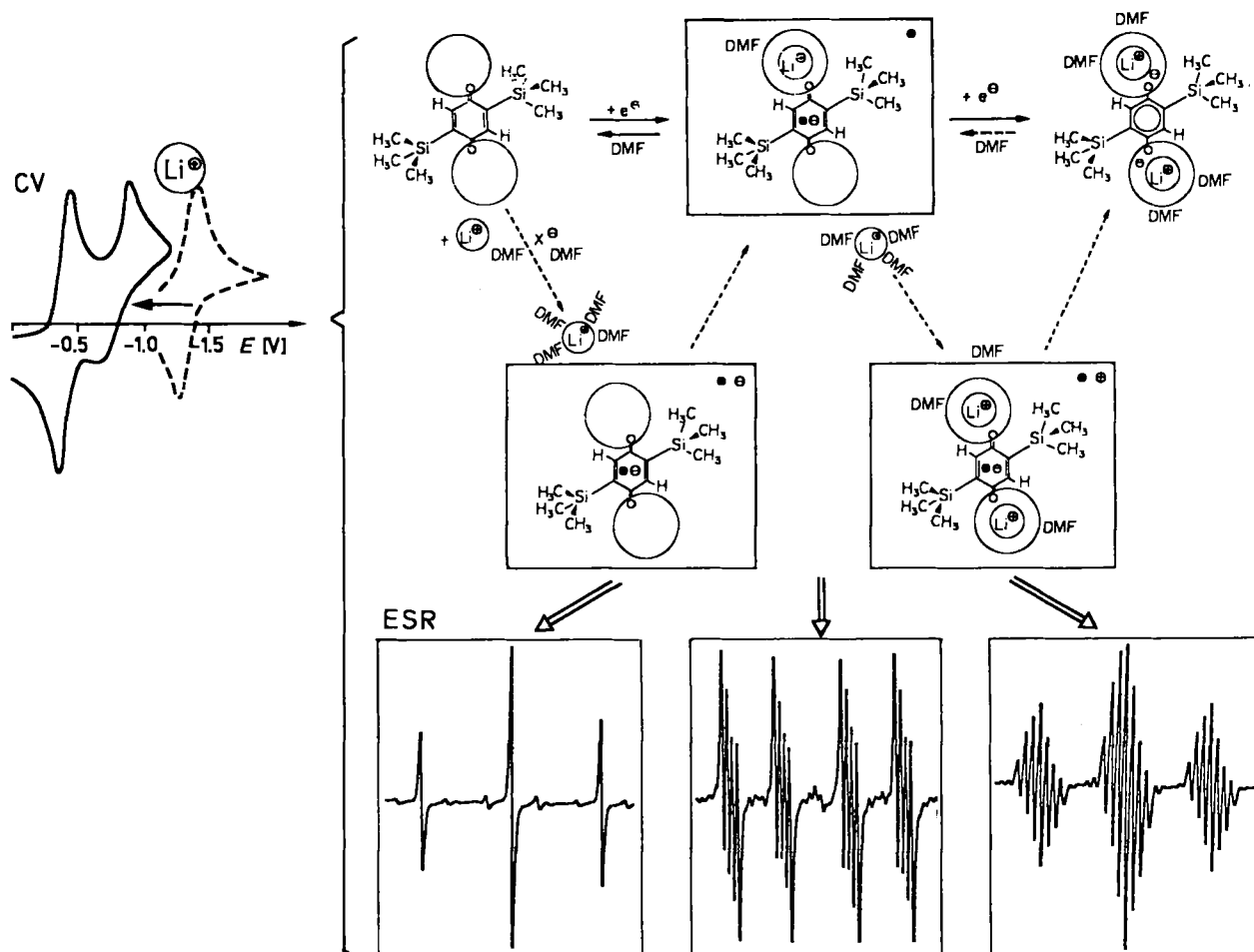
Die photolytische $R_2\text{Si}$ -Abspaltung aus Trisilanen durch Bestrahlen mit Licht der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 39\,400\text{ cm}^{-1}$, welche eine „Schlüssel“-Reaktion für die Darstellung der „Dimere“ $R_2\text{Si} = \text{SiR}_2$ (Abb. 2) ist^[7 b, c, d], verläuft demnach ver-

mutlich ebenfalls über eine $4p_{\text{Si}}$ -Rydberg-Anregung. Die energetisch relativ niedrigen Rydberg-Zustände von Organosilicium-Verbindungen könnten daher an vielen anderen photochemischen Reaktionen dieser Spezies^[7 b] beteiligt sein und sollten darüber hinaus z.B. auch zum Verständnis^[65 a] der ungeklärten^[65 b] Spinverteilung in Cyclosilan-Radikalanionen^[7 d] beitragen.

Kontaktionenpaare silylierter *p*-Benzochinone als Redox-Zwischenprodukte: Der mikroskopische Ablauf chemischer Reaktionen mittelgroßer Moleküle mit ihrer Vielfalt von $3n - 6$ Freiheitsgraden gilt heutzutage noch als kaum lösbares Problem^[66]. Zu Teilinformationen kann der präparativ arbeitende Chemiker durch gezielte Darstellung, spektroskopischen Nachweis und/oder Isolierung reaktiver Zwischenprodukte beitragen^[69]. In aprotischen, möglichst unpolaren Lösungsmitteln bewahren sich hierfür zusätzliche „Coulomb-Wechselwirkungen“ zwischen verschiedenartig geladenen Ionen. So lassen sich bei Zusatz geeigneter Salze $[\text{Metall}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}]$ zu Lösungen von Radikalanionen M^{\ominus} (vgl. Schema 2) ESR/ENDOR-spektroskopisch die Bildung von Kontaktionenpaar-Radikalen $[\text{M}^{\ominus}\text{Metall}^{\oplus}]^{\bullet}$ sowie von Tripelion-Radikalkationen $[\text{Metall}^{\oplus}\text{M}^{\ominus}\text{Metall}^{\oplus}]^{\bullet}$ nachweisen^[67] und diese gegebenenfalls bei tiefer Temperatur kristallisieren und strukturell charakterisieren^[68].

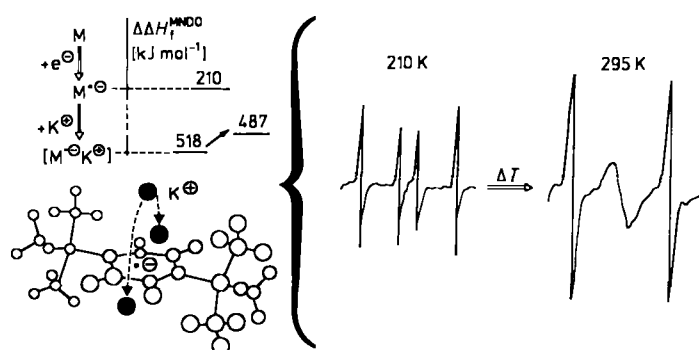
Als „Parade-Beispiel“ einer Organosilicium-Verbindung soll 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon dienen^[4, 6, 66], dessen zweites und reversibles Halbstufen-Potential (Schema 36: CV---) nach Zusatz des in DMF löslichen Salzes $\text{Li}^{\oplus}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{\ominus}$ um 0.6 V (!) erniedrigt und zugleich irreversibel wird (Schema 36: CV—). Der mutmaßliche Reduktionsverlauf in Gegenwart überschüssiger Li^{\oplus} -Ionen, welche infolge ihres geringen Radius $r_{\text{Li}^{\oplus}} = 60\text{ pm}$ eine hohe effektive Ionenladung $1/r_{\text{Li}^{\oplus}}$ aufweisen, läßt sich durch unabhängige ESR/ENDOR-Messungen in THF ^[4] wie folgt stützen: Für das solvatisierte Radikalanion M^{\ominus} wird wegen der beiden äquivalenten Chinon-Wasserstoffzentren ein 1:2:1-Triplett beobachtet. Das zunächst gebildete Kontaktionenpaar-Radikal $[\text{M}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}]^{\bullet}$ zeigt infolge der Li^{\oplus} -Fixierung eine von C_{2v} auf C_s erniedrigte Gerüstsymmetrie, und es resultiert ein Dublett von Dubletts, dessen Einzelsignale durch den ^7Li -Kernspin ($I = 3/2$) in Quartetts aufgespalten sind. Im schließlich entstehenden Tripelion-Radikalkation $[\text{Li}^{\oplus}\text{M}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}]^{\bullet}$ sind die Chinon-Wasserstoffzentren wieder äquivalent, und die beiden „angedockten“ Li^{\oplus} verursachen die zusätzliche Septett-Aufspaltung. In diesem solvatisierten Kontakt-Tripelion ist das Endprodukt, das Dilithiumsalz von 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon, bereits vorgebildet; die zweite Elektroneneinlagerung erfolgt daher irreversibel bei drastisch erniedrigtem Reduktionspotential.

Zu den Untersuchungen an weiteren Kontaktionenpaaren von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzosemichinon mit größeren und daher „lockerer“ gebundenen Gegenkationen^[4] wie K^{\oplus} ($r_{\text{K}^{\oplus}} = 138\text{ pm}$) sind näherungsweise Energiehyperflächen-Berechnungen (vgl. Schema 30) durchgeführt worden^[4]. Danach sollte bereits das geometrieoptimierte Radikalanion M^{\ominus} relativ zur Neutralverbindung M um $\Delta\Delta H_f^{\text{MDO}} \approx 210\text{ kJ mol}^{-1}$ günstiger sein, und für die zusätzliche „Coulomb“-Stabilisierung im Kontakt-Ionenpaar $[\text{M}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}]$ resultieren trotz vernachlässigter Solvatation weitere $\approx 310\text{ kJ mol}^{-1}$! (Schema 37). Überraschend ist die Voraussage, daß das K^{\oplus} -Gegenkation fluktuieren müßte: Zum Sattelpunkt $\approx 380\text{ pm}$ oberhalb des geometrieopti-



Schema 36. Elektronentransfer (CV) und Ionenpaar-Bildung (ESR) bei der Reduktion von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinon in aprotischer Lösung teils mit Zusatz von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ (vgl. Text).

mierten Chinon-Sechsrings wären nur $\approx 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ Aktivierungsbarriere zu überwinden (Schema 37).



Schema 37. Dynamik des Kontaktionenpaar-Radikals $[\text{K}^+\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{SiR}_3)_2]^\bullet$: Energiehyperflächen-Berechnungen ($\Delta\Delta H_f^{\text{MNDQ}}$) und temperaturabhängige ESR-Spektren (vgl. Text). $\text{R} = \text{CH}_3$.

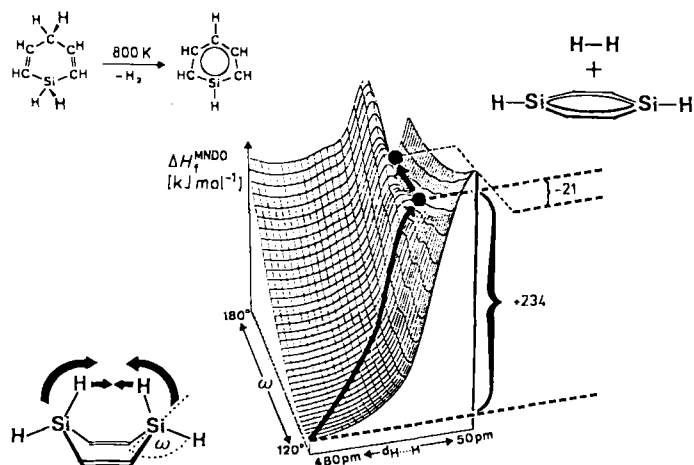
Die vorausgesagte Dynamik des K^+ -Kontaktionenpaares läßt sich ESR-spektroskopisch nachweisen (Schema 37): Bei 210 K wird für die nichtäquivalenten Chinon-Wasserstoffzentren das erwartete Dublett von Dubletts (Schema 36) gemessen, während sich bei 295 K ein ^1H -Triplet für die durch K^+ -Fluktuation innerhalb der ESR-Zeitskala von 10^{-7} Sekunden äquivalenten Chinonwasserstoffzentren andeutet.

Insgesamt ermöglichen die CV- und ESR/ENDOR-Daten^[4] zusammen mit den quantenchemischen Hyperflächen-Rechnungen somit am Beispiel von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinon einen ersten, Solvationseffekte allerdings noch vernachlässigenden Einblick in den Ablauf einer konsektiven Zweielektronen-Reduktion. Die hierbei aufgefundenen und teils „dynamischen“ Kontaktionenpaare könnten wegen ihrer Transportfunktion bioanorganisch und als molekulare Schaltelemente industriell von Interesse sein.

Verläuft die thermische H_2 -Abspaltung aus Silacyclohexadien zu Silabenzol intramolekular? Dynamische Phänomene sind als wichtige Molekülzustands-Eigenschaft (Abb. 1) bereits an den Beispielen des Radikalkations $(\text{R}_3\text{SiCH}_2)_3\text{N}^{\bullet+}$ (Schema 31) oder des Kontaktionenpaares $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2^{\bullet-}\text{K}^+]^+$ (Schema 37) näher beschrieben worden. Für den mikroskopischen Ablauf chemischer Reaktionen spielen sie eine nicht zu unterschätzende und oft entscheidende Rolle^[5, 6, 66]. Bei Molekülen mittlerer Größe erzeugen deren $3n - 6$ Freiheitsgrade jedoch eine einschränkende und meist „hoffnungslose“ multidimensionale Komplexität^[5, 6, 66]. Bereits das fünfatomige Methanimin $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$, das aus der Methylazid-Pyrolyse „chemisch aktiviert“ entsteht^[12b, 69], d. h. unter Speicherung erheblicher Energie in seinen $3 \times 5 - 6 = 9$ Freiheitsgraden, und im sich anschließenden Reaktionskanal H_2 zu HCN abspaltet, müßte quantenchemisch in einem neundimensionalen „Hyper-raum“ beschrieben werden. Bei Vorliegen einer speziellen Molekül-Konformation lassen sich unter weiteren Zusatzan-

nahmen oft näherungsweise zahlreiche Freiheitsgrade vernachlässigen^[5]. Ein solches, die Realität grob vereinfachendes Vorgehen sei hier an 1-Silacyclohexa-2,5-dien und seiner Pyrolyse zu Silabenzol und H₂^[22c] (Schema 6) in einem gelb glühenden Strömungsrohr bei 800 K (!) und 10⁻⁴ Pa Druck, d. h. unter nahezu „unimolekularen“ Bedingungen, abschließend erläutert.

Für eine angenäherte Energiehyperflächen-Berechnung müssen die 36 Freiheitsgrade des 14atomigen Silacyclohexadiens drastisch verringert werden^[5]. Hierfür bietet es sich an, ein weiteres Siliciumzentrum in Position 4 einzuführen, da das resultierende Disila-Derivat eine weitere Spiegelebene aufweist. Als dominante Schwingungskordinaten der Boot-Konformation werden der Knickwinkel ω zwischen den CSiC-Dreiecken und der (C=C)₂-Ebene sowie – entsprechend zusätzlichen „Gelenken“ an beiden Si-Zentren – der Abstand $d_{H \dots H}$ ausgewählt (Schema 38). Ihre Variation [$\Delta\omega = 120^\circ \rightarrow 180^\circ$ und $\Delta d_{H \dots H} = 480 \rightarrow 50$ pm] in rund 10³ einzelnen^[70] und jeweils geometrioptimierten^[71] MNDO-Rechnungen erzeugt eine gefaltete Gesamtenergie-Hyperfläche, auf der über einen Sattel das „Produkt-Tal“ für 1,4-Disilabenzol + H₂ erreicht wird (Schema 38).



Schema 38. Modell-Energiehyperfläche für eine intramolekulare H₂-Abspaltung aus Disilacyclohexadien zu Disilabenzol (vgl. Text).

Zusätzliche Berechnung ausgewählter Punkte für das nur C_s-Symmetrie aufweisende 1-Silacyclohexa-2,5-dien^[70] liefert als „experimentnähere“ Werte eine Aktivierungsenthalpie von 175 kJ mol⁻¹, eine Sattelpunktstruktur mit $\omega = 140^\circ$ und $d_{H \dots H} = 120$ pm sowie für das weit tiefere „Produkt-Tal“ des Ensembles „C₅SiH₆“ mit den energetisch günstigeren Produkten Silabenzol und Wasserstoff eine Enthalpiedifferenz von -120 kJ mol⁻¹. Insgesamt stützen sowohl die Entsprechung von berechneter Aktivierungsbarriere^[70] und durch PE-spektroskopische Gasanalytik ermittelter Reaktionstemperatur^[22c] sowie insbesondere der Vergleich mit den jeweiligen Daten für Cyclohexa-1,4-dien und 1,4-Dihydropyridin^[70] die der Hyperflächen-Berechnung zugrundegelegte Annahme, daß die thermische H₂-Abspaltung aus Silacyclohexadien zu Silabenzol intramolekular verlaufen sollte^[72].

Die vorstehend diskutierten „Perspektiven“-Beispiele der Bandstruktur von Polysilanen, möglicher Rydberg-Zustände in photochemischen Reaktionen von Organosilicium-Ver-

bindungen, des Nachweises und der Dynamik Si enthalten-der Kontaktionenpaare sowie einer näherungsweise berechneten Energiehyperfläche zur vermutlich intramolekularen H₂-Eliminierung aus Silacyclohexadien belegen weiterhin, daß Molekülzustands-Beschreibungen (Abb. 1 und 3) auch in der so vielfältigen Welt der Silicium-Verbindungen (Abb. 2) von Nutzen sind. Sie verdeutlichen zugleich den zunehmenden Einfluß der ständig verbesserten sowie der neu entwickelten physikalischen Meßtechniken und vor allem der lawinenartig anwachsenden Anwendung immer schneller und genauerer quantenchemischer Berechnungen auch für größere Moleküle. Beides – „Hardware“ und „Software“ – sind heutzutage weit verbreitet. Zunehmend wichtiger wird daher ein „intellektuelles Tunneln“ zwischen den nur scheinbar verschiedenartigen Standpunkten der Präparativen und der Theoretischen Chemie, welche sich beide in der Realität der Molekülzustände treffen. Zu hoffen bleibt somit, daß auch die hier diskutierten, aus dem weiten Feld der Silicium-Chemie^[7] ausgewählten Beispiele^[1–6] dazu beitragen, den fiktiven Graben zwischen Experiment und Theorie weiter zu überbrücken und es dem präparativ arbeitenden Silicium-Chemiker lohnend erscheinen lassen, sein sich rasch entwickelndes und interessantes Forschungsgebiet durch eine „Molekülzustands-Lupe“ (Schema 1) zu betrachten.

Dank gilt zunächst meinen „theoretischen“ Lehrern und Freunden Edgar Heilbronner und Michael J. S. Dewar, die einen präparativen Anorganiker vor nunmehr 20 Jahren vom Nutzen einfacher MO-Modelle und semiempirischer Rechnungen überzeugten. Die zitierten Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe sind von engagierten und tüchtigen Mitarbeitern erzielt worden; genannt seien Bahman Solouki, Hartmut Alt, Georg Brähler, Ralph Dammel, Walter Enßlin, Peter Hänel, Hans-Friedrich Herrmann, Bernhard Hierholzer, Wolfgang Kaim, Mitsuo Kira, Ulrike Lechner-Knoblach, Jochen Meuret, Phillip Mollere, Klaus Oswald, Pavel Rosmus, Hans Seidl, Andrej Semkow und Klaus Wittel. Zusammenarbeit und Diskussionen verbinden mich mit zahlreichen Kollegen, so mit T. J. Barton (Ames, Iowa), G. Becker (Stuttgart), D. Fenske (Karlsruhe), G. Fritz (Karlsruhe), R. Janoschek (Graz), H. Kurreck (Berlin), G. Maier (Gießen), J. Michl (Austin, Texas), H. Nöth (München), H. Sakurai (Sendai), P. von R. Schleyer (Erlangen), H. G. von Schnering (Stuttgart), M. Veith (Saarbrücken), R. West (Madison, Wisconsin) und (nicht zuletzt) N. Wiberg (München). Für die stets großzügige Förderung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Land Hessen, den Max-Buchner-, Adolf-Messer- und Hermann-Schlosser-Stiftungen, der Hoechst AG, der Degussa AG und der Dow Corning Corporation.

Eingegangen am 6. Juni 1989 [A740]

- [1] H. Bock, B. Solouki, „Photoelectron Spectra of Silicon Compounds“ in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989, S. 555–653 (252 Lit.-Zit.).
- [2] H. Bock, „Molekülzustände und Molekülorbitale“, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631–655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613–637, zit. Lit.
- [3] H. Bock, W. Kaim, „Organosilicon Radical Cations“, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9.
- [4] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblach, H. P. Wolf, „Recent Investigations on Short-lived Organosilicon Molecules and Molecular Ions“ in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester 1985, S. 45–73, zit. Lit.

- [5] H. Bock, R. Dammel, B. Roth, „Molecular State Fingerprints and Semiempirical Hypersurface Calculations: Useful Correlations to Track Short-Lived Molecules“ in A. H. Cowley (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symp. Ser. 232 (1983) 139–165, zit. Lit.
- [6] H. Bock, „Reaction Pathways of Carbon and Organosilicon Compounds as Viewed by a Preparative Chemistry“, *Rev. L'Actualité, Chim.* 1986/3, 33; vgl. auch *Abh. Math.-Naturwiss. Kl. Akad. Wiss. Lit. Mainz* 1986/2, 1–35; vgl. auch *Polyhedron* 7 (1988) 2429.
- [7] Ein umfassender Literaturüberblick über die Silicium-Chemie findet sich in dem vor wenigen Monaten erschienenen Buch: S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989. Zusätzlich zu [1] sind von Bezug: a) Y. Apeloig, „Theoretical Aspects of Organosilicon Compounds“, S. 57–226 (377 Lit.-Zit.); b) A. G. Brook, „The Photochemistry of Organosilicon Compounds“, S. 965–1006 (161 Lit.-Zit.); c) G. Raabe, J. Michl, „Multiple Bonds to Silicon“, S. 1015–1142 (406 Lit.-Zit.); d) R. West, „Polysilanes“, S. 1208–1240 (132 Lit.-Zit.); e) R. J. P. Corriu, J. C. Young, „Hypervalent Silicon Compounds“, S. 1241–1288 (182 Lit.-Zit.).
- [8] Quellennachweis: H.-J. Quadbeck-Seeger: *Zwischen den Zeichen*, VCH, Weinheim 1988.
- [9] Vgl. zum Beispiel C. R. Brundle, A. D. Baker (Hrsg.): *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 1–5, Academic Press, London 1977–1984, zit. Lit.
- [10] Vgl. zum Beispiel H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz: *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, Weinheim 1988, zit. Lit.
- [11] J. F. Ogilvie, S. Craddock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1966, 364; vgl. Berechnungen hierzu: J. N. Murrell, H. W. Kroto, M. F. Guest, *ibid.* 1977, 619; R. Preuss, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Mol. Struct.* 49 (1978) 171.
- [12] a) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 111; b) *ibid.* 99 (1987) 518 bzw. 26 (1987) 504, zit. Lit.
- [13] a) F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt, H. Seidl, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 707, zit. Lit.; b) H. Alt, E. R. Franke, H. Bock, *Angew. Chem.* 81 (1969) 538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 525, zit. Lit.
- [14] Vgl. zum Beispiel T. Balaban (Hrsg.): *Chemical Applications of Graph Theory*, Academic Press, London 1976; R. J. Wilson: *Introduction to Graph Theory*, Oliver & Boyd, Edinburgh 1972.
- [15] H. Bock, W. Enßlin, *Angew. Chem.* 83 (1971) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 404; H. Bock, W. Enßlin, F. Feher, R. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 668; in [7d] nicht erwähnt.
- [16] A. Sax, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 98 (1986) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 651, zit. Lit.; vgl. *Phosphorus Sulfur* 28 (1986) 151; S. Nagase, T. Kudo, M. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1121, zit. Lit.; vgl. Zusammenfassung in [7a]; vgl. R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* 21 (1988) 128.
- [17] S. Nagase, *Angew. Chem.* 101 (1989) 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 340, zit. Lit., insbesondere S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 60; vgl. auch A. F. Sax, J. Kalcher, *ibid.* 1987, 809.
- [18] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* 101 (1989) 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 55.
- [19] a) H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1083; b) Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1725; c) M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *ibid.* 101 (1989) 352 bzw. 28 (1989) 339 in Analogie zum bekannten Heterocuban ($H_5C_4SnP_4$): H. Schumann, H. Benda, *ibid.* 80 (1968) 846 bzw. 7 (1968) 813.
- [20] Vgl. E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [21] Vgl. H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* 85 (1973) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 734, zit. Lit.
- [22] a) H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T.-J. Barton, G.-T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 429; b) B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 51; c) H. Bock, P. Rosmus, B. Solouki, G. Maier, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 145. Weitere Untersuchungen an Silabenzol-Derivaten vgl. [7c].
- [23] *Chem. Unserer Zeit* 11 (1977), Titelbild zu Nr. 4; vgl. A. H. Schmidt, *ibid.* 11 (1977) 118.
- [24] Vgl. A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1987.
- [25] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* 98 (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 312, zit. Lit.
- [26] In [16] werden für Si_6H_6 unter anderem Hexasila-Dewar-Benzol oder Hexasila-benzvalen als energiereichere Valenzisomere in Betracht gezogen. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß z. B. C_6H_6 -Benzvalen als Zwischenprodukt der thermischen ^{13}C -Äquilibration von [1,2- $^{13}C_2$]Benzol angenommen wird; L. T. Scott, N. H. Roelofs, T.-H. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5456.
- [27] So führt die Photolyse von Hexakis(trifluormethyl)benzol in Perfluor-n-pentan bei 300 K in 82% Ausbeute zu den hier kinetisch stabilen Benzvalen-, Dewar-Benzol- und Prisman-Valenzisomeren; D. M. Lemal, L. H. Dunlop, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6562.
- [28] Vgl. auch H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* 173 (1988) 31, zit. Lit.
- [29] Vgl. zum Beispiel H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33, zit. Lit.; vgl. auch [24].
- [30] a) $Si(\eta^5-C_5(CH_3)_5)_2$: P. Jutzi, D. Kaune, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 164; b) $Si(B_3C_2H_{11})_2$: W. S. Rees, Jr., D. M. Schubert, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5369; c) $Si(B_4H_4(CSiR_3)_2)_2$; R = CH_3 ; N. S. Hosmane, P. de Meester, U. Siriwardane, M. S. Islam, S. S. C. Chu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1421.
- [31] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2301; vgl. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Rev.* 74 (1974) 127; B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2346, zit. Lit.
- [32] a) I. Hargittai, G. Schultz, J. Tremmel, N. D. Kagramanov, A. K. Maltsev, O. M. Nefedov, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2895; b) H. Bock, B. Solouki, G. Maier, *Angew. Chem.* 97 (1985) 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 205; vgl. [1].
- [33] a) D. J. Hajdasz, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3139, zit. Lit.; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 553, zit. Lit.; vgl. [13a].
- [34] Vgl. zum Beispiel J. I. Musher, *Angew. Chem.* 81 (1969) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 54 sowie Literaturzitate in [7a].
- [35] Vgl. [7a] und [1] sowie die dort zitierte Literatur, zum Beispiel A. M. Semkov, P. Rosmus, H. Bock, P. Botschwina, *Chem. Phys.* 35 (1978) 283.
- [36] T. J. Lee, J. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2011, zit. Lit.; vgl. auch [7a].
- [37] R. Gleiter, P. Jutzi, unveröffentlicht; vgl. [1].
- [38] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57. Für eine didaktisch geschickte Einführung vgl. K. F. Purcell, J. C. Kotz: *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia 1977, S. 44f. Reparametrisierung ausgehend von der experimentellen 1. Ionisierungsenergie $IE_1(Si) = 8.1 \text{ eV}$ nach $\Delta E = E(M^0) - E(M)$ liefert für Si statt 0.85 die höhere ($n' = n - 1$)-Abschirmung von 0.91.
- [39] Vgl. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg: *ESCA – Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist & Wiksells, Uppsala 1967, zit. Lit.
- [40] Vgl. auch K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of the He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halstead Press, New York 1981.
- [41] Vgl. [24] sowie E. A. V. Ebsworth, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 295, zit. Lit. Zusätzliche Angaben a) $H_3E-O-EH_3$: Strukturen: K. Kimura, M. Kubo, *Nature (London)* 183 (1959) 533; A. Almeningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 2455; CNDO-Berechnungen: H. Bock, P. Mollère, G. Becker, G. Fritz, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) 113; b) $H_3E-S-EH_3$: Strukturen: I. Hargittai: *The Structure of Volatile Sulfur Compounds*, Reidel, Dordrecht 1985, zit. Lit.; Berechnungen: P. Mollère, H. Bock, G. Becker, G. Fritz, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) 127; vgl. hierzu auch W. Wojnowski, B. Becker, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 563 (1988) 48, 53, zit. Lit.
- [42] Vgl. J. Durig, M. J. Flanagan, V. F. Kalasinsky, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2775, zit. Lit.; E. A. V. Ebsworth, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 295, zit. Lit.: eine Literaturübersicht über „quasilineares“ Verhalten von Nichtmetall-Verbindungen geben zum Beispiel D. Christen, H.-G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatte, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4012.
- [43] a) H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3552; b) H. Bock, W. Kaim, H. E. Rohwer, *ibid.* 111 (1978) 3573.
- [44] W. Enßlin, H. Bock, G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2757, zit. Lit.
- [45] Vgl. die Zusammenfassung H. Bock, „Die Störung von π -Systemen als Molekülsonde für Substituenten-Effekte“, *Jahrb. Akad. Wiss. Göttingen* 1969, 13–25 sowie [1, 4] und zit. Lit.
- [46] J. Meuret, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1989.
- [47] C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe, D. T. Clark, U. T. Cooley, D. Kilcast, I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 928.
- [48] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 427.
- [49] Vgl. zum Beispiel G. Märkl, W. Schlosser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 963.
- [50] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 295, zit. Lit.
- [51] O. Graalman, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 621; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 874.
- [52] H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* 88 (1976) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 699; H. Bock, W. Kaim, J. W. Connolly, *ibid.* 88 (1976) 766 bzw. 15 (1976) 700; vgl. [3].
- [53] Die Voraussage selektiver $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Einelektronen-Oxidierbarkeit bei ersten Ionisierungsenergien $IE_1 < 8 \text{ eV}$ gilt auch für andere Verbindungsklassen. Als Beispiele ESR/ENDOR-spektroskopisch nachgewiesener Radikalkationen oder ihrer Umlagerungsprodukte seien ausge-

- wählt: B/N-Heterocyclen: H. Nöth, W. Winterstein, W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2494; Tetra-*tert*-butyltetrahedran: H. Bock, B. Roth, G. Maier, *ibid.* 117 (1984) 172; Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon: H. Bock, P. Hänel, W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5155; 1,2-Dithiolan: H. Bock, B. L. Chenards, P. Rittmeyer, U. Stein, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 117, zit. Lit.
- [54] ^{29}Si -ENDOR-Messungen (Schema 2) vgl. H. Bock, B. Hierholzer, H. Kurreck, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1983) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 787; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1088–1105; vgl. [10].
- [55] A. H. Zewail, R. B. Bernstein, „Femtochemistry“, *Chem. Eng. News* 66 (1988) Nr. 45, S. 24–43, zit. Lit.
- [56] a) H. Bock, W. Kaim, A. M. Semkow, H. Nöth, *Angew. Chem.* 90 (1978) 308, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 286; b) die unabhängige Strukturbestimmung eines sterisch abgeschirmten Tetraalkylhydrazins (S. F. Nelsen, W. C. Hollinsed, C. R. Kessel, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7876) ergibt $d_{\text{NN}} = 126.9 \text{ pm}$; c) H. Bock, W. Kaim, H. Nöth, A. Semkow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4421.
- [57] H. Bock, W. Kaim, M. Kira, H. Osawa, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 295.
- [58] Für unterschiedliche Substituenteneffekte in verschiedenartigen Molekülzuständen $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ -, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ - und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -substituierter π -Systeme vgl. die in [4] angeführten Daten und Literaturhinweise, zum Beispiel H. Bock, H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5694; *J. Chem. Soc. B* 1968, 1158; H. Bock, H. Alt, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 355; *J. Organomet. Chem.* 13 (1968) 103; H. Bock, H. Alt, H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 355 und jeweils zit. Lit.
- [59] Vgl. Lecture Abstracts „Advances in Silicon-Based Polymer Science“, Maui, Hawaii 1987, *ACS Symp. Ser.* 224 (1989); G. Loubriel, J. M. Zeigler, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4203; L. A. Harrah, J. M. Zeigler, *Macromolecules* 20 (1987) 601; vgl. [7d]; sowie jeweils zit. Lit.
- [60] Vgl. hierzu die Einführung in Bandstruktur-Berechnungen mit Bloch-Funktionen $\psi_k = \sum_n^{\text{BZ}} \chi_n$ durch R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846, zit. Lit.
- [61] K. Takeda, H. Teramae, N. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8186; H. Teramae, K. Takeda, *ibid.* 111 (1989) 1281, zit. Lit.
- [62] H. Bock, K. Wittel, M. Veith, N. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 109, zit. Lit. Zur violetten Farbe von Azodiphosphor-Derivaten vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* 77 (1965) 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 457.
- [63] M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Academic Press, New York, Vol. I 1974, Vol. II 1975, Vol. III 1985. Vgl. insbesondere Vol. I S. 309f., Vol. II, S. 68f. und 327 sowie Vol. III, S. 247f.
- [64] H. Sakurai, Y. Kobayashi, Y. Nakadeira, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5273.
- [65] a) R. Janoschek, persönliche Mitteilung; b) vgl. zum Beispiel R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6576, zit. Lit.
- [66] H. Bock, „What do we Actually Know about Reaction Pathways?“, *Polyhedron* 7 (1988) 2429, zit. Lit.; vgl. [6] und insbesondere [55].
- [67] Eigene Untersuchungen: z. B. a) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 57; b) H. Bock, D. Jaculi, *ibid.* 96 (1984) 298; bzw. 23 (1984) 305; c) H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz, *ibid.* 99 (1987) 811; bzw. 26 (1987) 791; d) H. Bock, B. Hierholzer, D. Jaculi, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1247; vgl. auch [4, 10] sowie jeweils zit. Lit.
- [68] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1067.
- [69] Vgl. auch H. Bock, R. Dammel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5261, zit. Lit.; vgl. auch [12b].
- [70] B. Solouki, H. Bock, unveröffentlicht. Zur thermischen H_2 -Abspaltung aus Cyclohexa-1,4-dien und Derivaten sowie zusätzlichen Hyperflächen-Berechnungen auch für 1-Sila-cyclohexa-2,5-dien vgl. K. Oswald, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1989.
- [71] Das MNDO-Verfahren (M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899), das sich bei allen Anwendungen auf Silicium-Verbindungen in der Frankfurter Arbeitsgruppe bestens bewährt hat, verwendet zur Geometrie-Optimierung eine Davidson/Fletcher/Powell-Subroutine.
- [72] G. Bruno: „Se non è vero, è ben trovato“ aus „Gli eroici furori“, Paris 1585.