

Si-N-Wechselwirkungen langer Reichweite in Organosilicium-Verbindungen mit Si-Koordinationszahlen 7 und 8**

Hans Bock,* Zdenek Havlas und Volker Krenzel

Professor Robert Corriu gewidmet

Si-Zentren siliciumorganischer Verbindungen weisen Koordinationszahlen zwischen 1 und 10 auf,^[1] und die hierbei resultierenden Abstände – z. B. die Si → N-Wechselwirkungen in 1-Amino-8-silylnaphthalin-Derivaten^[2,3] (Abb. 1) – variieren stark. Die Cambridge Structural Database enthält für Abstände $d_{\text{Si-N}} > 200 \text{ pm}$ 574 Einträge (Abb. 1a); darunter

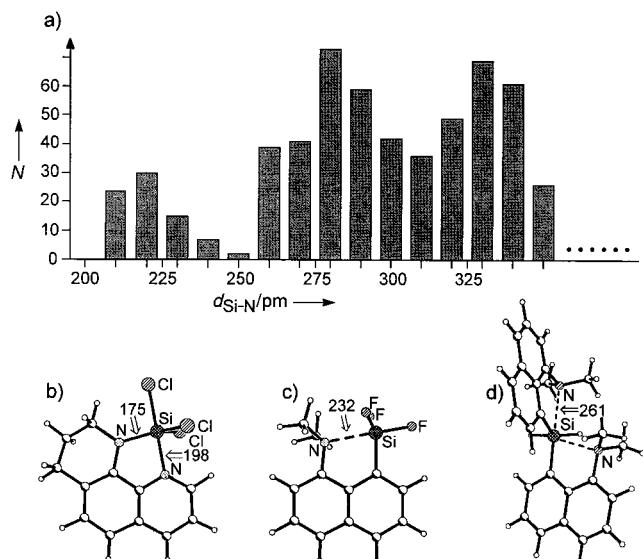


Abb. 1. Unterschiedliche Si-N-Bindungslängen: a) Histogramm für Si-N-Abstände zwischen 200 und 350 pm aus der Cambridge Structural Database (N : Trefferzahl in 10-pm-Bereichen) sowie Beispiele für eine Si-N-„Einfachbindung“ (b) und für Si → N-Wechselwirkungen (c, d).

schließt sich der Bereich der Si-N-„Einfachbindungen“ wie in Sitrol^[3b] (Abb. 1b) an. Verbindungen mit Si-N-Abständen zwischen 220 und 260 pm (Abb. 1c, d)^[3c,d] sind als intramolekulare Donor-Acceptor-Komplexe definiert worden. Welche Wechselwirkung aber repräsentieren die zahlreichen Si-N-Abstände $> 275 \text{ pm}$? Zwei Strukturbeispiele mit den Si-Koordinationszahlen 7^[4] und 8^[5] erläutern wir hier anhand von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen.^[6]

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. V. Krenzel

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Fax: (+49) 69-798-29188

Dr. Z. Havlas

Institut für Organische Chemie und Biochemie der
Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingovo Nam 2, CZ-11610 Prag 6 (Tschechische Republik)

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 145. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Land Hessen, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Höchstleistungs-Rechenzentrum Stuttgart gefördert. – 144. Mitteilung: H. Bock, N. Nagel, Z. Naturforsch. B **1998**, 53, 805.

Tris[(2-dimethylaminomethyl)phenyl]silan wird aus Trichlorsilan mit drei Äquivalenten (2-Dimethylaminomethyl)-phenyllithium hergestellt und weist ein formal siebenfach koordiniertes Si-Zentrum auf; seine Strukturbestimmung^[4] ergibt für die beiden unabhängigen Moleküle im Kristall intramolekulare Si … N-Abstände zwischen 298.1(6) und 304.3(6) pm (Abb. 2a). Die Energie der Si-N-Wechselwirkungen lässt sich wie folgt abschätzen:^[6] Die Vektoren der aus

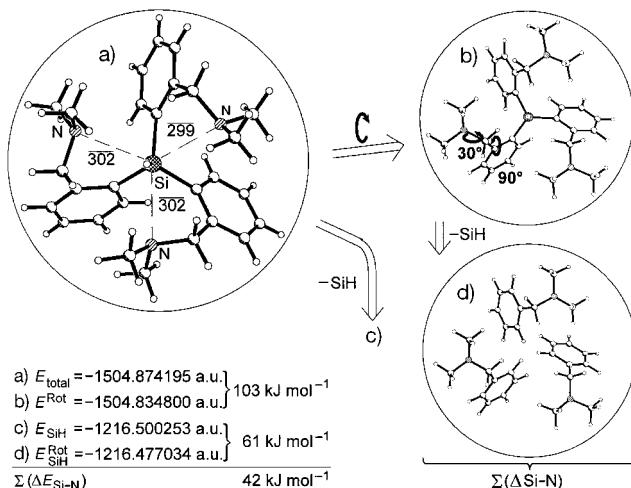


Abb. 2. Durch DFT-Rechnungen ermittelte Gesamtenergien^[6] a) von Tris[(2-dimethylaminomethyl)phenyl]silan^[4] ausgehend von experimentellen Strukturparametern, b) nach Drehen der drei $\text{H}_4\text{C}_6\text{-CH}_2$ -Bindungen um $\omega_1 = 90^\circ$ sowie der $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$ -Bindungen um $\omega_2 = 30^\circ$ und c, d) nach Herausnahme der zentralen SiH-Einheit unter H-Absättigung der verbleibenden Phenylreste (siehe Text). a. u. = atomic units.

den idealisierten Si-N-Bindungssachsen um jeweils 23° ausgelenkten Stickstoff-Elektronenpaare (Abb. 2a) werden um 90° senkrecht zu diesen Achsen gedreht, wobei durch Kontrolle aller Abstände am Bildschirm Überlappungen mit anderen Molekülteilen vermieden werden (Abb. 2b). Die Energiedifferenz durch die hierbei zwangsläufig veränderten van-der-Waals-Kontakte in der Molekülperipherie wird bei Herausnahme der zentralen SiH-Gruppe unter H-Absättigung der verbleibenden Phenylringe (Abb. 2c, d) zu etwa 60 kJ mol^{-1} berechnet. Die Summe aller berechneten Energiebeiträge für eine Rotation der drei N-Vektoren aus ihren Si-N-Achsenpositionen zwischen den Molekülen mit zunächst siebenfach und schließlich vierfach koordiniertem Si-Zentrum liefert als Gesamtdifferenz $\Delta\Delta H(\text{Si-N}) = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$ oder etwa 14 kJ mol^{-1} pro kooperationsfreier Si-N-Wechselwirkung in etwa 300 pm Abstand.

Bis[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan, die zweite der hier ausgewählten hyperkoordinierten Organosilicium-Verbindungen, wird aus äquimolaren Mengen an 2,6-Bis[(dimethylaminomethyl)phenyl]silan und 2,6-Bis[(dimethylaminomethyl)phenyl]lithium hergestellt. Seiner Strukturbestimmung^[5] zufolge liegen ein formal achtfach koordiniertes Si-Zentrum vor sowie intramolekulare Si … N-Abstände von 289.5(5) und 311.7(6) pm (Abb. 3a). Die beiden Si → N-Wechselwirkungen zwischen den beiden Paaren unterschiedlich umgebener Zentren, deren Abstände um 21 pm differieren (Abb. 3a), werden wie bei der Verbindung mit siebenfach

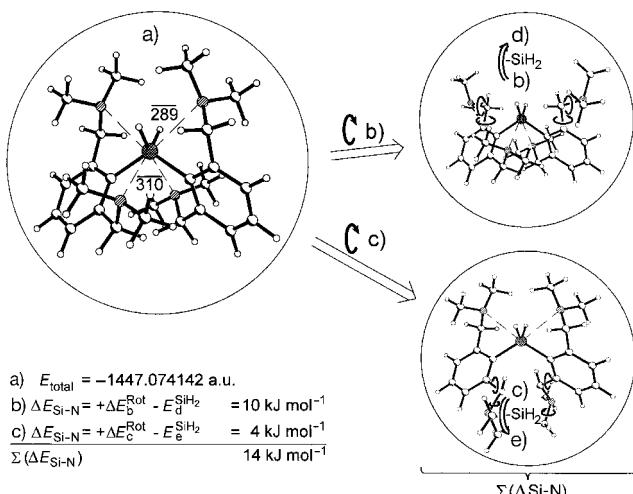
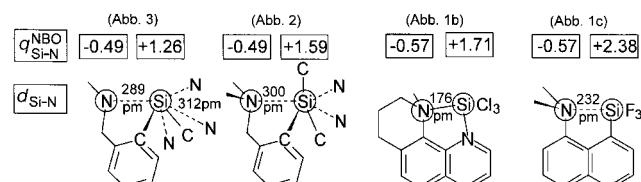


Abb. 3. Durch DFT-Rechnungen ermittelte Gesamtenergien^[6] a) von Bis[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan^[5] ausgehend von experimentellen Strukturparametern, b) nach Drehen der 289 pm entfernten oder c) der 310 pm entfernten $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2$ -Gruppen um $\omega(\text{H}_3\text{C}_6\text{--CH}_2) = 120^\circ$ sowie um $\omega(\text{H}_2\text{C--N}(\text{CH}_3)_2) = 30^\circ$ und d, e) nach Herausnahme der zentralen H_2Si -Einheit unter H-Absättigung der verbleibenden Phenylreste (siehe Text).

koordiniertem Zentrum (Abb. 2), aber voneinander getrennt abgeschätzt: Insgesamt vier Drehbewegungen um die $\text{H}_3\text{C}_6\text{--CH}_2$ -Bindungen und die $\text{H}_2\text{C--N}(\text{CH}_3)_2$ -Bindungen (Abb. 3b, c) stellen die Stickstoff-Elektronenpaare der $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten senkrecht zu den Si-N-Verbindungsachsen, die bei der Strukturanalyse ermittelt wurden. Die hierdurch bewirkten van-der-Waals-Störungen in der Moleküelperipherie werden durch zwei weitere DFT-Rechnungen^[6] nach Herausnahme der zentralen SiH_2 -Gruppe unter H-Absättigung der verbleibenden Phenylringe angenähert (Abb. 3d, e). Die resultierenden Energiebeträge für die Wechselwirkungen über die kleineren und die größeren Si-N-Abstände von $10 + 4 = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\text{ca.} \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[6] differieren vor allem wegen der unterschiedlichen van-der-Waals-Umgebung in beiden Molekühlhälften.

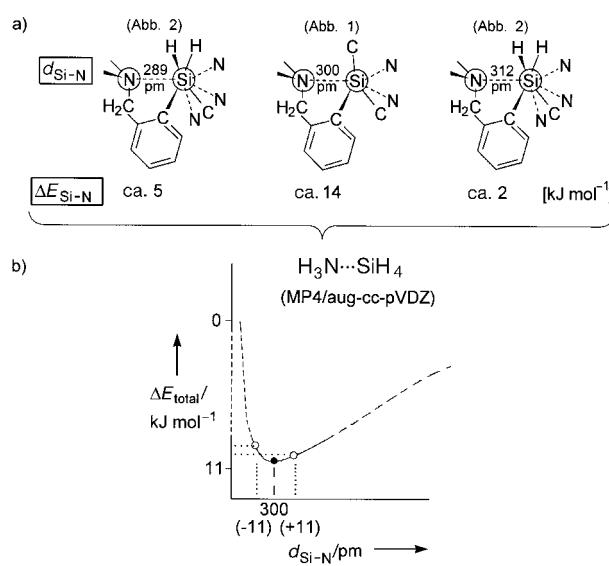
Insgesamt sind drei unterschiedliche Si → N-Wechselwirkungen längerer Reichweite in zwei siliciumorganischen Verbindungen mit sieben- oder achtfach koordinierten Si-Zentren durch DFT-Rechnungen^[6] angenähert worden (Schema 1 und 2). Die aus Natural-bond-orbital(NBO)-Analysen ermittelten Ladungsdichten $q_{\text{NBO}}^{\text{Si--N}}$, ergänzt durch die für Sitrol (Abb. 1b) und für 1-Dimethylamino-8-trifluormethylsilylnaphthalin (Abb. 1c), sind in Schema 1 aufgeführt. Wie ersichtlich, lassen sich die berechneten Ladungsdichten mit den experimentell bestimmten Abständen $d_{\text{Si-N}}$ nicht korrelieren. Details wie die erhöhte positive Ladung des Si-



Schema 1. Ladungsdichten (nach DFT/NBO-Analyse) für Si → N-Wechselwirkungen mit Abständen zwischen 176 und 300 pm in Verbindungen mit Si-Koordinationszahlen 5–8.

Zentrums insbesondere bei Substitution $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ (Abb. 1b, c) können auf die Reihenfolge der effektiven Kernladungen ($\text{Si} < \text{Cl} < \text{N} < \text{F}$) zurückgeführt werden. In den Verbindungen mit höher koordinierten Si-Zentren (Abb. 2 und 3) nehmen deren Ladungsdichten mit steigender Zahl der Si-N-Wechselwirkungen geringfügig ab, während die der N-Zentren konstant bleiben.

Die durch DFT-Rechnungen abgeschätzten Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{Si-N}}$ (Abb. 2 und 3) lassen sich ebenfalls nicht (direkt) mit den Abständen $d_{\text{Si-N}}$ korrelieren (Schema 2a).



Schema 2. Energiewerte für Si → N-Wechselwirkungen: a) Durch DFT-Rechnungen abgeschätzte Beträge ausgehend von den experimentellen Strukturparametern der untersuchten Aminoorganosilane mit sieben- und achtfach koordinierten Si-Zentren und b) Gesamtenergie-Potentialkurve für das Modell-Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{SiH}_4$, berechnet mit aug-cc-pVDZ-Basisätzen, MP2-korreliert für die Geometrieeoptimierung und MP4-korreliert für alle Einzelpunkte.^[7]

Um die Möglichkeit einer nichtlinearen Korrelation zu untersuchen und um die relativ geringen Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{Si-N}}$ (Schema 2a) zusätzlich zu stützen, haben wir für das einfachste Modell-Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{SiH}_4$ hochkorrelierte Rechnungen auf MP2- und MP4-Niveau mit großen „Double-Zeta“-Basisätzen durchgeführt.^[7] Die resultierende Potentialkurve für die Geometrieeoptimierung weist ein Minimum von -11 kJ mol^{-1} bei 300 pm auf (Schema 2b), das dem für die Si → N-Wechselwirkung bei einem Abstand von 300 pm abgeschätzten Betrag $\Delta E_{\text{Si-N}} \approx 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ entspricht (Schema 2a). Bemerkenswerterweise folgen sowohl der höhere Wert ($\Delta E_{\text{Si-N}} \approx 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $d_{\text{Si-N}} = 289 \text{ pm}$) als auch der niedrigste ($\Delta E_{\text{Si-N}} \approx 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[6] für $d_{\text{Si-N}} = 312 \text{ pm}$) der Potentialkurven-Voraussage: Der eine befindet sich 11 pm vom Minimum entfernt auf dem steileren Kurventeil (\rightarrow abstoßende Wechselwirkung) und der andere 11 pm entfernt auf dem flacheren Kurventeil (\rightarrow dissoziative Wechselwirkung). Die nur geringen durch DFT-Rechnungen bestimmten Energiedifferenzen (abgeschätzter Fehler $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[6] werden durch die nichtlineare Korrelation (Schema 2b) somit überzeugend bestätigt.

Die über einen Bereich von $312 - 176 = 126$ pm (!) diskutierten Si-N-Abstände lassen sich unter zusätzlichen Annahmen weiter erläutern: So könnte der mit 176 pm kürzeste Abstand in Sitrol (Abb. 1b) durch den gewellten Tetrahydropyridin-Ring sterisch begünstigt sein, und für die längsten Abstände zwischen 289 und 312 pm hat die für die Modellverbindung $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{SiH}_4$ berechnete Potentialkurve ein Minimum bei 300 pm (Schema 2b), was die zunächst unverständlichen Strukturbefunde (Schema 2a) zufriedenstellend erklärt. Hingewiesen sei jedoch nochmals auf die räumliche Überfüllung in den hyperkoordinierten Silanen (Abb. 2 und 3), die zu zahlreichen – und wegen der positiven Si-Zentralladung (Schema 1) vermutlich bindenden – van-der-Waals-Kontakten^[8, 9] in ihrer Molekülperipherie führt (Abb. 2 und 3). Eine naheliegende Erklärung für die Ursache der weitreichenden Si-N-Wechselwirkungen geht von einer elektrostatischen Anziehung zwischen den berechneten Ladungen $q_{\text{Si}} = +1.6$ und $q_{\text{N}} = -0.5$ in 300 pm Entfernung aus, für die etwa 60 kJ mol^{-1} abgeschätzt werden. Hierauf gestützt kann für die extrem langen Si-N-Abstände in den ungewöhnlichen hyperkoordinierten Organosilicium-Verbindungen eine Coulomb-dominierte Donor-Acceptor-Wechselwirkung vorgeschlagen werden.

Abschließend soll betont werden, wie wichtig für den Chemiker Wechselwirkungen langer Reichweite sind – vom Kristallwachstum^[10, 11] bis hin zu Proteinstrukturen.^[12] Wir beabsichtigen daher, die vorgestellten DFT-Rechnungen auch auf andere Systeme auszudehnen, insbesondere auf Si-O-Wechselwirkungen^[13] mit noch größeren Unterschieden in den effektiven Kernladungen.

Eingegangen am 13. Februar,
ergänzte Fassung am 18. Mai 1998 [Z11477]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Donor-Acceptor-Systeme • Hyperkoordinierte Verbindungen • Silicium

- [1] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627.
- [2] Siehe z.B.: a) W. Sheldrick in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 227–303; b) R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1241–1288.
- [3] a) Cambridge Structural Database (Version 5.10); b) G. Klebe, J. W. Bats, H. Fuess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5202; c) F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kroton, M. Poirier, G. Royo, Y. C. Young, C. Belin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 43; d) C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, M. W. C. Man, *Organometallics* **1994**, *13*, 307.
- [4] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 25, zit. Lit.
- [5] F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *93*, 1097, zit. Lit.
- [6] Die Dichtefunktionalrechnungen sind ausgehend von den experimentellen Strukturdaten^[4, 5] mit dem Programm Gaussian 94 durchgeführt worden (Revision E.2, Autoren: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**). Zur Methode Density Functional Theory B3LYP siehe: a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Ber. B* **1988**, *37*, 785; c) B. Miehlich, A. Sariu, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200. Die Rechnungen mit 6-31G*-Basissätzen (W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163) sind mit dem Superrechner NEC-SX4 des Höchstleistungs-Rechenzentrums Stuttgart durchgeführt worden. Ausgangspunkt waren die Strukturkoordinaten beider Verbindungen (Abb. 1a und 2a), in denen unter On-line-Abstandskontrolle mit möglichst geringen weiteren Molekülgerüst-Veränderungen die Vektoren der Stickstoff-Elektronenpaare senkrecht aus den Si-N-Verbindungsachsen gedreht wurden (Abb. 1b und Abb. 2b, c). Herausnahme der zentralen Si-Einheiten (SiH oder SiH_2) unter H-Absättigung der Phenylreste (Abb. 1c, d; Abb. 2d, e) ermöglicht es, die van-der-Waals-Energieänderungen in der Molekülperipherie abzuschätzen; nach Subtraktion von der jeweiligen Gesamtenergie (Abb. 1a und 2a) werden näherungsweise Summen der Energiebeiträge durch die Si-N-Wechselwirkungen langer Reichweite erhalten. Die Genauigkeit der B3LYP-Methode ist für relative Energien zu etwa 0.4 kcal mol^{-1} abgeschätzt worden (J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., GAUSSIAN Inc., Pittsburgh **1996**), und daher werden für die verwendeten Basissätze Abweichungen von nur etwa 1 bis 2 kJ mol^{-1} angenommen. Ferner können größere Änderungen der Si-Tetraedergeometrie infolge N → Si-Hyperkoordination durch Vergleich mit dem mittleren Bindungswinkel $\varphi(\text{CSiS}) = 111^\circ$ von Triphenylsilan (J. Allemand, R. Gerdil, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *8*, 927) ausgeschlossen werden: Sowohl der kleinere mittlere Winkel von 108° in der Verbindung mit siebenfach koordiniertem Si-Zentrum (Abb. 2) als auch der größere von 113° bei achtfacher Koordination (Abb. 3) lassen sich zwanglos mit den verschiedenartigen Zentraleinheiten SiH oder SiH_2 sowie der beträchtlich unterschiedlichen Raumerfüllung durch die Phenylsubstituenten erklären.
- [7] Die Gesamtenergie-Potentialkurve für das ausgewählte Modell-Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{SiH}_4$ ist durch Møller-Plesset-Störungstheorie-Rechnungen 4. Ordnung (MP4) und einen Korrelations-konsistenten Basissatz mit polarisierten Valenz-„Double-Zeta“-Funktionen (aug-cc-pVDZ) berechnet worden (D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358; R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796). Derselbe Basissatz diente zur Geometrieoptimierung auf MP2-Niveau.
- [8] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302; b) M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1129.
- [9] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414; siehe auch: H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Organosilicon Chemistry – From Molecules to Materials*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 11.
- [10] „The Crystal as a Supramolecular Entity“ in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. R. Desiraju), Wiley, Chichester, **1995**.
- [11] H. Bock, Z. Haylas, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, *Chem. Commun.* **1996**, 1529; siehe auch: H. Bock, N. Nagel, A. Seibel, *Liebigs Ann.* **1997**, 2151.
- [12] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
- [13] N. W. Mitzel, U. Losehand, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2807.