

Dreifachbindungen bei schweren Hauptgruppenelementen: Acetylen- und Alkylidin-Analoga der Gruppe 14

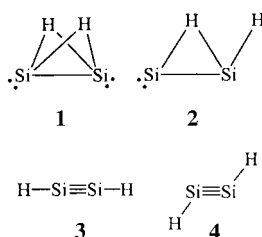
Manfred Weidenbruch*

Stichwörter:

Alkinanaloga · Germanium · Mehrfachbindungen · Silicium · Zinn

Kohlenstoff verdankt seine überragende Stellung in der Chemie nicht zuletzt der Fähigkeit, homo- und heteronucleare Mehrfachbindungen einzugehen. Demgegenüber ist die Tendenz von Silicium und seinen schwereren Homologen zur Bildung von Mehrfachbindungen schwächer ausgeprägt. Dieser Aspekt bildete in den letzten Jahrzehnten die Grundlage für intensive Untersuchungen, durch die bisher nicht nur Verbindungen mit homonuclearen Doppelbindungen zwischen allen Elementen der Gruppe 14 zugänglich wurden,^[1] sondern die darüber hinaus inzwischen auch zur Isolierung erster Moleküle mit heteronuclearen Doppelbindungen zwischen diesen Elementen führten.^[2] Eine Herausforderung blieben bislang homo- oder heteronucleare Dreifachbindungen, bei denen in den letzten Jahren einige bemerkenswerte Fortschritte erzielt werden konnten.

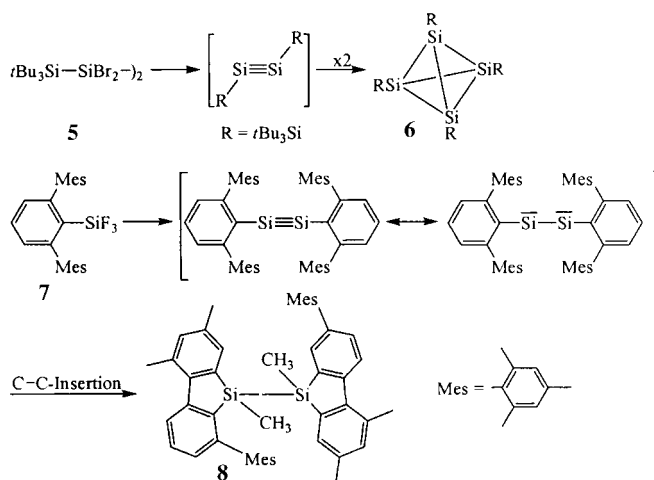
Die prinzipielle Schwierigkeit der Bildung solcher Dreifachbindungen zeigt sich beispielhaft beim Acetylenhomologen Disilin (Si_2H_2). Durch Submillimeterspektroskopie an einem auf -196°C abgekühlten Silanplasma identifizierten Bogey et al. in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Rechnungen^[3] das zweifach Wasserstoff-überbrückte Molekül **1** als globales Mini-



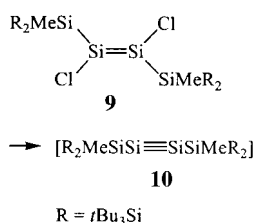
mum mit einer Si-Si-Bindungslänge von 220.79 pm und, als lokales Minimum, die einfach überbrückte Verbindung **2** mit einem sehr kleinen Si-Si-Abstand von 211.3 pm.^[4] Dagegen ist das Acetylen-analoge Molekül **3** mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie kein Minimum auf der Potentialhyperfläche,^[5] sondern verzerrt sich zu der C_{2h} -symmetrischen *trans*-Form **4**. Die Abwinkelung ist zwar mit einem Verlust an π -Bindungsstärke und einer Erniedrigung der Bindungsordnung verbunden,^[6] der Effekt wird aber durch eine deutliche Zunahme der σ -Bindungsstärke überkompensiert.^[7]

Nach DFT-Rechnungen sollten sperrig substituierte Silylgruppen R_3Si ^[8] oder voluminöse Arylgruppen^[9] am ehesten geeignet sein, die Si≡Si-Bindung in Molekülen des Typs **3** oder **4** zu stabilisieren und so synthetisch zugänglich zu machen. Die Enthalo-genie-rung der hierzu untersuchten Moleküle **5** und **7** verläuft vermutlich über die jeweiligen Disiline, die sich jedoch als instabil gegenüber Dimerisierung zu **6**^[10] oder Isomerisierung zu **8**^[11] erwiesen.

Offensichtlich reicht die sterische Abschirmung in den angenommenen Disilinen noch nicht aus, um sie gegen Folgereaktionen zu stabilisieren. Ein vielversprechender Kandidat zur Realisierung der ersten Si≡Si-Bindung dürfte das Disilin **9** sein, das zwei außerordentlich sperrige (*t*Bu₃Si)₂MeSi-Gruppen als Substituenten enthält. Enthalo-genie-rung von **9** mit Naphthalin/Lithium ergab ein chlorfreies Produkt, dessen ²⁹Si-NMR-Verschiebung von $\delta =$

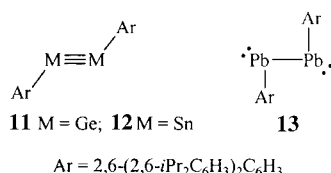


[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch
Fachbereich Chemie
Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11
26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3352
E-mail:
manfred.weidenbruch@uni-oldenburg.de



91.5 ppm auf das Vorliegen des Disilins **10** hinweist.^[12] Obgleich die Strukturisierung von **10** noch aussteht, sprechen DFT-Rechnungen für die Existenz dieses Moleküls, für das eine Si-Si-Bindungslänge von 207.2 pm und ein R-Si-Si-Winkel von 148° ermittelt wurde. Zusätzlich ergaben die Rechnungen, dass **10** sehr stabil gegen Isomerisierung und Dimerisierung sein sollte.^[13]

Eindeutiger sind die Befunde bei Germanium und Zinn, da Power et al. sowohl das Digermin **11**^[14] als auch das Distannin **12**^[15] herstellen und struktu-

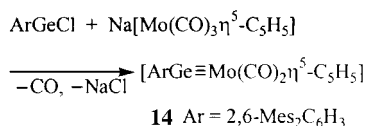


rell charakterisieren konnten. In **11** beträgt die Ge-Ge-Bindungslänge 228.50 pm und der *trans*-Abknickwinkel C-Ge-Ge 128.7°. Diese Bindung ist bedeutend kürzer als eine Ge-Ge-Einfachbindung (244 pm) und ist eher typisch für Digermene.^[1] DFT-Rechnungen für ein geringfügig anderes Digermin, das an den Terphenylresten zusätzlich Isopropylgruppen in den *para*-Positionen enthält, sagten einen ähnlichen Aufbau (Ge-Ge 227.7 pm, C-Ge-Ge 131.2°) voraus wie der experimentell nachgewiesene.^[16] Die Dizinnverbindung **12** sollte aufgrund der kurzen Sn-Sn-Bindung (266.75 pm) und des *trans*-Abknickwinkels von 125.24° ein ähnliches Mehrfachbindungssystem aufweisen wie **11**. Anders als bei **11** ergaben DFT-Rechnungen keine Übereinstimmung mit den experimentellen Parametern.^[16]

Während **11** und **12** homonucleare Mehrfachbindungen mit einer Bindungsordnung von etwa 2.5 enthalten,^[17] ist die entsprechende Dibleiverbindung **13** eher als ein Diplumbylen mit einer Pb-Pb-Einfachbindung und je einem

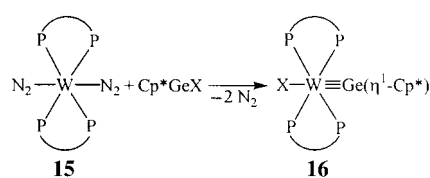
freien Elektronenpaar an den beiden Bleiatomen anzusehen. Dafür spricht die Pb-Pb-Bindungslänge, die mit 318.81 pm deutlich länger ist als die Einfachbindung in Hexaphenyldiplumban (284.4 pm),^[18] und der *trans*-Abknickwinkel C-Pb-Pb von 94.26°.^[19] Diese experimentellen Beobachtungen sind in Einklang mit quantenchemischen Rechnungen, nach denen die Diplumbylen-Form **13** im Energieminimum liegt.^[20] Die bisherigen Befunde machen deutlich, dass Germanium und vermutlich auch Silicium den Strukturtyp **11** bevorzugen, während bei Blei die Diplumbylenform günstiger ist. Spannend ist der Fall beim Zinn, da neben dem beobachteten Strukturtyp **12** nach Rechnungen auch eine Dizinnverbindung vom Typ **13** möglich sein sollte.^[16,17] Eine experimentelle Bestätigung dieses Isomers steht allerdings noch aus.

Ebenso wie die homonuclearen formalen Dreifachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14 waren auch Dreifachbindungen zwischen diesen Atomen und Übergangsmetallen bis vor kurzem unbekannt. Während Übergangsmetall-Alkyldin-Komplexe schon seit 1973 aus den Arbeiten von Fischer und Mitarbeitern bekannt sind,^[21] gelang Power et al. erst 1996 die Synthese und Charakterisierung des Molybdän-Germylidin-Komplexes **14**, der auf be-



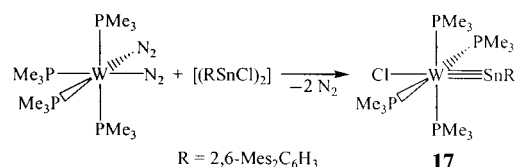
merkenswert einfache Weise durch Salzeliminierung erhalten wurde.^[22] Auf analogem Wege wurden inzwischen entsprechende Komplexe von allen Elementen der Gruppe 6 hergestellt.^[23] Die Formulierung einer Ge≡M-Bindung (M = Cr, Mo, W) ist gerechtfertigt, da die drei Grenzorbitale der 15-Elektronen-Teilstruktur M(CO)₂(η⁵-C₅H₅) und die drei Valenzelektronen der RGe-Einheit zu einem stabilen 18-Elektronen-Komplex kombinieren können.

Einen Zugang zu den Übergangsmetall-Germylidin-Komplexen **16** entwickelten Filippou et al. mit der Umsetzung des Bis(distickstoff)wolfram-



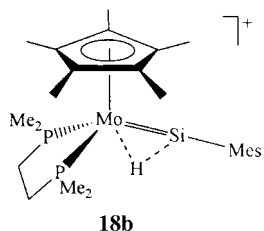
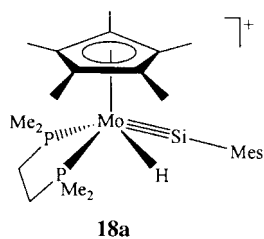
Komplexes **15** mit den Pentamethylcyclopentadienylgermaniumhalogeniden [Cp*GeX] (X = Cl, Br, I).^[24] In allen Fällen sprechen die deutliche Verkürzung der Ge≡M-Bindungen und die nahezu linearen Anordnungen R-Ge≡M für das Vorliegen einer echten Dreifachbindung.^[22–24] Bestätigt wird dies durch DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen [Cp(CO)₂M≡GeMe], die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten eine Ge-M-Bindungsordnung von drei ergeben.^[25]

Waren die Dreifachbindungen zwischen schwereren Elementen der Gruppe 14 und Übergangsmetallteilstrukturen bisher auf Germanium beschränkt, so zeigen neue Arbeiten, dass auch andere Elemente dieser Gruppe zu solchen Bindungen befähigt sind. Auf ähnliche Weise wie sie bei den Verbindungen **16** zum Erfolg geführt hatte, gelang Filippou et al. die Synthese des ersten Stannylidin-Komplexes **17** (Mes = Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl), der in



Übereinstimmung mit den Germylidin-Komplexen durch eine kurze W≡Sn-Bindung sowie eine nahezu lineare Koordination des Zinnatoms charakterisiert ist.^[26]

Den vorläufigen Abschluss im Bereich von Mehrfachbindungen dieser Art bildet der kationische Komplex **18**, in dem das Siliciumatom beträchtlichen Silylidin-Charakter aufweist. Sowohl die Röntgenstrukturanalyse als auch erste DFT-Rechnungen machen deutlich, dass von den Vorschlägen für die Bindungssituation die Form **18b**, in der das hydridische Mo-H-Wasserstoffatom mit dem elektrophilen Siliciumatom eine nichtklassische Wechselwirkung ein-



geht, wahrscheinlicher ist als die Form **18a**.^[27]

In der Reihe der Alkylidin-analogen Übergangsmetallkomplexe mit Dreifachbindungen zum Element der Gruppe 14 fehlen somit nur noch die entsprechende Bleiverbindung sowie eine Siliciumverbindung, in der der Silylidin-Charakter noch stärker ausgeprägt ist als in **18**.

- [1] Neuere Übersichten: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463; b) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 39.
- [2] $R_2Si=GeR'_2$: a) V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Tagaki, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9034; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12604; c) M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Tagaki, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 4141; b) $R_2Ge=SnR_2$: A. Schäfer, W. Saak,

- M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, 22, 215.
- [3] a) H. Lischka, H. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6646; b) B. T. Colegrove, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5593; c) R. S. Grev, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7990.
- [4] a) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 413; b) M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7984; c) Übersicht: M. Karni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, S. 1.
- [5] Übersicht: R. S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 161.
- [6] a) A. J. Bridgeman, L. R. Ireland, *Polyhedron* **2001**, 20, 2841; b) J. Grunenberg, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4027.
- [7] D. Danovich, F. Ogliaro, M. Karni, Y. Apeloig, D. L. Cooper, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4023.
- [8] a) K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, 16, 2489; b) S. Nagase, K. Kobayashi, N. Tagaki, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 264.
- [9] a) K. Kobayashi, N. Tagaki, S. Nagase, *Chem. Lett.* **2001**, 966; b) K. Kobayashi, N. Tagaki, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 234.
- [10] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 923.
- [11] R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, 19, 2724.
- [12] N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066.
- [13] N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2775.
- [14] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1785.
- [15] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5930.
- [16] N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 5498.
- [17] G. Frenking, M. Lein, P. Spuhler, M. Holthausen, L. W. Han, unveröffentlichte Ergebnisse. Ich danke Prof. Frenking, Marburg, für diese Vorabinformation.
- [18] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 419, 92.
- [19] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524.
- [20] Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2052.
- [21] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 564.
- [22] R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11966.
- [23] L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 650.
- [24] a) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2778; b) Kurzübersicht: P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3797.
- [25] K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1660.
- [26] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 445.
- [27] B. V. Mork, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 357.