

Siliciumverbindungen

Moleküle mit einer echten Si-Si-Dreifachbindung und ein stabiles Derivat von $[\text{SiH}]^+$

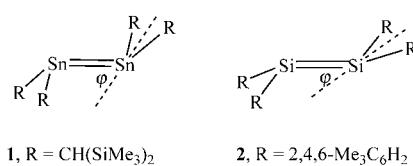
Manfred Weidenbruch*

Stichwörter:

Halbsandwichkomplexe · Kationen · Mehrfachbindungen · Silicium

Lange Zeit galt in der Molekülchemie der Hauptgruppenelemente die Mehrfachbindungsregel, die oft vereinfacht als Doppelbindungsregel bezeichnet wurde. Gemäß dieser Regel sollten die Elemente der 1. Achterperiode, nicht jedoch die der höheren Perioden zu Mehrfachbindungen befähigt sein. Der Ursprung der Regel liegt im Dunkeln, vermutlich liegen Arbeiten von Pitzer^[1] und von Mulliken^[2] zugrunde, die vor mehr als 50 Jahren der Frage nachgingen, warum beispielsweise N_2 eine außerordentlich hohe Bindungsdissoziationsenergie hat, das gruppenhomologe P_2 -Molekül hingegen nur als Hochtemperaturspezies existiert und beim Abkühlen das P_4 -Molekül mit P-P-Einfachbindungen ergibt. Als ein Grund für die sehr unterschiedlichen Stabilitäten der Dreifachbindungen in N_2 und P_2 wurden die repulsiven Kräfte zwischen vollbesetzten inneren Elektronenschalen angeführt. Während bei N_2 nur die abstoßenden Kräfte der jeweils mit zwei Elektronen besetzten ersten Schale wirksam werden, kommen beim P_2 -Molekül zusätzlich die jeweils acht Elektronen der zweiten Schale hinzu, die die P-P-Dreifachbindung bei Raumtemperatur instabil werden lassen.

Aufgeweicht wurde diese fast zum Dogma erhobene Regel unter anderem durch die Synthese und strukturelle Charakterisierung des Distannens **1**,



des ersten Moleküls mit einer homonuklearen Doppelbindung zwischen schwereren Elementen der Gruppe 14.^[3] Fünf Jahre später folgte die Synthese des Disilans **2**,^[4] das wegen der direkten Gruppennachbarschaft von Kohlenstoff und Silicium besondere Aufmerksamkeit erregte. Inzwischen sind mehr als 50 Moleküle mit Si-Si-Doppelbindungen bekannt, und auch bei den schwereren Homologen sind homonukleare Doppelbindungen nachgewiesen worden.^[5] Charakteristisch für diese Verbindungen ist die mit wachsender Ordnungszahl zunehmende *trans*-Abwinkelung φ der Substituenten sowie die stark variierende Länge der E-E-Doppelbindungen, die beim Blei sogar länger sind als die vergleichbarer Einfachbindungen.^[5]

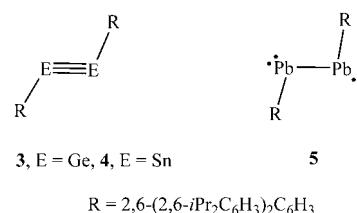
Eine Herausforderung war bisher die Isolierung eines stabilen Moleküls mit einer Si-Si-Dreifachbindung. Das war insofern überraschend, als Alkin-analoge Verbindungen des Germaniums (**3**),^[6] Zinns (**4**)^[7] und Bleis (**5**)^[8] synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden. Allerdings sprechen die Struk-

turdaten dafür, dass die Bindungsordnung in den Molekülen **3** und **4** etwa 2 beträgt. Die entsprechende Diblei-Verbindung **5** ist wegen der langen Pb-Pb-Bindung, die deutlich länger ist als die einer Pb-Pb-Einfachbindung, sowie der *trans*-Abwinkelung der Substituenten von 94.26° eher als ein Diplumbulen mit einer Pb-Pb-Einfachbindung und einem freien Elektronenpaar an jedem der beiden Bleiatome zu betrachten.^[9] Die experimentellen Beobachtungen werden gestützt durch quantenchemische Rechnungen, die eindeutig die Diplumbulen-Form **5** als Energieminimum belegen.

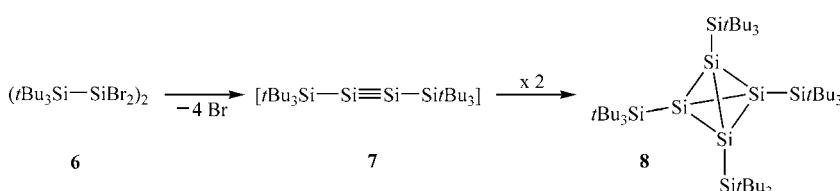
Frühe Versuche, ein Acetylen-analoges Disilin herzustellen, ergaben in Übereinstimmung mit Rechnungen,^[10-12] dass Si_2H_2 keine Dreifachbindung aufweist, sondern als zweifach^[13] oder einfach^[14] H-überbrücktes Molekül vorliegt. Diese und ähnliche Versuche zur Bildung von Disilinen mit sterisch anspruchslosen Substituenten sind in einem Highlight^[15] und einem Übersichtsartikel^[16] zusammengefasst.

Den ersten Hinweis auf das intermediente Auftreten eines Disilens erhielt man bei der Enthalogenierung des Tetrasilans **6** (Schema 1). Die Reaktion verläuft vermutlich über das Disilin **7**, das in Analogie zur Kreuzkupplung von Acetylenen^[17] spontan zum *tetrahedro*-Tetrasilan **8**^[18] weiterreagiert.

Offensichtlich reicht die Sperrigkeit der raumerfüllenden $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe noch nicht aus, um das postulierte Disilin **7** vor Folgereaktionen zu schützen. Mit der sterisch noch stärker überladenen $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ -Gruppe als Substituenten gelang Wiberg et al. ausgehend von den Dihalogendisilenen **9** die Bildung des senfgelben Disilins **10**

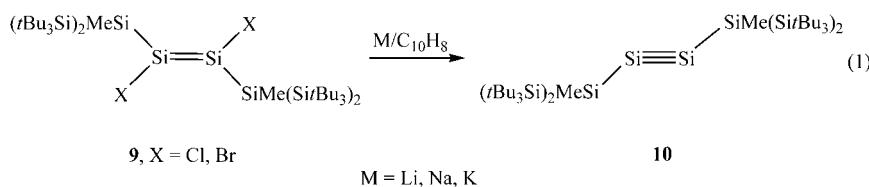


[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Universität Oldenburg
Postfach 2503, 26111 Oldenburg
(Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3352
E-mail: manfred.weidenbruch@uni-oldenburg.de



Schema 1. Vermutete Bildung des Disilins **7**, das spontan zum tetraedrischen Tetrasilan **8** weiterreagiert.

[Gl. (1)], das durch NMR-Daten und Abfangreaktionen charakterisiert wurde.^[19]



Gestützt werden die experimentellen Befunde durch DFT-Rechnungen, nach denen **10** sehr stabil gegen Isomerisierungen und Dimerisierungen sein sollte. Berechnet wurde eine sehr kurze Si-Si-Bindung von 207.2 pm und ein *trans*-Abknickwinkel Si-Si=Si von 148.0°.^[20] Endgültige Sicherheit über die Existenz von Si-Si-Dreifachbindungen vermittelte die Synthese und strukturelle Charakterisierung des smaragdgrünen Disilins **12** [Gl. (2)], das von Sekiguchi et al. durch Enthalogenierung des Tetrasilans **11** erhalten wurde.^[21]

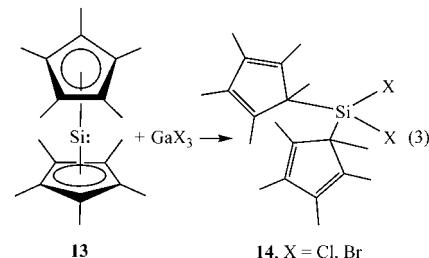
Trotz des unterschiedlichen Substitutionsmusters ist die experimentelle Si=Si-Bindungslänge in **12** von 206.22(9) pm in guter Übereinstimmung mit dem für das Molekül **10** berechneten Wert. Der *trans*-Abknickwinkel Si-Si=Si von 137.44(4)° ist allerdings merklich kleiner als der berechnete Winkel in **10**. In einem Kommentar zur Bildung der stabilen Verbindung **12** schließt West mit der Bemerkung: „The synthesis of a stable disilyne is a milestone both for silicon chemistry and for multiple-bond chemistry in general.“^[22]

Interessant sind schließlich die Bindungsordnungen in den formal Alkin-analogen Verbindungen der Gruppe 14.

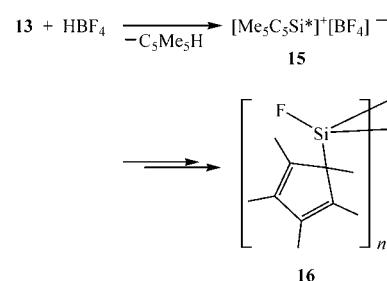
Während **12** nach der NBO-Analyse mit 2.62 eine echte Dreifachbindung aufweist, sinkt die Bindungsordnung in **3** und **4** auf etwa 2 und erreicht im formalen Diplumbin **5** nur noch einen Wert von 1, was die abnehmende Tendenz zur Hybridisierung bei den schwereren Elementen der Gruppe 14 widerspiegelt.

Was niedrige Koordinationszahlen anbelangt, ist das Silicium trotz aller Fortschritte in den letzten Jahrzehnten dem Kohlenstoff hoffnungslos unterlegen. Völlig anders sieht es dagegen bei höheren Koordinationszahlen aus (d.h. >4). Während Kohlenstoff die Koordinationszahlen 5, 6 oder 7 meist nur in typischen Elektronenmangelverbindungen in Kombination mit den Metallen der Gruppen 1, 2 oder 13 eingeht, sind hohe Koordinationszahlen beim Silicium auch in gerichteten Bindungen bekannt. Der Extremfall ist das von Jutzi et al. schon 1986 isolierte Decamethylsilicocen **13**, das zehnfach koordiniertes Silicium der Oxidationszahl +2 enthält.^[23] Der Komplex **13** zeigt die für ein nucleophiles Silylen erwartete Reaktivität, die meist von einem leicht erfolgenden Haptizitätswechsel von η^5 -

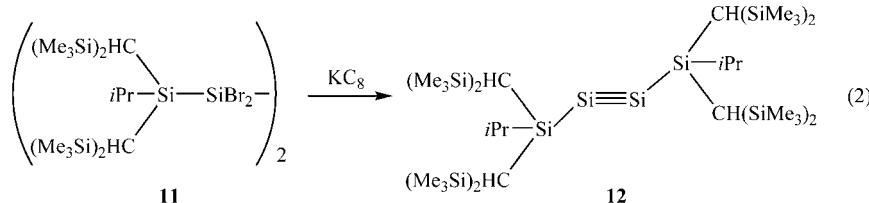
Cp* zu η^1 -Cp* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) begleitet ist. Beispielsweise reagiert **13** mit den Galliumtrihalogeniden GaCl_3 und GaBr_3 zu den Produkten **14**, bei denen eine Umlagerung der η^5 -Cp*-Gruppen stattgefunden hat [Gl. (3)].^[24]



Als schwieriger erwiesen sich die Versuche, durch Protonierung von **13** und Abspaltung eines $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$ -Ringes die kationische Spezies $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{Si})^+$ zu erzeugen. Die Umsetzung von **13** mit HBF_4 in Ether verlief vermutlich über die ionische Verbindung **15**, die sich selbst bei tiefer Temperatur unter Fluorid-Transfer zu BF_3 und einem kurzlebigen Silylen zersetzte, das als Endprodukt oligomeres **16** ergab (Schema 2).^[25]

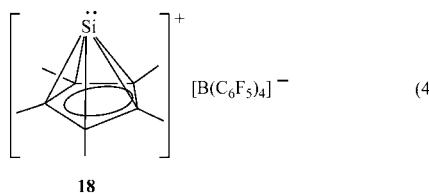
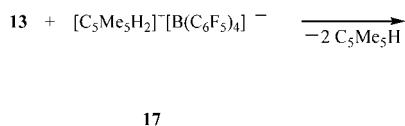


Scheme 2. Der Versuch, $[(\text{Me}_5\text{C}_5\text{Si})]^+$ durch Protonierung von **13** mit HBF_4 zu erzeugen, führte zu oligomeren Produkten.

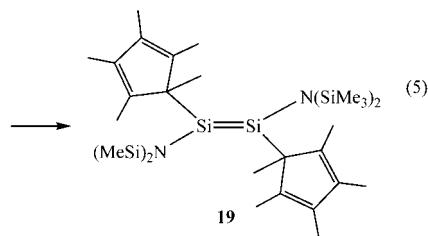


Als Protonierungsagens der Wahl erwies sich schließlich das Salz **17**, das mit **13** ausschließlich zu dem farblosen Salz **18** mit dem lange gesuchten $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Si}]^+$ -Ion reagierte [Gl. (4)].^[26]

Das Kation von **18** bildet eine nahezu ideale pentagonale Pyramide mit nur schwachen Wechselwirkungen zu den Fluoratomen des Anions. Es kann als Derivat des Silyliumyliden-Ions $[\text{SiH}]^+$ aufgefasst werden, des kleinsten mehratomigen Moleküls in der Chemie des Siliciums. Die Röntgenstrukturanalyse



und das bei sehr hohem Feld auftretende ^{29}Si -NMR-Signal ($\delta = -400.2$ ppm) zeigen, dass das Siliciumatom fünffach durch die Ringkohlenstoffatome koordiniert ist. Dass ein Haptizitätswechsel von η^5 nach η^1 im Kation von **18** möglich ist, belegt eindrucksvoll die Reaktion mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, die über ein reaktives Silylen-Intermediat schließlich das Disilicium **19** mit einer im erwarteten Bereich liegenden Si-Si-Doppelbindungslänge von 216.83(5) pm lieferte [Gl. (5)].^[26]



Die Verbindungen **13** und **18** verdeutlichen erneut die Fähigkeit des Siliciums, stabile Verbindungen mit hohen Koordinationszahlen zu bilden. In einem Kommentar zur Arbeit von Jutzi et al. kommt Bertrand zu der Schlussfolgerung: „..., it is difficult to imagine

that Cp^*C^+ would be stable because of the reluctance of carbon to be hypercoordinate: The carbon would be almost totally and not modestly naked, as the silicon is in $\text{Cp}^*\text{Si}^{+*}$.^[27]

Online veröffentlicht am 21. Dezember 2004

- [1] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140.
- [2] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493.
- [3] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. LapPERT, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [4] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1341.
- [5] Auswahl neuerer Übersichten: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463; b) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39; c) M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348.
- [6] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785.
- [7] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930.
- [8] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [9] Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2052.
- [10] H. Lischka, H. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6646.
- [11] B. T. Colegrave, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5597.
- [12] R. S. Grev, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7990.
- [13] M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 413.
- [14] M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7984.
- [15] P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3797.
- [16] M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kapitel 5, S. 391.
- [17] D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, C. R. Fisell, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3858.
- [18] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923.
- [19] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066; b) N. Wiberg, S. K. Vasish, G. Fischer, P. Mayer, Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, *630*, 1823.
- [20] N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2775.
- [21] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- [22] R. West, *Science* **2004**, *305*, 1724.
- [23] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164.
- [24] U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kühle, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5531.
- [25] P. Jutzi, U. Holtmann, H. Bögge, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, *305*.
- [26] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849.
- [27] G. Bertrand, *Science* **2004**, *305*, 783.