

Ein molekularer Siliciumcluster mit einem „nackten“ Gerüstatom**

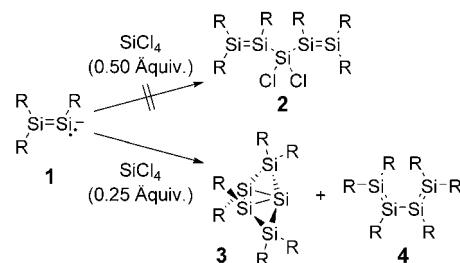
David Scheschkewitz*

Siliciumcluster sind Gegenstand intensiver Forschung^[1] insbesondere wegen der herausragenden Rolle von elementarem Silicium in einer Vielzahl elektronischer und optischer Anwendungen, z.B. in Schaltkreisen, Solarzellen und optischen Sensoren.^[2] Tatsächlich hängen die optischen Eigenchaften bestimmter Silicium-Materialien zum großen Teil vom Vorhandensein kleiner bis mittlerer teilhydrierter Cluster innerhalb der umgebenden Siliciummatrix ab – so wurde die in porösem Silicium beobachtete Photolumineszenz der Anregung derartiger Cluster zugeschrieben.^[3,4]

Die Schwierigkeiten bei der strukturellen Charakterisierung dieser Verbindungen würden durch die Synthese diskreter molekularer Derivate umgangen. Die Fortschritte bei der Synthese molekularer Germanium- und Zinncluster mit „nackten“, d.h. unsubstituierten Gerüstatomen wurden jüngst zusammengefasst.^[5] In der Tat konnte eine Reihe von Clustern der höheren Homologe von Silicium synthetisiert werden.^[6] Während dagegen zwar einige Siliciumcluster von mittlerer Größe mit Alkylresten unter Verwendung elektromikroskopischer Techniken charakterisiert wurden,^[7] sind kleine diskrete Molekülcluster nur als völlig unsubstituierte Zintl-Anionen^[8] oder vollständig substituierte polyedrische Derivate des Typs Si_nR_n bekannt.^[9] Theoretische Studien sagen interessante Strukturmotive für die unbekannten, teilweise substituierten Vertreter voraus.^[10]

Für die Synthese der Germaniumcluster Ge_6R_2 durch Power et al. hatte sich die reduktive Dehalogenierung einer zweiwertigen Spezies in Gegenwart von GeCl_2 bewährt.^[6c] Leider ist ein solcher Ansatz im Falle von Silicium wegen der Instabilität seiner zweiwertigen Verbindungen ungeeignet.^[11] Andererseits sollten die unlängst beschriebenen Disilene, Analoga von Vinylanionen, gute Ausgangsverbindungen für mehrfach ungesättigte π -Systeme von Silicium sein, die sich ihrerseits wegen der Labilität der $\text{Si}=\text{Si}$ -Bindungen leicht zu den anvisierten, teils substituierten Clustern umlagern sollten. Zunächst wurde das Silapentadien **2** als Zielverbindung gewählt, zu dessen Herstellung SiCl_4 mit zwei Äquivalenten des Lithiumsalzes von Disilene **1** umgesetzt wurde (Schema 1).

ma 1).^[12a] Die Kristallisation des komplexen Reaktionsgemisches lieferte einheitliche, rote Kristalle in minimaler Ausbeute (<1%). Eine erste, qualitativ noch minderwertige Kristallstrukturanalyse zeigte allerdings, dass das Produkt **3** bereits die Konnektivität eines gewünschten, teils substituierten fünfatomigen Clusters mit einem „nackten“ Siliciumatom im Gerüst aufwies.



Schema 1. Synthese des teilweise substituierten Siliciumclusters **3** ($\text{R}=\text{Tip}=2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$).

Die Bildung von **3** aus **1** und SiCl_4 sollte zwei zusätzliche Äquivalente von **1** zur Reduktion des möglichen Intermediats **2** erfordern. Tatsächlich lieferte die Reaktion unter Verwendung von vier Äquivalenten **1** im Wesentlichen eine 1:1-Mischung von **3** und **4**, dem formalen Oxidationsprodukt von **1** (Schema 1). Das Tetrasilabutadien **4** wurde durch Vergleich der ^1H - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten mit denen der Literatur identifiziert.^[13] Die Trennung des Reaktionsgemisches erwies sich als umständlich und führte dementsprechend auch nur zu veränderlichen Ausbeuten an **3** von 22–37% der Theorie.^[14]

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt drei Signale im Verhältnis 2:2:1 bei $\delta = 7.4, -108.4$ und -124.8 ppm. Von diesen finden sich im ^{29}Si - ^1H -korrelierten 2D-NMR-Spektrum nur für die Signale bei $\delta = 7.4$ und -108.4 ppm Kreuzresonanzen, und zwar zu zwei bzw. einem Arylsubstituenten. Diese Befunde bestätigen im Verbund mit der aus den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren ableitbaren C_2 -Symmetrie die strukturelle Integrität des Clusters **3** in Lösung. Zwei UV/Vis-Banden, eine bei 365 und eine wesentlich schwächere bei 540 nm, können unterschieden werden.

Einen bemerkenswerten Befund lieferte das EI-MS von **3**: Ein Peak bei $m/z = 1415.9$ kann aufgrund des berechneten Isotopenmusters Si_7Tip_6 zugeordnet werden. Diese Clustererweiterung findet offenbar beim Erhitzen der Probe in kondensierter Phase statt (erforderlich zur Verdampfung der Substanz unter Hochvakuum vor der Ionisierung durch EI), da ein solcher Peak mit milderer Ionisierungstechniken nicht beobachtet wurde: Die höchste durch FAB-MS detektierte Masse ist dem Molekül-Ion bei $m/z = 1359.9$ zuzuordnen. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung eines exothermen Prozesses bei 144°C durch differentielle Thermoanalyse von **3** gestützt. Es sei darauf hingewiesen, dass teils substituierte Siliciumcluster als Intermediate der Synthese dünner Siliciumfilme bei der chemischen Gasphasen-Abbildung (chemical vapor deposition, CVD) vermutet werden.^[10]

Mithilfe dieser reproduzierbaren Synthese wurden schließlich Einkristalle von **3** in guter Qualität erhalten. Die

[*] Dr. D. Scheschkewitz

Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-mail: scheschkewitz@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Der Autor dankt Prof. H. Braunschweig für die Unterstützung, Dr. R. Bertermann für NMR-Spektren, Dr. M. Büchner für Massenspektren, R. Schedl für Elementaranalyse und DSC sowie Prof. M. Kaupp und Prof. A. Berndt für fruchtbare Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) bestätigte die Konstitution eines teilweise substituierten Siliciumclusters.^[15] Der Abstand von 2.306(1) Å zwischen Si2 und Si3 ist signifikant kleiner als die Länge einer üblichen Si-Si-Einfachbindung

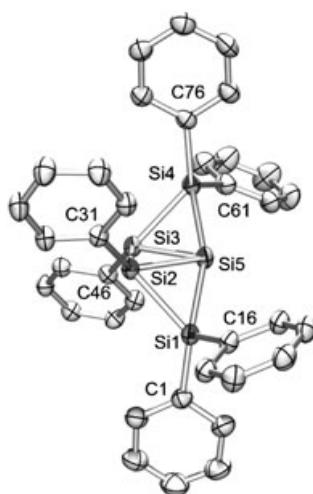


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Festkörper (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Isopropylgruppen und H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Si2 2.3651(9), Si1–Si5 2.3456(9), Si2–Si3 2.3061(9), Si2–Si5 2.3430(9), Si3–Si5 2.3373(8), Si3–Si4 2.3596(9), Si4–Si5 2.3445(9), Si1–C1 1.929(2), Si1–C16 1.916(2), Si2–C31 1.917(2), Si3–C46 1.913(2), Si4–C61 1.915(2), Si4–C76 1.925(2); Si5–Si1–Si2 59.65(2), Si3–Si2–Si5 60.36(2), Si5–Si2–Si1 59.76(3), Si2–Si3–Si5 60.60(2), Si5–Si3–Si4 59.89(3), Si4–Si5–Si1 161.02(3).

(2.34 Å).^[16] Überraschenderweise entsprechen die transannularen Abstände Si2–Si5 und Si3–Si5 mit 2.343(1) bzw. 2.337(1) Å genau der typischen Si–Si-Einfachbindungslänge. Dennoch erweisen sich Si2 und Si3 als nur leicht pyramidalisiert, ignoriert man diese starken transannularen Wechselwirkungen (Winkelsummen: Si2 358.9°, Si3 359.0°). Die durch Si1–Si2–C31 und Si3–Si4–C46 definierten Ebenen sind fast orthogonal (Verdrillungswinkel 88.7°). Für das stark verdrillte Disilicium (*t*Bu₂MeSi)₂Si=Si(SiMe₂Bu₂)₂ wurde der entsprechende Winkel zu 54.4° bestimmt.^[17]

Um die Natur der Wechselwirkungen aufzuklären, die zu den extremen Verzerrungen in **3** führen, wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau am H-substituierten Grundkörper **3u** durchgeführt.^[18] Bemerkenswerterweise ist **3u** nur ein Übergangszustand der Ringinversion des potenziell bishomoaromatischen Isomers, in dem beide Siliciumbrücken auf derselben Seite des zentralen Dreirings zu liegen kommen.^[19] Anscheinend bevorzugen die raumerfüllenden Substituenten **3** in einem Maße, das den Übergangszustand zu einem Minimum werden lässt. Dennoch wird die experimentell gefundene Struktur relativ gut durch die Rechnungen wiedergegeben. Während die transannularen Abstände Si5–Si2 und Si5–Si3 in **3u** etwas größer sind (**3u**: 2.42 Å; **3**: 2.34 Å), ist die Si2–Si3-Bindung etwas kürzer (**3u**: 2.26 Å; **3**: 2.31 Å) als die entsprechende in **3**. Der Diederwinkel H–Si2–Si3–H ist mit 138.2° signifikant aufgeweitet (**3**:

C31–Si2–Si3–C46 = 112.8°) und kommt damit einer idealen *trans*-Anordnung der etwas stärker pyramidalisierten *sp*²-hybridisierten Siliciumatome noch näher (Winkelsumme: 354.3°).

Zum besseren Verständnis dieser merkwürdigen Bindungssituation wurden die Molekülorbitale von **3u** berechnet (Abbildung 2). HOMO und HOMO–1 sind durch nur

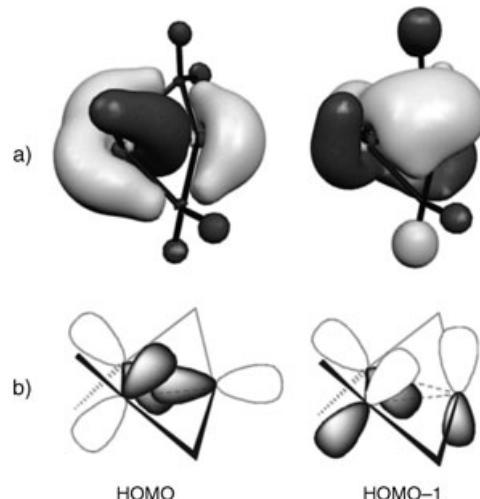


Abbildung 2. Molekülorbitale von **3u** (B3LYP/6-31G(d,p)): a) HOMO und HOMO–1, b) schematische Darstellung der beteiligten Atomorbitale.

0.14 eV getrennt. Die Energiedifferenz zum nächst tieferen Orbital, HOMO–2, ist mit 1.34 eV fast zehnmal so groß. Das Heilbronner-Kriterium für Möbius-Aromatizität, nämlich dass $4n$ mobile Elektronen zur Verfügung stehen müssen, ist damit formal erfüllt.^[20] Tatsächlich erinnert die äußere Erscheinung des HOMO–1 an eine Möbius-Anordnung wie sie z.B. für *trans*-Benzol berechnet wurde.^[21] Die erfolglose Suche nach entsprechenden 3c-2e-Bindungen in **3u** per NBO-Analyse widerspricht allerdings dieser Interpretation der kanonischen Orbitale. Die Analyse liefert zwei entartete Orbitale mit hohem p-Charakter (95.26 %), die strikt zwischen jeweils zwei Siliciumatomen lokalisiert sind, nämlich Si5 und Si2 sowie Si5 und Si3. Daher muss eine alternative Beschreibung von **3** als klassische Lewis-Struktur mit 2c-2e-Bindungen erwogen werden.

Der erste diskrete, teilweise substituierte Siliciumcluster konnte isoliert und strukturell charakterisiert werden. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften lassen darauf schließen, dass er ein Modell für die entsprechenden partiell hydrierten Cluster in Silicium-Materialien sein könnte.

Eingegangen am 26. November 2004,
veränderte Fassung am 14. Januar 2005
Online veröffentlicht am 13. April 2005

Stichwörter: Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Niedervalente Verbindungen · Silicium · Strukturaufklärung

- [1] K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, M. F. Jarrold, *Nature* **1998**, 392, 582, zit. Lit.
- [2] Übersicht: A. Shah, P. Torres, R. Tscharner, N. Wyrsh, H. Keppner, *Science* **1999**, 285, 692.
- [3] L. Kronik, R. Fromherz, E. Ko, G. Ganteför, J. R. Chelikowsky, *Eur. Phys. J. D* **2003**, 24, 33.
- [4] M. P. Stewart, J. M. Buriak, *Comments Inorg. Chem.* **2002**, 23, 179.
- [5] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 664.
- [6] a) A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8776; b) A. Schnepf, R. Köpppe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 911; c) A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4071; d) A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2624; e) A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, 23, 2841.
- [7] R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, J. C. Garno, P. P. Power, G.-Y. Liu, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1150, zit. Lit.
- [8] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860.
- [9] a) N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217; b) H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1354; c) A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5853.
- [10] S. D. Chambreau, L. Wang, J. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5081.
- [11] M. Kira, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2333.
- [12] a) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2965; b) M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, 23, 3088.
- [13] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503.
- [14] Experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [15] Kristallstrukturbestimmung von **3**: rote Quader aus Hexan; $C_{99}H_{138}Si_5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 1426.8(3)$, $b = 1361.4(3)$, $c = 4453.1(10)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.296(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8613(3) \times 10^{-30}$ m 3 ; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.049$ g cm $^{-3}$; Kristallabmessungen: $0.28 \times 0.25 \times 0.12$ mm; Diffraktometer: Bruker SMART APEX CCD; Mo $K\alpha$ -Strahlung, 173 K; $2\theta_{\text{max}} = 52.74^\circ$; 68217 Reflexe, davon 17602 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0408$), Direkte Methoden; Absorptionskorrektur SADABS ($\mu = 1.24$ cm $^{-1}$); Verfeinerung (gegen F^2) mit SHELXTL (Version 5.1) und SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997), 971 Parameter, 0 Restraints, $R_1 = 0.0562$ ($I > 2\sigma$) und wR_2 (alle Daten) = 0.1429, $\text{GooF} = 1.038$, max./min. Restelektronendichte: $0.426/-0.184 \times 10^{30}$ e m $^{-3}$. CCDC-256745 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] M. Weidenbruch, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, UK, **2001**, Kap. 5.
- [17] A. Sekiguchi, S. Inoue, M. Ichinohe, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9626.
- [18] Gaussian03 (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E.
- [19] Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [20] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923.
- [21] R. P. Johnson, K. J. Daoust, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7381.