

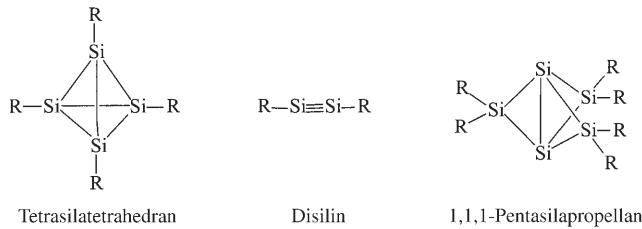
DOI: 10.1002/ange.200501289

Si₈(Si*t*Bu₃)₆: ein bisher unbekannter Clustertyp der Siliciumchemie**

*Gerd Fischer, Volker Huch, Peter Mayer,
Sham Kumar Vasisht, Michael Veith und Nils Wiberg**

Professor Peter Paetzold zum 70. Geburtstag gewidmet

In einem Übersichtsartikel über die noch junge Chemie der Clusterverbindungen aus schweren Elementen der IV. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn, Pb) erachteten Masamune et al.^[1] im Jahre 1991 die Synthese eines Tetrasilatetrahedrins, eines Disilins und eines 1,1,1-Pentasilapropellans (also einer Verbindung aus anellierten, gespannten Si₃-Ringen, einer Verbindung mit einer Si-Si-Dreifachbindung und einer Verbindung mit „invertiert tetraedrischen“ Si-Atomen) als derzeit größte Herausforderungen der Siliciumchemie.



Wir konnten 1993 mit orangefarbenem Si₄R*₄ das erste Tetrasilatetrahedran (R* = Si*t*Bu₃; „Supersilyl“)^[2] und 2002 mit gelbem R*₂MeSi-Si≡Si-SiMeR*₂ das erste bei Raumtemperatur metastabile Disilin gewinnen und seine Existenz massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch, ferner chemisch und durch Ab-initio-Studien absichern.^[3] Inzwischen synthetisierten Sekiguchi et al. auf ähnlichen Wegen ein zweites Tetrasilatetrahedran Si₄R₄ (R = [(Me₃Si)₂CH]₂MeSi) und ein zweites Disilin Si₂R₂ (R = [(Me₃Si)₂CH]₂iPrSi), dessen Struktur sie experimentell durch Röntgenstrukturanalyse klären konnten.^[4] Hier berichten wir über die Synthese eines Siliciumclusters Si₈R*₆ mit „invertiert tetraedrischen“ Si-

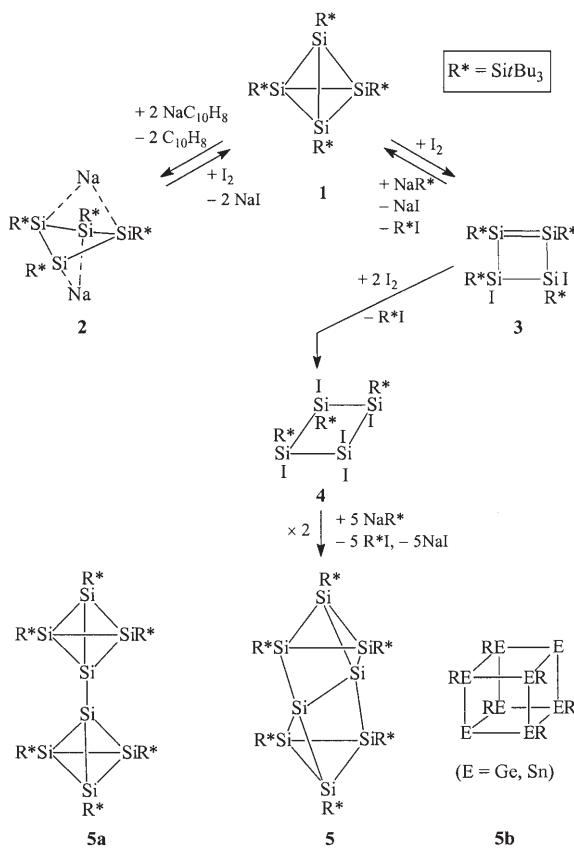
[*] Dr. G. Fischer, Dr. P. Mayer, Prof. Dr. S. K. Vasisht, Prof. Dr. N. Wiberg
Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77867
E-mail: niw@cup.uni-muenchen.de

Dr. V. Huch, Prof. Dr. M. Veith
Institut für Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Im Stadtwald, 66123 Saarbrücken (Deutschland)

[**] Siliciumverbindungen, 162. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise finanziell unterstützt. – 161. Mitteilung: Lit. [3b].

Atomen und präsentieren damit auch einen Vertreter der dritten eingangs erwähnten Stoffklasse.^[5]

Die hohe Thermostabilität des Tetrasupersilyl-tetrahedrotetrasilans Si_4R^*_4 (**1**)^[2] ließ uns die Existenz eines Ditetrahedrancyclotetrasilans $\text{R}^*_3\text{Si}_4\text{Si}_4\text{R}^*_3$ (**5a**) vermuten, das etwa durch Metathese aus MSi_4R^*_3 und $\text{R}^*_3\text{Si}_4\text{X}$ zugänglich sein sollte (M = Alkalimetall, X = Halogen). In unseren Studien führte weder



die Einwirkung von Natriumnaphthalid ($\text{NaC}_{10}\text{H}_8$) auf **1** in THF bei -78°C unter Eliminierung von NaR^* zum erwünschten Substitutionsprodukt $\text{NaSi}_4\text{R}^*_3$, noch trat bei der Umsetzung von **1** mit Iod in Benzol bei 6°C eine Eliminierung von R^*I unter Bildung von $\text{R}^*\text{Si}_3\text{I}$ auf. Statt dessen lieferten die Reaktionen die Additionsprodukte **2** (Struktur aus Produkten der Folgereaktion mit MeOH und Me_2SO_4 erschlossen)^[6] bzw. **3** (röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt).^[6] Die Verbindungen **2** und **3** werden durch Umsetzung mit I_2 bzw. NaR^* leicht wieder in **1** zurückverwandelt. Das Cyclotetrasil **3** setzt sich in Benzol bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Iod unter Abspaltung von R^*I zum blassgelben Cyclotetrasilan *trans,trans*- $\text{R}^*\text{Si}_4\text{I}_5$ (**4**) um^[7] (Abbildung 1^[8]), das seinerseits in siedendem Benzol zum Cyclotetrasilan *trans*- $\text{R}^*\text{Si}_4\text{I}_6$ iodiert wird.^[9]

Das vollständige Entiodieren von Pentaiodid **4** mit NaR^* in THF führt zur Bildung eines violetten Produkts der angestrebten Zusammensetzung Si_8R^*_6 (massenspektrometrisch bestätigt). Der Bau dieses Clusters entspricht jedoch laut Röntgenstrukturanalyse nicht der Formel **5a**, sondern **5** (Abbildung 2^[10]). Diese Struktur weist folgende Besonder-

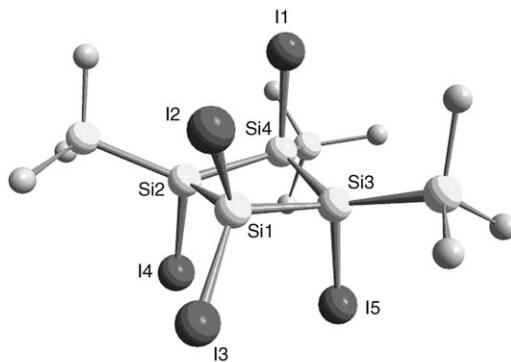


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** sowie ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] (Methylgruppen sind der Übersicht halber weggelassen): Si1-Si2 2.384(11), Si1-Si3 2.384(10), Si2-Si4 2.507(11), Si3-Si4 2.511(12), Si1-I2 2.466(9), Si1-I3 2.466(9), Si2-I4 2.487(9), Si3-I5 2.506(9), Si4-I1 2.485(9); Si2-Si1-Si3 97.2(4), Si1-Si2-Si4 84.2(4), Si1-Si3-Si4 84.1(3), Si2-Si4-Si3 90.9(4); Si1-Si2-Si4-Si3/Si2-Si4-Si3-Si1 14.0, Si4-Si3-Si1-Si2/Si3-Si1-Si2-Si4 14.9.

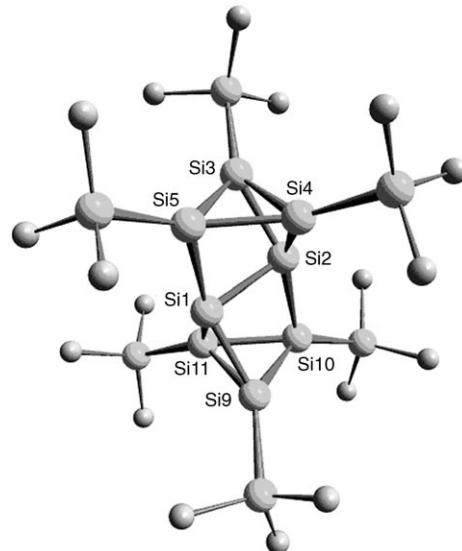


Abbildung 2. Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von **5**. Si1 und Si2 besetzen im Kristall drei verschiedene Lagen A, B und C, die näherungsweise durch Drehung um eine dreizähligke nichtkristallographische Achse ineinander überführt werden können. Die Achse verläuft durch die Mittelpunkte der Dreiringe Si3,Si4,Si5 und Si9,Si10,Si11. In der Abbildung ist nur die Position C gezeigt (Methylgruppen sind der Übersicht halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Si3-Si4 2.40(1), Si4-Si5 2.40(1), Si3-Si5 2.39(1), Si9-Si10 2.39(1), Si10-Si11 2.41(1), Si9-Si11 2.40(1). Gemittelte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si1-Si2 2.29(1), Si1-Si(9,11) und Si2-Si(3,4) 2.33(2), Si1-Si5 und Si2-Si10 2.57(1); Si-Si-Si in den Ringen Si3,Si4,Si5 und Si9,Si10,Si11: 60.0(1), Si9-Si1-Si11 62.0(2), Si3-Si2-Si4 62.0(3), Si2-Si1-Si(9,11) 92.5(4), Si1-Si2-Si(3,4) 92.4(4), Si2-Si1-Si5 81.7(4), Si1-Si2-Si10 81.2(4), Si(9,11)-Si1-Si5 148.6(9), Si(3,4)-Si2-Si10 148.5(9).

heiten auf: 1) **5** enthält eine substituentenfreie Si_2 -Hantel mit kurzer Si-Si-Einfachbindung von nur 2.29(1) \AA (normalerweise 2.34 \AA). 2) Die Si_2 -Hantel ist wie in einer Sandwichverbindung zwischen zwei nahezu parallelen und auf Lücke stehenden Si_3R^*_3 -Ringen eingebettet, wobei jedes Si-Atom

der Hantel zwei normallange Si-Si-Bindungen (2.33 Å) zu einem, und eine lange Si-Si-Bindung (2.75 Å) zum anderen Si₃-Ring bildet. 3) Die Atome der Si₂-Hantel sind in der Röntgenstrukturanalyse über 6 Lagen verteilt, was mit einer Fehlordnung der Moleküle von **5** im Kristall erklärbar ist. 4) Die Atome der Si₂-Hantel sind „invertiert tetraedrisch“ von vier Si-Atomen koordiniert.

Ersichtlicherweise ist die Si₂-Hantel nicht wie in **5a** senkrecht zu den Si₃R*₃-Ringen angeordnet, obwohl die Atome der Si₂-Hantel in einer solchen Struktur in der gewohnten Tetraedergeometrie vierbindiger Si-Atome vorliegen. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass die Ge- und Sn-Atome der zu Si₈R*₆ homologen Cluster Ge₈R₆^[11] und Sn₈R₆^[12] im Sinne der Formulierung **5b** an den Ecken eines Würfels lokalisiert sind, wobei jedoch die substituentenfreien Ge- und Sn-Atome nicht „invertiert tetraedrisch“ koordiniert sind, da sie nicht an vier, sondern nur an drei Atome binden.

Theoretische Studien^[13] müssen nun die Fragen klären, warum dem Cluster Si₈R*₆ die Struktur **5** zukommt, und nicht eine Bis(tetrahedranyl)-Struktur **5a** oder eine – aus **5** durch Streckung der Si-Si-Bindung der Hantel hervorgehende – Hexahedranyl-Struktur **5b** (E = Si). Sterische Effekte spielen hierbei wohl keine Rolle, offensichtlich ist aber die Si-Si-Bindung in der Hantel stark, da die Chlorierung von **5** mit CCl₄ nicht das Dichlorid von **5b**, sondern das Cyclotrisilan *cis,cis*-R*₃Si₃Cl₃, und möglicherweise Si₂Cl₆, liefert.^[14]

Experimentelles

4: Bei Lichtausschluss wurde während 1 h eine Lösung von Iod (0.660 g, 2.60 mmol) in 20 mL Benzol unter Eiskühlung tropfenweise zu einer Suspension von **1** (0.740 g, 0.81 mmol) in 50 mL Benzol gegeben. Über ca. 12 h ließ man auf RT erwärmen, bevor man das Lösungsmittel und den Iod-Überschuss im Ölpumpenvakuum entfernte. Der blassgelbe feste Rückstand wurde durch 5–6-maliges Waschen mit wenig *n*-Heptan von Iodresten und heptanlöslichen Nebenprodukten (z.B. *t*Bu₃SiH) befreit, im Vakuum getrocknet und dann mit 25 mL Benzol in einem Heißdampfextraktor 5 h extrahiert. Aus der Lösung gewinnt man reines **4** (0.846 g; 0.63 mmol; Ausbeute 77%).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 23 °C): $\delta = 47.1$ (2 SiBu₃), 41.7 (SiBu₃), –39.0 ppm (3 SiR*). Für die SiI₂-Gruppe wurde ein Signal im Hochfeldbereich erwartet, das jedoch – als Folge der schlechten Substanzlöslichkeit und meist geringen Intensität der ²⁹Si-NMR-Signale für SiI₂-Gruppen – nicht gefunden werden konnte. Die ²⁹Si-NMR-Signale für zwei der drei SiIR*-Gruppen erscheinen offensichtlich bei gleicher Verschiebung. ¹H-NMR (C₆D₆, 23 °C): $\delta = 1.53$ (s, 2 SiBu₃), 1.47 ppm (s, SiBu₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 23 °C): $\delta = 33.9$ (6CMe₃), 33.4 (3CMe₃), 27.8 (6CMe₃), 26.7 ppm (3CMe₃). – MS (70 eV, DEI): m/z (%): 1344 (0.05) [M⁺], 1287 (0.05) [M–*t*Bu]⁺, 1145 (3) [M–R*]⁺, 1018 (11) [R*₂Si₂I₄]⁺, 946 (100) [R*Si₄I₅]⁺, 889 (6) [R*Si₄I₅–*t*Bu]⁺, 819 (2) [R*Si₃I]⁺.

5: Während 1 h wurde eine Lösung von NaR* (1.25 mmol) in THF bei –78 °C unter intensivem Rühren tropfenweise zu einer Suspension von **4** (0.675 g, 0.50 mmol) in 50 mL THF gegeben. Man ließ über ca. 12 h auf RT erwärmen, entfernte im Vakuum ein Drittel des Lösungsmittels und filtrierte. Das orangefarbene Filtrat enthielt unter anderem *t*Bu₃SiI und den Hauptteil NaI. Der violette Rückstand wurde mit *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine einwöchige Heißdampfextraktion mit 30 mL Benzol lieferte reines **5** (0.272 g; 0.19 mmol; Ausbeute 77%). Smp. >300 °C (Farbaufhellung nach Gelb oberhalb ca. 175 °C).

¹H-NMR (D₈[Toluol], 60 °C): $\delta = 1.43$ ppm (br, SiBu₃). Wegen der extrem geringen Löslichkeit von **5** in organischen Medien wurden die NMR-Spektren bei 60 °C aufgenommen. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint nur ein breites Signal anstelle der zwei zu erwartenden Signale; ein ²⁹Si-NMR-Signal wurde selbst bei 60 °C nicht beobachtet. – Festkörper-²⁹Si-NMR-Studien (MAS-Frequenz 12 kHz, Einpulsmessung) erbrachten bislang noch keine aussagekräftigen Ergebnisse (möglicherweise sind Signale bei $\delta = 45.7$ und 32.0 ppm Si-Atomen von 2SiBu₃ bzw. 1SiBu₃ zuzuordnen) – MS (FAB⁺, Xe, NBA): m/z (%): 1420.0 (4) [M⁺], 1221.8 (21) [M–R*]⁺, 1021.7 (9) [M–R*–R*H]⁺, 821.4 (2) [R*₃Si]⁺, 737.7 (8) [R*₃Si₅]⁺, 709.7 (31) [R*₃Si₄]⁺, 681.7 (100) [R*₃Si₃]⁺.

Eingegangen am 13. April 2005,
veränderte Fassung am 12. August 2005
Online veröffentlicht am 15. November 2005

Stichwörter: Clusterverbindungen · Röntgenbeugung · Silicium · Strukturaufklärung

- [1] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem. 1991*, **103**, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991*, **30**, 902.
- [2] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem. 1993*, **105**, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, **32**, 1055.
- [3] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem. 2002*, 1066; b) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem. 2004*, **630**, 1823, zit. Lit.
- [4] M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc. 2003*, **125**, 13328; A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science 2004*, **305**, 1755.
- [5] In einer nach Einreichen des Manuskripts in dieser Zeitschrift erschienenen Zuschrift berichtet Scheschkevitz über den Siliciumcluster Si₅R₆ (R = 2,4,6-C₆H₂iPr₃) mit einem „nackten“, invertiert tetraedrischen Siliciumgerüstatom: D. Scheschkevitz, *Angew. Chem. 2005*, **117**, 3014; *Angew. Chem. Int. Ed. 2005*, **44**, 2954.
- [6] N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem. 1998*, **110**, 3030; *Angew. Chem. Int. Ed. 1998*, **37**, 2869; N. Wiberg, H. Auer, S. Wagner, K. Polborn, G. Kramer, *J. Organomet. Chem. 2001*, **619**, 110; N. Wiberg in *Silicon Chemistry* (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 85.
- [7] N. Wiberg, H. Auer, K. Polborn, M. Veith, V. Huch in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 124.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **4**: C₃₆H₈₁I₅Si₇·0.5C₆H₆, farblose Nadeln, $0.4 \times 0.1 \times 0.1$ mm³, $M_r = 1384.19$ g mol^{–1}; monoklin, Raumgruppe C2/c; $a = 42.644(9)$, $b = 9.162(2)$, $c = 30.989(6)$ Å, $\beta = 98.81(3)$ °, $V = 11965(4)$ Å³, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.763$ mm^{–1}, $T = 293(2)$ K, $F(000) = 5448$. Auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer wurden 23102 Reflexe mit MoK α -Strahlung bis $2\theta_{\text{max.}} = 41.92$ ° gemessen, davon wurden 6088 unabhängige für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf F^2 anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mit dem Reiter-Modell. $R1 = 0.068$, $wR2(F^2) = 0.2920$, $GOF(F^2) = 1.543$. CCDC-159341 (**4**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Strukturanalyse. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] Zu einer Suspension von **1** (1.094 g, 1.20 mmol) in 50 mL Benzol wurde während 30 min eine Lösung von Iod (1.220 g, 4.80 mmol) in 20 mL Benzol tropfenweise zugegeben. Beim Erhitzen unter Rückfluss (48 h) änderte die Reaktionsmischung ihre Farbe nach Hellrosa. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum und Waschen mit mindestens 4 × 3 mL *n*-

Heptan wurde der feste Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend 3 h mit 25 mL heißem Benzol extrahiert. Beim Abkühlen des Extrakts kristallisierte blassgelbes *trans*-R₂Si₄I₆ aus (1.070 g; 0.84 mmol; 70% Ausbeute). In entsprechender Weise lieferte **3** mit Iod in siedendem Benzol *trans*-R₂Si₄I₆. – ¹H-NMR (C₆D₆, 23 °C): δ = 1.39 ppm (54H, 2Si₂BU₃). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 23 °C): δ = 37.5 (2Si₂BU₃), –58.0 ppm (2SiIR*); kein Signal für SiI₂-Gruppen beobachtet. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 23 °C): δ = 26.7 (6CMe₃), 33.1 ppm (6Me₃C). – MS (70 eV, DEI): *m/z* (%): 1272 (0.4) [M⁺], 1214 (4) [M–tBu]⁺, 1145 (0.4) [M–I]⁺, 1173 (0.7) [M–R*]⁺, 1018 (2) [R₂Si₄I₄]⁺, 946 (100) [R^{*}Si₄I₅]⁺, 889 (10) [R^{*}Si₄I₅–tBu]⁺, 819 (3) [R^{*}Si₄I]⁺. – Bezuglich einer Röntgenstrukturanalyse von *trans*-R₂Si₄I₆ siehe Lit. [7].

- [10] Röntgenstrukturanalyse von **5**: C₇₈H₁₆₈Si₁₄, violette Kristalle, $0.01 \times 0.05 \times 0.1$ mm³, $M_r = 1499.38$ g mol⁻¹; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 12.948(2)$, $b = 15.651(2)$, $c = 25.251(5)$ Å, $\alpha = 78.531(10)$, $\beta = 80.246(11)$, $\gamma = 75.450(10)$ °, $V = 4815.1(14)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.222$ mm⁻¹, $T = 103(2)$ K, $F(000) = 1664$. Auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer wurden 33637 Reflexe mit Mo_{Kα}-Strahlung bis $2\Theta_{\text{max}} = 34.84^\circ$ gemessen, davon wurden 6354 unabhängige für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf F^2 anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mit dem Reiter-Modell. $R1 = 0.068$, $wR2(F^2) = 0.1198$, $\text{GOF}(F^2) = 1.034$. CCDC-277488 (**5**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Strukturanalyse. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. Anmerkungen: a) Es wurde keine Librationskorrektur vorgenommen. Allerdings sind die anisotropen Temperaturfaktoren an den betroffenen Atomen sehr klein und haben keine ausgeprägte Vorzugsrichtung (sie sind also fast isotrop). Natürlich können bei Fehlordnungen höhere Fehler in den Lageparametern angenommen werden. Die Auslenkungsparameter deuten jedoch auf keine übermäßigen Abweichungen hin. b) Erweitert man den Datensatz von **5** bis zu einem 2Θ -Wert von 48.0°, so verschlechtert sich der R-Wert auf $R1 = 0.0682$ ($wR2 = 0.11494$). Die gemittelten Werte (siehe Bildunterschrift zu Abbildung 2) werden dadurch jedoch nicht verändert; somit ist die Strukturlösung indirekt abgesichert. c) Die vergleichsweise schwache Koordination der Si₂-Hantel könnte den kleinen Si1-Si2-Abstand erklären (je höher die Kordinationszahl eines Atoms ist, umso länger werden die Bindungen; Si1 und Si2 tragen als einzige Atome in **5** keine R*-Liganden).
- [11] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911.
- [12] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877.
- [13] Dr. M. Karni, Dept. Chem. for Computational Quantum Chemistry, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel.
- [14] N. Wiberg, unveröffentlichte Ergebnisse.