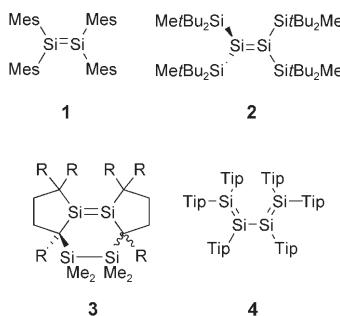


Phenylenverbrückung zwischen zwei Si-Si-Doppelbindungen**

Iulia Bejan und David Scheschkewitz*

Die Chemie von Disilenen, Verbindungen mit Si-Si-Doppelbindungen,^[1] hat sich seit der Entdeckung des ersten stabilen Derivats **1** durch West, Michl und Fink im Jahr 1981 rasch weiterentwickelt.^[2] Verglichen mit ihren Kohlenstoffanaloga sind Disilene durch einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand gekennzeichnet.^[1a] Auf den entsprechenden π - π^* -Übergang wird auch die intensive Farbe zurückgeführt, die Disilene von den oft farblosen Olefinen unterscheidet. Des Weiteren zeichnen sich Disilene durch eine beträchtliche konformative Flexibilität aus,^[1a] die einen enormen Einfluss auf den HOMO-LUMO-Abstand ausüben kann, wie das blaue, verdrillte Disilen **2**^[3] und die isomeren Disilene *cis*-**3** (gelb) und *trans*-**3** (rot) mit unterschiedlich starker *trans*-Abwinklung zeigen (Schema 1).



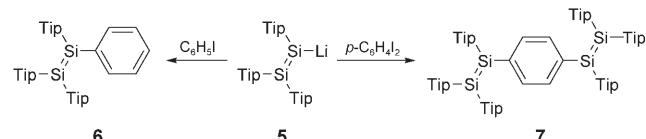
Schema 1. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂; R = SiMe₃; Tip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂.

Für Kohlenstoffverbindungen gilt es als Lehrbuchwissen, dass der HOMO-LUMO-Abstand durch Konjugation der Doppelbindungen verringert wird. Hierbei handelt es sich um das grundlegende Prinzip des Ladungstransports in (halb)leitenden organischen Polymeren.^[5] Im Licht der oben diskutierten Besonderheiten sind für konjugierte Systeme mit Si-Si-Doppelbindungen interessante elektronische und optische Eigenschaften zu erwarten. Die Synthese des ersten

Tetrasilabutadiens **4** durch Weidenbruch et al. ist hierbei als Durchbruch zu sehen.^[6a] Tetrasilabutadiene zeigen aufgrund der Konjugation zweier benachbarter Si-Si-Doppelbindungen eine beachtliche Rotverschiebung des π - π^* -Übergangs um ca. 100 nm gegenüber den entsprechenden Disilenen.^[6] Andere bemerkenswerte Verbindungen mit zwei Si-Si- π -Bindungen sind ein Trisilaallen,^[7] ein spirokonjugiertes Pentasiladien^[8] und ein Disilin.^[9]

Über phenylenverbrückte Si-Si-Doppelbindungen wurde dagegen bisher nicht berichtet. Im Fall von Kohlenstoff haben Poly(phenylenvinylene) (PPVs) aufgrund ihrer Elektrolumineszenz Anwendung in organischen Leuchtdioden gefunden.^[10] In grundlegenden Arbeiten haben die Gruppen von Protasiewicz und Gates kürzlich PPV-Analoga mit P=P- und P=C-Fragmenten synthetisiert.^[11] Wir berichten hier über die bemerkenswert einfache Synthese einer Verbindung, in der zwei Si-Si-Doppelbindungen über eine Phenyleneinheit verbunden sind, die also ein Modellsystem für die bislang unbekannten Si=Si-haltigen PPV-Analoga darstellt.^[12]

Silylanionen wurden nur selten durch Reaktion mit Halogenarenen aryliert.^[13] Dennoch ermutigte uns der erfolgreiche Einsatz von Disilenen – den Disila-Analoga von Vinylanionen – als Transferreagentien für Si-Si-Bindungen,^[14] ihre Reaktionen mit Iodarenen zu untersuchen. Wir behandelten **5**^[15] in Benzol bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Iodbenzol (Schema 2). Zwar wurde keine Farb-



Schema 2. Synthese von **6** und **7**. (Details sind in den Hintergrundinformationen angegeben.)

änderung beobachtet, aber ²⁹Si-NMR-Signale bei δ = 71.76 und 55.23 ppm zeigten die quantitative Bildung einer neuen Si=Si-haltigen Spezies, die durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie als das erwartete phenylsubstituierte Disilen **6** identifiziert wurde. Aus Hexan wurde das Produkt in 58% Ausbeute in Form gelber Kristalle isoliert, die bei 156–157°C unter Zersetzung schmelzen.

Durch dieses Ergebnis ermutigt, setzten wir zwei Äquivalente **5** mit *para*-Diiodobenzol unter identischen Bedingungen um (Schema 2). Ein sofortiger Farbumschlag von Orange nach Dunkelrot trat ein. Das einzige nachweisbare Produkt zeigte ²⁹Si-NMR-Resonanzen bei δ = 70.73 und 56.79 ppm, die denjenigen von **6** sehr ähnlich waren. Das phenylenverbrückte Tetrasiladien **7** (Zers. 190°C) kristallisierte aus Pentan in 72% Ausbeute. Die Konstitution wurde

[*] Dipl.-Chem. I. Bejan, Dr. D. Scheschkewitz

Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: scheschkewitz@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/>

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Sche 906/3-1), den Fonds der Chemischen Industrie und die Dr. Otto-Röhm-Gedächtnis-Stiftung gefördert. Wir danken Prof. K. Klinkhammer für anregende Diskussionen, Prof. H. Braunschweig für großzügige Unterstützung und Dr. R. Bertermann für NMR-spektroskopische Untersuchungen.

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

aus den einfachen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren abgeleitet, die eine *para*-disubstituierte Benzoleinheit anzeigen.

Die UV/Vis-Spektren (Abbildung 1) ergaben eine starke Rotverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande von **7**

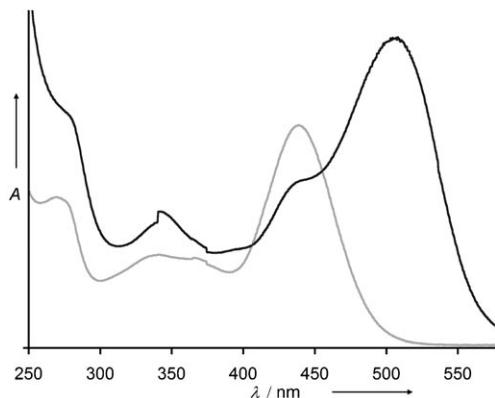


Abbildung 1. Normierte UV/Vis-Spektren von **6** (grau) und **7** (schwarz) in Hexan bei 25 °C.

($\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}, \lg \epsilon = 4.45$) verglichen mit der Bande von **6** ($\lambda_{\max} = 439 \text{ nm}, \lg \epsilon = 4.28$). Dieser Wert ist dem von Tetrasilabutadien **4** ($\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}$) ähnlich, das keine Phenylengruppe zwischen den Si=Si-Bindungen aufweist.^[6a] Wie schon erwähnt, wird die Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands, die zu einer solchen Rotverschiebung führt, allgemein als Beweis für Konjugation gewertet.^[1a, 10, 11] Zudem ist der signifikant höhere Extinktionskoeffizient der langwelligsten Absorption von **7** in Einklang mit Beobachtungen für phenylenverbrückte P=P-Systeme, ebenso wie für die entsprechenden Kohlenstoffderivate, die 1,4-Divinylbenzole.^[11c] Wie üblich für Disilene, zeigen **6** und **7** ein thermochromes Verhalten. Besonders die reversible Farbänderung von **7** im Festkörper von Rot bei Raumtemperatur nach Schwarz bei 160 °C ist bemerkenswert. Die Reversibilität dieses Prozesses wurde durch eine NMR-spektroskopische Untersuchung an der abgekühlten Probe bestätigt. Dynamische Differenzkalorimetrie zeigte entsprechend auch erst oberhalb 190 °C die exotherme Zersetzung von **7**.

Die Strukturen von **6** und **7** im Festkörper wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt (Abbildungen 2 und 3).^[16] Ihr Vergleich bezüglich einer möglichen Konjugation sollte wegen der konformativen Flexibilität von Si-Si-Doppelbindungen mit Bedacht erfolgen. Die Si=Si-Bindung im Disilene **6** (217.54(11) pm) ist tatsächlich etwas länger als die des phenylenverbrückten Tetrasiladiens **7** (216.74(8) pm). Diese etwas unerwartete Beobachtung wird verständlich, wenn man die stärker ausgeprägte *trans*-Abwicklung von **6** berücksichtigt, die sich durch die Werte von β – die Winkel zwischen dem Si=Si-Bindungsvektor und der durch ein Si-Atom und die daran gebundenen *ipso*-C-Atome aufgespannten Ebene – zu erkennen gibt (**6**: Si1 23.6(3)°, Si2 22.3(3)°; **7**: Si1 16.5(2)°, Si2 19.3(2)°). Im übrigen handelt es sich bei **6** und **7** unseres Wissens um die am deutlichsten *trans*-abgewinkelten stabilen Disilene ohne stark elektronenschiebende Substituenten.^[1a, 17]

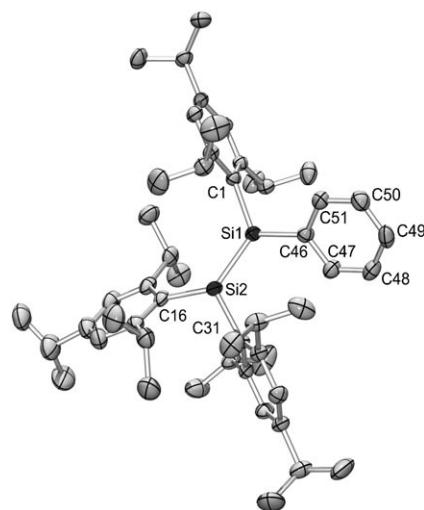


Abbildung 2. Struktur von **6** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. (Das zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit und die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.) Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 217.54(11), Si1-C46 187.3(3), Si1-C1 188.4(2), Si2-C16 189.5(3), Si2-C31 189.8(2).

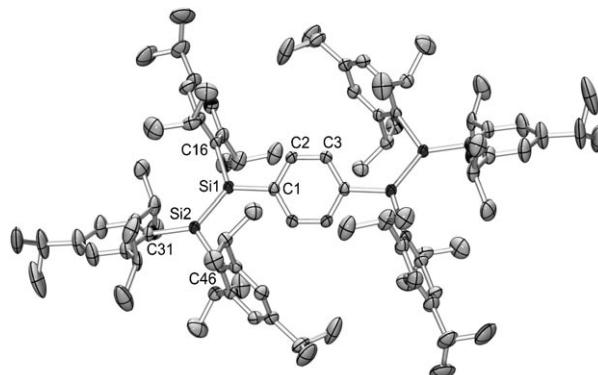


Abbildung 3. Struktur von **7** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. (Fehlgeordnete iPr-Gruppen, cokristallisiertes C_6H_6 und die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.) Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 216.74(8), Si1-C1 187.00(19), Si1-C16 188.36(19), Si2-C46 188.73(19), Si2-C31 189.1(2), C1-C2 139.7(3), C2-C3 138.6(3), C1-C3' 140.0(3).

Die Disilylgruppen in **7** sind deutlich aus der Ebene der verbrückenden Phenylengruppe herausgedreht (Si2-Si1-C1-C2 38.9(1)°), um ungünstige Kontakte zu den *ortho*-H-Atomen zu vermeiden. Dennoch zeigen die C-C-Abstände in der Phenyleneinheit von **7** einen leicht chinoiden Charakter an, den man für ein konjugiertes System erwarten würde (C1-C2 139.7(3), C2-C3 138.6(3), C1-C3' 140.0(3) pm). Diese Beobachtungen sind in Einklang mit Ergebnissen für das Kohlenstoffsystem $p\text{-}[\text{Ph}(\text{C}=\text{CH}_2)]_2\text{C}_6\text{H}_4$, in dem ein Torsionswinkel zwischen Doppelbindung und Phenylengruppe von 39.5° gefunden wurde.^[18]

Nachdem wir das Vorliegen eines konjugierten Systems in **7** experimentell nachgewiesen hatten, beleuchteten wir die Art der Wechselwirkung näher durch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G(d,p))^[19a] an dem vereinfachten Modell **7Ph** (mit Ph anstelle von Tip). Im Allgemeinen wird die Struktur

von **7** im Festkörper gut wiedergegeben (Tabelle 1), nur die berechneten Werte für die Si=Si-Bindungslängen sind etwas zu groß, was allerdings bei DFT-Rechnungen an Verbindungen schwerer Hauptgruppenelemente häufig beobachtet

Tabelle 1: Experimentelle und auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechnete Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] von **7** bzw. **7Ph**.

	7	7Ph
Si1=Si2	216.74(8)	219.3
Si1—C1	187.00(19)	187.5
C1—C2	139.7(3)	141.0
C2—C3	138.6(3)	139.2
β (Si1)	16.5(2)	22.1
β (Si2)	19.3(2)	22.5
Si2-Si1-C1-C2	38.9(1)	48.9

wird. TD-DFT-Rechnungen an **7Ph** ergeben für das Maximum der langwelligsten Absorption, die dem HOMO-LUMO-Übergang zuzuordnen ist, einen Wert von 564 nm, der befriedigend nah am experimentellen Wert für **7** liegt (508 nm).

Die fast entarteten Orbitale HOMO und HOMO-1 von **7Ph** sind erwartungsgemäß π -symmetrisch (Abbildung 4). Sie

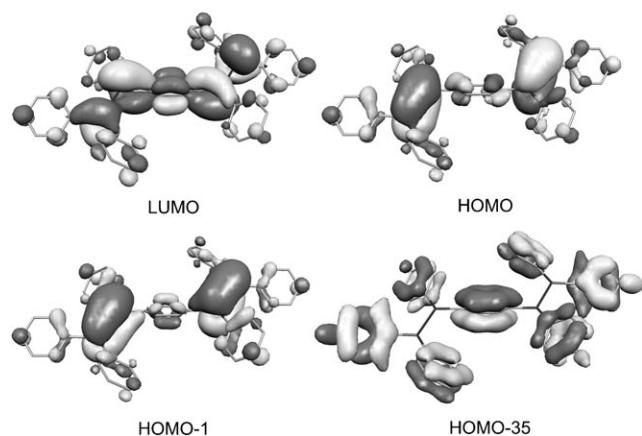


Abbildung 4: Ausgewählte MOs von **7Ph** (Isofläche bei ± 0.02 a.u.).

sind hauptsächlich auf den Siliciumatomen lokalisiert, und die Beteiligung der p_z -AOs der Phenylenbrücke ist relativ gering. Das LUMO zeigt einen deutlich stärkeren Beitrag der Phenyleneinheit mit einem ausgeprägt chionoiden Erscheinungsbild. Das HOMO-35 erweist sich als das energieärmste im wesentlichen π -symmetrische Orbital. Neben der Beteiligung der terminalen Phenylgruppen ist es auf ausschließlich bindende Weise über alle sechs Phenyl-Kohlenstoffatome delokalisiert und zeigt nur sehr geringe Beimischung von Si-AOs. Die unterschiedlichen Energien der 2p-Orbitale von Kohlenstoff und der 3p-Orbitale von Silicium beeinflussen offensichtlich die jeweiligen Beiträge. Es ist bekannt, dass sekundäre Wechselwirkungen zwischen π - und σ^* -MOs einerseits, und σ - und π^* -MOs andererseits zu der *trans*-Abwinklung von Si-Si-Doppelbindungen führen.^[1a] Daher

überrascht es nicht, dass die störungstheoretische Analyse 2. Ordnung eine ähnliche Situation für **7Ph** ergibt (Stabilisierungsenergien $\pi_{\text{Si=Si}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Si-Si}}$ 2.72, $\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow \pi^*_{\text{Si=Si}}$ 3.47 kcal mol $^{-1}$).^[1b] Dessen ungeachtet wurden noch günstigere Wechselwirkungen zwischen den C=C- π -Bindungen der Phenylenbrücke und Si=Si- π^* -Orbitalen gefunden ($\pi_{\text{C=C}} \rightarrow \pi^*_{\text{Si=Si}}$ 4.91 kcal mol $^{-1}$), wodurch die Beschreibung von **7Ph** als konjugiertes System weiterhin gestützt wird.

Wir haben mit **7** die erste Verbindung beschrieben, die über eine Phenylenbrücke konjugierte Si-Si-Doppelbindungen enthält. Experiment und Rechnungen zeigen klar eine signifikante Konjugation des π -Systems. Die bemerkenswerte thermische Stabilität von **7** gibt Anlass zu der Annahme, dass auch ausgedehntere phenylenkonjugierte Systeme auf der Basis von Si-Si-Doppelbindungen erzeugt werden können. Diese Möglichkeit wird gegenwärtig von uns untersucht.

Eingegangen am 19. April 2007
Online veröffentlicht am 26. Juni 2007

Stichwörter: Disilene · Doppelbindungen · Elemente der Gruppe 14 · Konjugation · Silicium

- [1] Aktuelle Übersichten: a) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, 54, 73; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, 23, 2822; c) M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2222; d) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1429; e) M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, 22, 4348; f) R. West, *Polyhedron* **2002**, 21, 467; g) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 39; h) M. Kira, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2333.
- [2] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [3] A. Sekiguchi, S. Inoue, M. Ichinohe, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9626.
- [4] R. Tanaka, T. Iwamoto, M. Kira, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6371.
- [5] Übersicht: V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926.
- [6] a) M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503; b) M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, 23, 3088.
- [7] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, 421, 725.
- [8] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* **2000**, 290, 504.
- [9] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755.
- [10] Übersicht: A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
- [11] a) V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2389; b) R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2268; c) R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 998; d) V. A. Wright, B. O. Patrick, C. Schneider, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8836.
- [12] DFT-Rechnungen zu Disila- und Digerma-PPVs: Y. Wang, J. Ma, Y. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7197.
- [13] a) R. A. Benkeser, R. G. Severson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1424; b) A. G. Brook, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1431; c) M. A. Shippey, P. B. Dervan, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2654; d) A. Postigo, R. A. Rossi, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1197.
- [14] a) T. Nguyen, D. Scheschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10174; b) D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2954; c) K. Abersfelder, D.

- Güclü, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1643; d) S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3346; e) I. Bejan, D. Güclü, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3349.
- [15] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965.
- [16] Kristallstrukturbestimmungen. **6**: gelbe Quader; $C_{51}H_{74}Si_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$; $a = 1114.5(1)$, $b = 3006.4(3)$, $c = 1472.7(2)$ pm, $\beta = 106.094(2)$ °, $V = 4741.4(9) \times 10^{-30}$ m 3 ; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.041$ g cm $^{-3}$; Kristallabmessungen: $0.65 \times 0.60 \times 0.18$ mm 3 ; Diffraktometer: Bruker Smart Apex mit CCD-Detektor; Mo $K\alpha$ -Strahlung, 173 K; $2\theta_{\text{max}} = 50.70$; 35217 Reflexe, 8777 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0461$), Direkte Methoden; semiempirische Absorptionskorrektur ($\mu = 1.04$ cm $^{-1}$); Verfeinerung (gegen F_o^2) mit SHELXTL (Version 5.1) und SHELXL-97,^[20] 586 Parameter, 78 Restraints, $R_1 = 0.0574$ ($I > 2\sigma$) und $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.1418$, GOF = 1.062, max./min. Restelektronendichte: $0.355/-0.187 \times 10^{30}$ e m $^{-3}$. CCDC-643816 (**6**) und CCDC-643817 (**7**) enthalten 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.
- [17] Disilene mit Aminogruppen am Silicium zeigen erheblich stärkere *trans*-Abwinklung: T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479.
- [18] M. Klokkenburg, M. Lutz, A. L. Spek, J. H. van der Maas, C. A. van Walree, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3544.
- [19] a) Gaussian 98, g03 Revision B.04, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**; b) NBO 5.0, E. D. Glendening et al., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**. Siehe die Hintergrundinformationen.
- [20] G. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, 1997.