

## Siliciumverbindungen von Neon und Argon\*\*

Jana Roithová\* und Detlef Schröder\*

Professor Konrad Seppelt zum 65. Geburtstag gewidmet

Die 1962 entdeckten Edelgasverbindungen<sup>[1]</sup> stehen noch heute im Zentrum der Aufmerksamkeit der chemischen Forschung, wobei in den letzten Jahren Photolyseexperimente in Tieftemperatur-Matrices die Impulse gegeben haben.<sup>[2–4]</sup> Offene Fragen in der Edelgaschemie betreffen die Bildung neuer Edelgas-Heteroatom-Bindungen, mit dem Element Silicium als eine besondere Herausforderung, und die Erzeugung neuer Verbindungen der leichteren Edelgase Neon und Argon.<sup>[4,5]</sup> Hier zeigen wir, wie mit der Verwendung des  $\text{SiF}_3^{2+}$ -Dikations als superelektrophiles Reagens<sup>[6,7]</sup> beide Aspekte angegangen werden können.

Es ist offensichtlich, dass die Bildung von chemischen Bindungen mit den inerten Edelgasen die Verwendung starker Oxidationsmittel wie  $\text{F}_2$  erfordert. In diesem Zusammenhang schlugen wir 2006 vor, Gasphasenreaktionen von Dikationen zu nutzen.<sup>[8]</sup> Kürzlich ist es uns gelungen, mithilfe dieser Strategie die Organoargonverbindungen  $\text{ArCH}_2^+$  und  $\text{ArC}_2\text{H}^{2+}$  zu erzeugen, doch waren die Ausbeuten enttäuschend niedrig;<sup>[9,10]</sup> geringe Mengen des diatomaren Dikations  $\text{ArC}^{2+}$  wurden bereits vorher in stoßinduzierten Reaktionen von neutralem CO mit  $\text{Ar}^{2+}$  und von neutralem Ar mit  $\text{CO}^{2+}$  nachgewiesen.<sup>[11,12]</sup> Ein effizienteres dikationisches Reagens zur Aktivierung von Edelgasen muss nicht nur ein potentes Elektrophil sein, sondern darüber hinaus folgende Eigenschaften aufweisen: 1) Es sollte über eine Abgangsgruppe verfügen, die durch ein Edelgasatom ersetzt werden kann, ohne dass dabei eine beträchtliche kinetische Hinderung erfolgt (z. B. ein homolytischer Bindungsbruch). 2) In Anbetracht der bevorzugten Oxidationsstufen von Edelgasen erscheinen Verbindungen mit geradzahlgiger Elektronenzahl als bevorzugt,<sup>[13]</sup> sodass, im Fall einer homolytischen Abspaltung der Abgangsgruppe, das dikationische Reagens ein Radikal sein sollte. 3) Zur Unterdrückung von Elektronentransferprozessen im Verlauf der Abspaltung der Abgangs-

gruppe, die wieder zu offenschaligen Edelgasverbindungen führen würden, sollte die Abgangsgruppe eine hohe Ionisierungsenergie (IE) aufweisen. 4) Zu guter Letzt muss das superelektrophile Dikation in für Reaktivitätsstudien ausreichender Menge erzeugt werden können.<sup>[14,15]</sup>

Das Siliciumtrifluorid-Dikation  $\text{SiF}_3^{2+}$  bietet sich in diesem Zusammenhang als vielversprechender Kandidat an: Es ist einfach durch dissoziative Doppelionisation der stabilen neutralen Vorstufe  $\text{SiF}_4$  zugänglich,<sup>[16]</sup> hat eine hohe Rekombinationsenergie  $\text{RE}(\text{SiF}_3^{2+})$  von ca. 22.4 eV,<sup>[17]</sup> die es als Superelektrophil klassifiziert, verfügt über eine überraschend schwache Si-F-Bindung mit  $D(\text{F}_2\text{Si}^{2+}\text{-F}) = 1.97$  eV, und die IE von Fluor als potenzieller Abgangsgruppe ist außergewöhnlich hoch (17.4 eV).



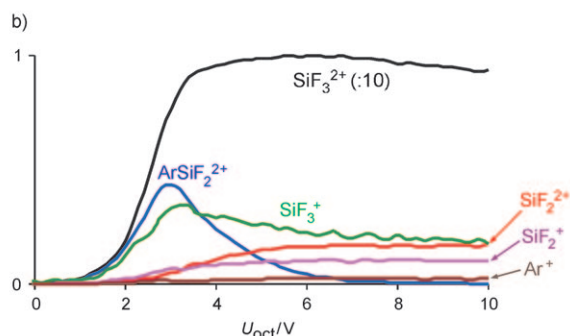
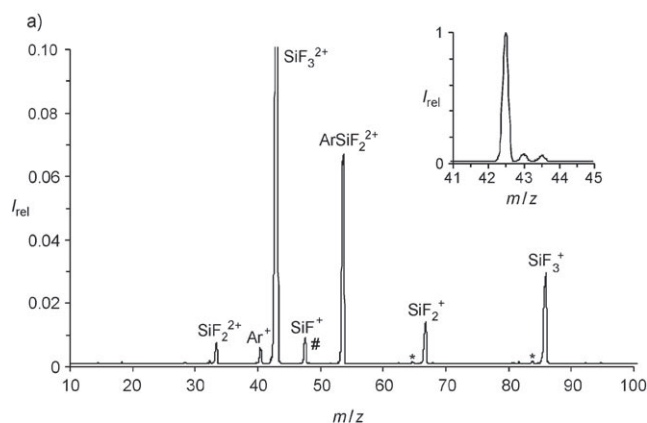
Wird  $\text{SiF}_3^{2+}$  in einem Tandemmassenspektrometer<sup>[22]</sup> mit neutralem Ar zur Reaktion gebracht, so wird der Verlust eines Fluoratoms unter Bildung des  $\text{ArSiF}_2^{2+}$ -Dikations [Reaktion (1)] als Hauptprozess bei niedrigen Stoßenergien beobachtet (Abbildung 1); weitere Reaktionen führen zu Ladungstrennung ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{SiF}_n^+$  mit  $n = 1-3$ ) und Dikationenzerfall ( $\text{SiF}_2^{2+} + \text{F}$ ). Die zweifelsfreie Identifizierung der Titelverbindung  $\text{ArSiF}_2^{2+}$  gelingt über ein Neutralzuwachspektrum (siehe Einschub in Abbildung 1a), das mit dem erwarteten Isotopenmuster gut übereinstimmt.<sup>[20]</sup> Hinzu kommt ein Signalabstand von  $\Delta m = 0.5$  amu (Abbildung 1a), der Überlagerungen einfach geladener Spezies ausschließt.

Mechanistische Informationen ergeben sich aus der Abhängigkeit der  $\text{ArSiF}_2^{2+}$ -Ausbeute von der an den Oktopol angelegten Spannung (Abbildung 1b), die ein scharfes Maximum bei niedrigen Stoßenergien aufweist und Reaktion (1) somit als exothermen Prozess über einen langlebigen Stoßkomplex charakterisiert. Die bei hohen Stoßenergien verschwindende Ausbeute an  $\text{ArSiF}_2^{2+}$  erklärt auch, warum frühere Studien diesen Reaktionskanal nicht auffinden konnten.<sup>[23]</sup>

Diese experimentellen Befunde werden von der quantenchemischen Behandlung von Reaktion (1) gestützt. Ausgehend vom Begegnungskomplex  $\text{ArSiF}_3^{2+}$  kann ein Fluoratom verloren werden, was insgesamt mit 0.81 eV exotherm ist. Die Stärke der neu gebildeten  $\text{Ar-SiF}_2^{2+}$ -Bindung ist beträchtlich (2.78 eV), und das bindende Orbital lässt sich einer kovalenten Ar-Si-Bindung zuschreiben (Abbildung 2). Im Fall einer vorwiegend elektrostatischen Bindung von Argon an ein Dikation würde eine deutlich niedrigere Bindungsenergie erwartet, z. B.  $D(\text{Mg}^{2+}\text{-Ar}) = 1.27$  eV.<sup>[24]</sup> Prinzipiell lässt sich Reaktion (1) also als eine Substitution ansehen, in der neutrales Argon als Nucleophil und ein Fluoratom als

[\*] Dr. J. Roithová  
Department für Organische Chemie  
Karls-Universität in Prag  
Hlavova 8, 12843 Prag 2 (Tschechische Republik)  
E-Mail: roithova@natur.cuni.cz  
Dr. J. Roithová, Dr. D. Schröder  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik  
Flemingovo náměstí 2, 16610 Prag 6 (Tschechische Republik)  
Fax: (+42) 220-183-462  
E-Mail: schroeder@uochb.cas.cz

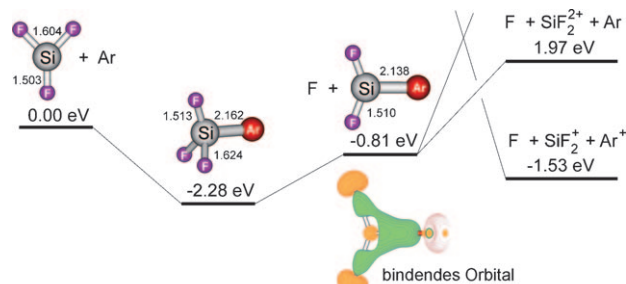
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik (Z40550506), dem Europäischen Forschungsrat (AdG HORIZOMS), der Grant Agency of the Czech Republic (203/09/1223) und dem Ministry of Education of the Czech Republic (MSM0021620857, RP MSMT 14/63) unterstützt.



**Abbildung 1.** a) Reaktion des massenselektierten  $\text{SiF}_3^{2+}$ -Dikations mit Argon bei einer Stoßenergie von ca. 0 eV (d. h., einer Oktopolspannung  $U_{\text{oct}} = 2$  V) und  $p(\text{Ar}) = 5 \times 10^{-4}$  mbar. Die vertikale Skala bezieht sich auf das Vorläuferion mit einer Intensität von 1.00. Die mit Sternchen markierten Signale gehen auf Folgereaktionen der  $\text{SiF}_n^+$ -Monokationen mit Wasser zurück.<sup>[18]</sup> Ein Teil des  $\text{SiF}^+$  zugeordneten Signals beruht auf  $\text{N}_2\text{SiF}_2^{2+}$  (#), das analog zu Reaktion (1) aus  $\text{SiF}_3^{2+}$  und Stickstoffspuren entsteht.<sup>[19]</sup> Der Einschub in (a) zeigt das Neutralzuwachsspektrum<sup>[20,21]</sup> der  $\text{SiF}_3^{2+}$ -Isotope mit einer Massenverschiebung des zweiten Analysators von  $\Delta m = 10.5$  amu, was dem bei  $U_{\text{oct}} = 2$  V gebildeten Produkt-Ion  $^{40}\text{ArSiF}_2^{2+}$  entspricht. b) Abhängigkeit der wichtigsten Reaktionskanäle von der an die Oktopolstoßzelle angelegten Spannung.

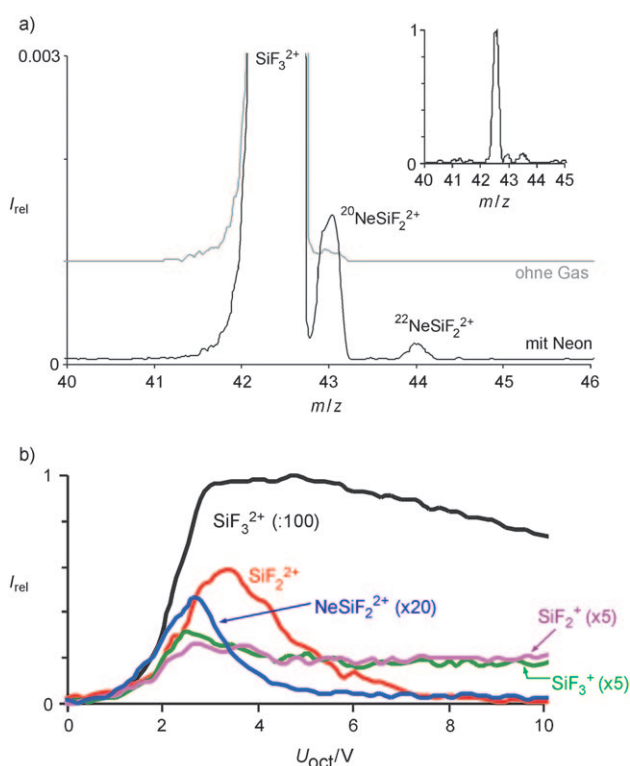
Abgangsgruppe wirkt. Obwohl der Zerfall von  $\text{ArSiF}_2^{2+}$  in ein Paar von Monokationen ( $\text{Ar}^+ + \text{SiF}_2^+$ ) 0.72 eV exotherm ist, macht die mit der Ladungstrennung verbundene Coulomb-Barriere<sup>[14,15,25]</sup> das  $\text{ArSiF}_2^{2+}$  zu einem metastabilen Dikation und somit zur ersten kovalenten Argon-Silicium-Verbindung. Die einzigen Berichte über verwandte Edelgasverbindungen von Silicium beziehen sich auf die elektrostatischen Komplexe  $\text{Rg-SiF}_3^+$  ( $\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ), indirekte Hinweise auf die Existenz von  $\text{FXeSiF}_2^+$ <sup>[26]</sup> und die theoretische Vorhersage von neutralem  $\text{FXeSiF}_2$ .<sup>[27]</sup>

Nachdem die Bildung von  $\text{ArSiF}_2^{2+}$  gemäß Reaktion (1) nachgewiesen werden konnte, stellte die analoge Reaktion von Neon eine offensichtliche Herausforderung dar. Wie in Abbildung 3 gezeigt, werden experimentell kleine, aber eindeutige Signale für  $^{20}\text{NeSiF}_2^{2+}$  und  $^{22}\text{NeSiF}_2^{2+}$  beobachtet. In Kombination mit dem Neutralzuwachsspektrum (Einschub in Abbildung 3a) wird die Existenz der neuartigen Neonverbindung  $\text{NeSiF}_2^{2+}$  eindeutig belegt, wobei die Energieabhängigkeit der  $\text{NeSiF}_2^{2+}$ -Bildung wiederum für eine thermische Ion-Molekül-Reaktion charakteristisch ist (Abbil-



**Abbildung 2.** Minima auf der Potentialfläche der Reaktion des  $\text{SiF}_3^{2+}$ -Dikations mit Argon gemäß Rechnungen mit B3LYP/6-311 + G(2d,p) und Darstellung des bindenden Si-Ar-Orbitals.

dung 3b). Die Ausbeute der Neonverbindung ist allerdings gering und steigt zudem bei Erhöhung des Neondrucks nicht proportional an. Rechnungen sagen zudem vorher, dass die



**Abbildung 3.** a) Region des Vorläuferions in der Reaktion von massenselektierten  $\text{SiF}_3^{2+}$ -Dikationen mit Neon ( $p(\text{Ne}) = 9 \times 10^{-4}$  mbar, schwarzes Spektrum) und ohne Gas (graues Spektrum; um 0.001 nach oben verschoben) bei einer Stoßenergie von ca. 0 eV (d. h. einer Oktopolspannung  $U_{\text{oct}} = 2$  V). Die vertikale Skala bezieht sich auf das Vorläuferdication mit einer Intensität von 1.00 und unterscheidet sich deutlich von derjenigen in Abbildung 1. Das kleine Signal bei  $m/z$  43.0 im grauen Spektrum ist entweder auf Spuren von mit dem ersten Quadrupol coselektiertem  $^{29}\text{SiF}_3^{2+}$  oder auf im Analysator verbliebene Spuren von Neon zurückzuführen, da beide Experimente direkt nacheinander ausgeführt werden. Der Einschub in (a) zeigt ein Neutralzuwachsspektrum der  $\text{SiF}_3^{2+}$ -Isotope mit einer Massenverschiebung des zweiten Analysators von  $\Delta m = 1.5$  amu zum Nachweis der  $^{22}\text{NeSiF}_2^{2+}$ -Produkte, wobei die Signale dieser Isotope um eine Größenordnung schwächer als die der entsprechenden  $^{20}\text{Ne}$ -Isotope sind. b) Abhängigkeit der wichtigsten Reaktionskanäle von der an die Oktopolstoßzelle angelegten Spannung.

Bildung von  $\text{NeSiF}_2^{2+}$  aus den Grundzuständen von  $\text{SiF}_3^{2+}$  und Neon mit 1.17 eV endotherm ist. Wir folgern entsprechend, dass das  $\text{NeSiF}_2^{2+}$  mit hoher Wahrscheinlichkeit auf angeregte Zustände des Vorläuferions  $\text{SiF}_3^{2+}$  zurückgeht, deren Bildung bei der Elektronenionisation von  $\text{SiF}_4$  bekannt ist.<sup>[17]</sup> Wir werden versuchen, die Reaktivität der verschiedenen elektronischen Zustände von  $\text{SiF}_3^{2+}$  in weiteren Experimenten mithilfe der reaktiven Titration unter Verwendung von Synchrotronstrahlung<sup>[28]</sup> zu eruieren.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass das Dikation  $\text{SiF}_3^{2+}$  als superelektrophiles Reagens zur Erzeugung neuartiger Edelgas-Silicium-Verbindungen in thermischen Ion-Molekül-Reaktionen genutzt werden kann. Im Fall von Argon ist das  $\text{ArSiF}_2^{2+}$ -Dikation sogar das Hauptprodukt bei thermischen Energien, und es weist eine Ar-Si-Bindung von beträchtlicher Stärke (2.78 eV) und eindeutig kovalentem Charakter auf. Die Entdeckung der hier beschriebenen  $\text{RgSiF}_2^{2+}$ -Dikationen hat sicherlich auch ein Zufallsmoment, doch war die Wahl von  $\text{SiF}_3^{2+}$  als superelektrophilem Reagens durch Analogien zu vorherigen Arbeiten begründet,<sup>[8–15,22,29]</sup> sodass vergleichbare Strategien in der Zukunft zu weiteren neuen Edelgasverbindungen führen könnten.<sup>[30]</sup>

Eingegangen am 7. Juli 2009

Online veröffentlicht am 6. Oktober 2009

**Stichwörter:** Argon · Dikationen · Edelgasverbindungen · Neon · Silylene

- [1] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [2] R. B. Gerber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55, 55–78.
- [3] W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1632–1655.
- [4] L. Khriachtchev, M. Räsänen, R. B. Gerber, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 183–191.
- [5] L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature* **2000**, 406, 874–876.
- [6] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1393–1405.
- [7] D. A. Klumpp, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2004–2015.
- [8] J. Roithová, J. Žabka, Z. Herman, R. Thissen, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6447–6453.
- [9] D. Ascenzi, P. Tosi, J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Commun.* **2008**, 4055–4057.
- [10] D. Ascenzi, P. Tosi, J. Roithová, C. L. Ricketts, D. Schröder, J. F. Lockyear, M. A. Parkes, S. D. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 7121–7128.
- [11] P. Tosi, W. Y. Lu, R. Correale, D. Bassi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 180–182.
- [12] W. Y. Lu, P. Tosi, D. Bassi, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4648–4651.
- [13] Geradzahlige Oxidationszustände sind für Edelgase deutlich bevorzugt, aber auch transiente  $\text{Rg}^1$ -Verbindungen sind bekannt; siehe beispielsweise: D. Schröder, J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 8446–8455.
- [14] S. D. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1717–1729.
- [15] J. Roithová, D. Schröder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2341–2349.
- [16] R. Basner, M. Schmidt, E. Denisov, K. Becker, H. Deutsch, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 1170–1177.
- [17] P. Champkin, N. Kaltsoyannis, S. D. Price, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, 172, 57–69.
- [18] A. E. Ketvirtis, V. I. Baranov, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1162–1169.
- [19] J. Roithová, H. Schwarz, D. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9995–9999.
- [20] In einem Neutralzuwachsspektrum werden zwei Massenanalytoren simultan und unabhängig voneinander mit einer festgelegten Massenverschiebung untereinander ( $\Delta m$ ) abgestimmt, sodass nur die Ionen bestimmt werden, die in der zwischen den Analysatoren liegenden Stoßzelle einen entsprechenden Massenzuwachs eingehen. Im vorliegenden Fall mit  $\Delta m = 10.5$  werden nur Dikationen detektiert, die ein  $^{40}\text{Ar}$ -Isotop aufnehmen und zugleich ein  $^{19}\text{F}$ -Radikal verlieren; alle anderen Anteile zu den reaktiven Komponenten würden zu einer Abweichung vom natürlichen Isotopenmuster des  $\text{SiF}_3^{2+}$ -Dikations führen; siehe auch Lit. [21].
- [21] D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5241–5244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5087–5090.
- [22] J. Roithová, D. Schröder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 731–738.
- [23] Y.-Y. Lee, S. R. Leone, P. Champkin, N. Kaltsoyannis, S. D. Price, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 7981–7994.
- [24] A. W. K. Leung, R. R. Julian, W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8443–8447.
- [25] a) D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7385–7394; b) D. Mathur, *Phys. Rep.* **2004**, 391, 1–118; c) D. Schröder, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1351–1353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1329–1331.
- [26] A. Cunje, V. I. Baranov, Y. Ling, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 11073–11079.
- [27] J. Lundell, J. Panek, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 147–154.
- [28] a) C. L. Ricketts, D. Schröder, C. Alcaraz, J. Roithová, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4779–4783; b) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Listy* **2009**, 103, 636–640.
- [29] J. Roithová, Z. Herman, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2465–2471.
- [30] Zur verwandten Synthese von  $\text{FXeBF}_2$ : a) C. T. Goetschel, K. R. Loos, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3018–3021; siehe auch: b) T. Jayasekharan, T. K. Ghanty, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 234106.