

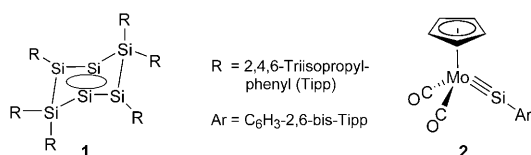
Neuigkeiten vom Silicium – ein Isomer des Hexasilabenzols und eine Metall-Silicium-Dreifachbindung**

Claudia Gerdes und Thomas Müller*

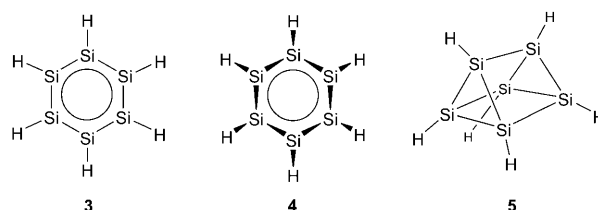
Aromatizität · Carbenanaloge · Mehrfachbindungen · Organosiliciumverbindungen

In memoriam Herbert Schumann

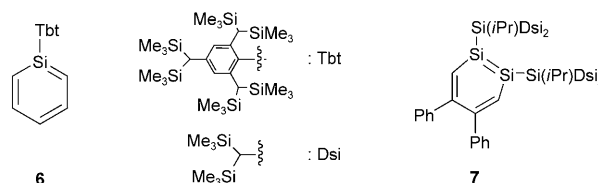
In den letzten Monaten wurden einige neuartige, stabile, isolierbare und lagerfähige Schlüsselintermediate der Siliciumchemie vorgestellt, die die Synthesechemie des niedrig koordinierten Siliciums erheblich erweitern dürften.^[1–3] Zwei herausragende Beispiele sollen hier vorgestellt werden: ein ungewöhnliches Isomer des Hexasilabenzols (**1**)^[4] und ein Molybdän-Silylidin-Komplex (**2**).^[5]



Benzol ist nicht nur aus präparativen Gesichtspunkten eine zentrale Verbindung für die Chemie – seine thermodynamische Stabilität und besonders seine physikalischen und strukturellen Eigenschaften waren der Anlass für die Entwicklung des Konzeptes der Aromatizität, mit all seinen Konsequenzen für die physikalische und theoretische Chemie. Interessanterweise sagen Rechnungen für das Hexasilabenzol, Si_6H_6 , kein planares Molekül **3** mit sechszähliger Symmetrieachse voraus: Eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung zwingt es in die gefaltete, sesselförmige Struktur **4** mit D_{3d} -Symmetrie.^[6,7] Zudem weisen quantenmechanische Berechnungen der Si_6H_6 -Potentialhyperfläche darauf hin, dass σ -gebundene polyedrische Clusterverbindungen gegenüber planaren Molekülen mit π -Bindungssystem bevorzugt sind.^[6] So sagen Rechnungen auf dem CCSD(T)/6-311 + G-(d,p)-Niveau für das Hexasilaprisman **5** eine um 22.7 kJ mol^{-1} höhere Stabilität als für das D_{3d} -symmetrische Hexasilabenzol **4** voraus.^[8]



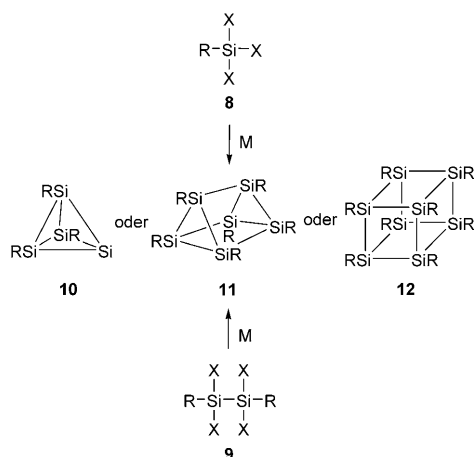
Die Synthese der Silabenzole (Benzolanaloga, in denen die Kohlenstoff- durch Siliciumatome ersetzt sind) scheiterte lange an der geringen Tendenz der Siliciumatome zur Beteiligung an π -Bindungen. Im Verlauf des letzten Jahrzehnts ist es allerdings unter Verwendung sperriger Substituenten am Siliciumatom gelungen, das Sila- (**6**) und das 1,2-Disilabenzol (**7**) kinetisch zu stabilisieren, zu isolieren und zu charakterisieren.^[9,10]



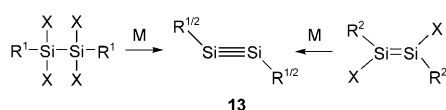
Dagegen ist die Synthese der vollständig siliciumsubstituierten Verbindung – des Hexasilabenzols, Si_6H_6 – oder entsprechender Derivate immer noch ein unerreichtes Ziel der Organosiliciumchemie. Zahlreiche Syntheseveruche gingen von der Voraussetzung aus, dass die reduzierende Dehalogenierung von Trihalogensilanen **8** oder Tetrahalogendisilanen **9** ein Syntheseäquivalent eines monokoordinierten Siliciumatoms (RSi) bereitstellt und zur Bildung dreifach gebundener oder cyclisch konjugierter Persilaverbindungen führen könnte. Bei diesen Versuchen wurden jedoch lediglich polyedrische Siliciumverbindungen $(RSi)_n$ mit $n > 3$ erhalten. Je nach Substituent R und Reaktionsbedingungen wurden Persilatetraedrane **10**, -prismen **11** oder -cubane **12** isoliert (Schema 1).^[11] Diesbezüglich war die Synthese der drei Disilene **13** ein entscheidender Durchbruch (Schema 2).^[12–14] In allen drei Fällen war der besonders hohe

[*] C. Gerdes, Prof. Dr. T. Müller
 Institut für Reine und Angewandte Chemie,
 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
 Carl von Ossietzky Straße 9–11, 26211 Oldenburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 441-798-3352
 E-Mail: thomas.mueller@uni-oldenburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt.



Scheme 1. Synthese der polyedrischen Persilaverbindungen **10–12** durch reduktive Dehalogenierung der Halogensilane **8** und **9** ($X = \text{Cl}, \text{Br}$; $M = \text{Metalle der Gruppe I und II, Lithiumnaphthalid (LiNp)}$).^[11]

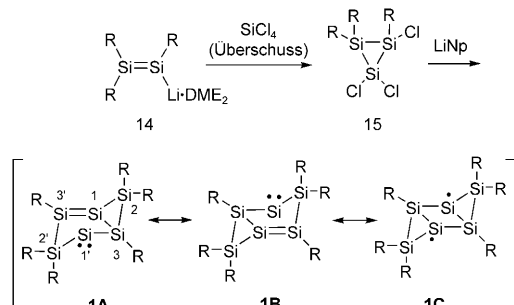


Scheme 2. Synthese der Disilene **13** durch reduktive Dehalogenierung ($X = \text{Cl}, \text{Br}$; $M = t\text{BuLi}$, Lithiumnaphthalid, C_8K ; $R^1 = \text{Si}(i\text{Pr})\text{Dsi}_2$, $R^2 = (\text{C}_6\text{H}_2-2,6-(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)-4-(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3))$ (Bbt) oder $\text{Si}(\text{Me})\text{Si}(t\text{Bu}_3)_2$).^[12–14]

sterische Anspruch der Substituenten R^1/R^2 , der die Bildung von Polyederkägigen verhindert, eine Grundvoraussetzung für den Erfolg der Synthese.

Die aktuelle Arbeit von Scheschkewitz et al. hat dem Gebiet der Hexasilabenzolsynthese nun einen neuen Impuls verliehen.^[4] Unter Verwendung der Disilanylithiumverbindung **14**^[1a] gelang den Autoren die Synthese des unsymmetrisch substituierten Trichlorcyclotrisilans **15** mit drei unterschiedlich substituierten Siliciumatomen. Reduktion von **15** lieferte das Hexasilabenzolisomer **1** in Form dunkelgrüner Kristalle in 52 % Ausbeute (Schema 3).

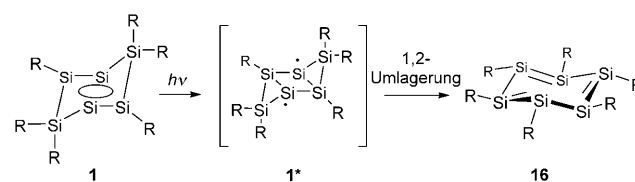
Die NMR-spektroskopischen Daten von **1** in Lösung lassen auf drei Arten von Siliciumatomen schließen, die sich in unterschiedlichen Bindungssituationen befinden [$\delta(^{29}\text{Si}) =$



Scheme 3. Synthese des Hexasilabenzolisomers **1** durch Reduktion des Trisilans **15** ($R = \text{Tipp}$). Signifikante Si-Si-Bindungslängen von **1** [ppm]: Si1–Si3 232.8, Si1–Si3' 230.3, Si1–Si1' 272.9. DME = 1,2-Dimethoxyethan.^[4]

124.6 (Si3), –84.8 (Si2) und –89.3 ppm (Si1)]. Dies wird durch die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse bestätigt. In der Molekülstruktur bilden sechs Siliciumatome in drei unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen – +II (SiR_2), +I (SiR), 0 (Si) – das tricyclische Molekül **1**, das in einer sesselförmig gefalteten Konformation mit einem zentralen rhomboedrischen Si_4 -Ring vorliegt. Die Abstände benachbarter Siliciumatome in **1** befinden sich im kürzeren Bereich für typische Si-Si-Bindungen von Cyclopolyasilanen (233–239 pm)^[15] (Schema 1), und der diagonale Si1–Si1'-Abstand ist deutlich größer als typische kovalente Si-Si-Bindungslängen (Schema 3).

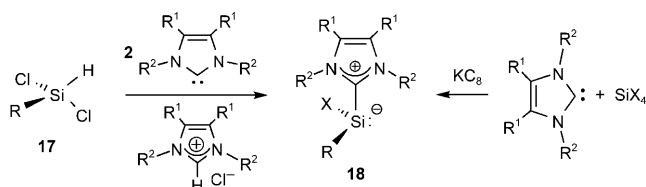
Diese analytischen Daten sowie die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen lassen auf eine interessante Bindungssituation in **1** schließen: Sechs Elektronen (zwei π - und zwei σ -Elektronen sowie ein freies Elektronenpaar) sind über den zentralen Si_4 -Ring delocalisiert, beschrieben durch die Resonanz **1A** ↔ **1B** in Schema 3. Die drei beteiligten Molekülorbitale bilden dabei die Basis für die sechs cyclisch delokalisierten Elektronen des Si_4 -Rings. Gemäß den Rechnungen hat die biradikalische Darstellung **1C** für den Grundzustand von **1** nur eine geringe Bedeutung. Der berechnete Wert der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS)^[16] lässt auf einen starken diatropen Ringstrom über dem Si_4 -Ring schließen, ein Charakteristikum aromatischer Moleküle. Die Autoren schlagen für das Hexasilabenzolisomer **1** mit seinen sechs Siliciumatomen in drei unterschiedlichen Oxidationszuständen auf Basis der Strukturdaten und theoretischen Analyse eine besondere Art von Aromatizität vor, die sie „dismutierende Aromatizität“ nennen. Rechnungen für eine 2,6-Diisopropylphenyl(Dipp)-substituierte Modellverbindung zeigen weiterhin, dass das tricyclische Isomer **1** energiereicher ist ($\Delta G^{298} = 48.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) als das entsprechende Hexasilabenzol (18.0 kJ mol^{-1}) oder Hexasilaprisman (0 kJ mol^{-1}).^[4] Angesichts der engen Strukturverwandtschaft der Isomere **1** und **16** eröffnet sich die Möglichkeit, die cyclisch konjugierte Verbindung **1** als wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zur angestrebten Synthese der stabileren Hückel-aromatischen Verbindung **16** zu nutzen, z. B. durch photochemische Aktivierung von **1** (Schema 4).



Scheme 4. Vorgeschlagene photochemische Isomerisierung des tricyclischen Isomers **1** zum Hexasilabenzol **16**.

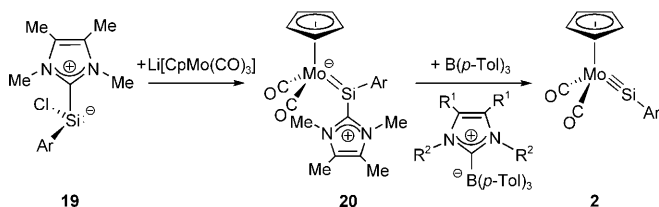
Der zweite Durchbruch in der Organosiliciumchemie, der hier vorgestellt werden soll, wäre nicht möglich gewesen ohne den bedeutsamen Fortschritt, den die Verwendung N-heterocyclischer Carbene (NHC) bei der Synthese niedervalenter Organoelementverbindungen mit sich gebracht hat.^[17] Im Besonderen haben sich die NHCs zur Stabilisierung von Siliciumzentren mit niedrigen Oxidationszahlen bewährt.^[2,3,18]

Präparativ sehr nützliche Umsetzungen wurden von den Gruppen um Roesky^[2] und Filippou^[3] beschrieben. Die formale reduktive Eliminierung von HCl aus den Chlorsilanen **17** führt zur Bildung stabiler Komplexe **18** zwischen den gebildeten Chlorsilylenen und den NHCs. Diese Addukte **18** von Dihalogensilylenen SiX₂ (X = Cl, Br) mit NHCs sind zudem durch Reduktion von NHC-Komplexen entsprechender Silicium(IV)-halogenide zugänglich (Schema 5).



Schema 5. Synthese NHC-stabiler Silylene (**18**; R = Cl, Br, C₆H₃-2,4-Tipp, C₆H₃-2,4-Mes; X = Cl, Br; R¹ = H, Me; R² = Me, Dipp, Mes) durch reduktive Eliminierung von **17** oder durch Reduktion der Komplexe SiX₄/NHC. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

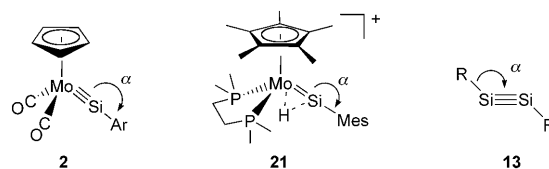
Vor kurzem wurde nun das erste herausragende Ergebnis vorgestellt, das auf der Verwendung einer Vorstufe vom Typ **18** gründet: Filippou et al. synthetisierten und charakterisierten den ersten Molybdän-Silylidin-Komplex **2** mit einer unzweifelhaften Molybdän-Silicium-Dreifachbindung^[5] und konnten damit eine Lücke in der Reihe der Metall-Tetrelin-Komplexe schließen.^[19] In einer bemerkenswert einfachen Salzeliminierung zwischen dem Silicium(II)-chlorid **19** und Li[CpMo(CO)₃] (Cp = Cyclopentadienyl) in Toluol bei 100 °C konnte der basenstabilisierte Silylenkomplex **20** erhalten werden (Schema 6). Der entscheidende und abschließende



Schema 6. Synthese des Molybdän-Silylidin-Komplexes **2** ausgehend vom Silylen-Carben-Komplex **19** (Ar = C₆H₃-2,4-Tipp).^[5]

Schritt der Reaktionssequenz ist der Bindungsbruch der Si-NHC-Bindung durch Tris-*p*-tolylboran in siedendem *o*-Xylol unter Bildung des Molybdän-Silylidin-Komplexes **2**. Als Triebkraft wird dabei die Bildung einer relativ starken C-B-Bindung auf Kosten der schwächeren Si-C-Bindung vorge schlagen.^[5]

Die experimentelle Molekülstruktur des Komplexes **2** ähnelt einer nahezu spiegelsymmetrischen, dreibeinigen Pianostuhlordnung mit einer sehr kurzen Mo=Si-Bindung von 222.4 pm (Schema 7). Eine ähnlich kurze Mo-Si-Bindung wurde zuvor lediglich von Mork und Tilley im Komplexkation von **21**[B(C₆F₅)₄] (MoSi: 221.9 pm) gefunden.^[20] In diesem Fall ist die Mo-Si-Bindung über eine zusätzliche Mo-H-Si-Dreizentrenbindung verbrückt. Bemerkenswert an den Mo-



Schema 7. Ausgewählte Bindungsparameter des Molybdän-Silylidin-Komplexes **2**,^[5] des Komplex-Kations **21**^[20] und des Disilins **13**^[14] (**2**: Mo-Si = 222.4 pm, α = 173.5°; **21**: Mo-Si = 221.9 pm, α = 170.9°; **13** (R = Bbt): Si-Si = 210.8 pm, α = 133.0°).

lekülstrukturen **2** und **21** ist die beinahe lineare Koordination des mehrfach gebundenen Siliciumatoms. Diese Anordnung belegt, dass es sich um eine klassische Dreifachbindung aus einer σ-Bindung und zwei zueinander orthogonalen π-Bindungen handelt.^[21] Diese Koordinationsgeometrie unterscheidet sich deutlich von der stark abgewinkelten Struktur, die für das Disilin **13** (R = Bbt, Schema 7) beschrieben wird, stimmt aber sehr gut mit den Molekülstrukturen anderer Molybdän- oder Wolfram-Tetrelin-Komplexe überein.

Die vorgestellten Arbeiten der Gruppen von Scheschkewitz^[4] und Filippou^[5] behandeln nicht nur eine hochinteressante neue Chemie, sondern bieten auch elegante Lösungen für lange bestehende Herausforderungen in der Synthese von Organosiliciumverbindungen. In beiden Fällen war der Schlüssel zum Erfolg die richtige Wahl der Ausgangsverbindungen. Vor allem die NHC-Komplexe der Silicium(II)-halogen-Verbindungen^[2,3] haben das Potenzial, eine zentrale Verbindungsklasse der Organosiliciumchemie zu werden.

Eingegangen am 15. März 2010

Online veröffentlicht am 2. Juni 2010

- [1] 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.
- [2] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683.
- [3] a) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687; b) A. C. Filippou, B. Blom, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866.
- [4] K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564.
- [5] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296.
- [6] Übersicht: Y. Apeloig, M. Karni in *The chemistry of organosilicon compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1.
- [7] K. K. Baldridge, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1477.
- [8] M. Moteki, S. Maeda, K. Ohno, *Organometallics* **2009**, *28*, 2218.
- [9] a) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 634; b) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5648.
- [10] R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766.

- [11] Übersicht: A. Sekiguchi, S. Nagase in *The chemistry of organosilicon compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 119.
- [12] 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.
- [13] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755.
- [14] T. Sasamori, K. Hironaka, Y. Sugiyama, N. Takagi, S. Nagase, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13856.
- [15] M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky in *The chemistry of organosilicon compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 181.
- [16] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842.
- [17] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201.
- [18] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, R. B. Bruce, H. F. Schaeffer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069; b) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7562.
- [19] Übersicht: G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, 26, 3058.
- [20] B. V. Mork, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 357.
- [21] a) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2778; b) K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1660.

Neugierig?



Sachbücher
von
 WILEY-VCH

www.wiley-vch.de/sachbuch