

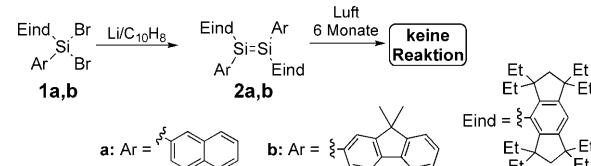
Reversible Bildung eines blauen Arsasilens und Herstellung luftstabiler emissiver Disilene^{**}

David Scheschkewitz*

Carbenhomologe · Fluoreszenz · Isomerisierungen · Mehrfachbindungen · Silicium

Alkenhomologe der Gruppe 14 mit formalen Doppelbindungen sind ein sehr aktiv bearbeitetes Forschungsgebiet der Hauptgruppenchemie.^[1] Die Hauptgründe für das stetig wachsende Interesse liegen in der hohen konformativen Flexibilität und der von Natur aus kleinen HOMO-LUMO-Bandlücke, die mit der Doppelbindung zwischen schweren Elementen einhergeht. Durch Anwendung des Konzepts der elektronischen und sterischen Stabilisierung reaktiver Hauptgruppenmetallzentren kann eine große Zahl schwerer Alkene isoliert werden, die unter inertnen Bedingungen thermisch stabil sind, jedoch eine hohe Reaktivität beibehalten. Der offensichtliche Nachteil der daraus resultierenden, reichhaltigen Chemie ist die Anfälligkeit gegen Sauerstoff und Wasser, die eine der größten Hürden für die Nutzung der genannten, einzigartigen Eigenschaften ist und die es daher zu überwinden gilt. Das am längsten luftstabile Disilene war bis vor kurzem $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{Si}\text{Tip}_2$ ($\text{Tip} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 17 \text{ min}$.^[2] Trotzdem sind Doppelbindungen zwischen schweren Gruppe-14 und Gruppe-15-Elementen vielversprechende Einheiten zum Einbau in π -konjugierte organische Systeme. Konjugierte Polymere auf der Basis von $\text{P}=\text{C}$,^[3] und $\text{P}=\text{P}$ -Wiederholungseinheiten^[4] wurden bereits hergestellt, ebenso wie erste molekulare Modellverbindungen mit $\text{Si}=\text{Si}$ -^[5] und $\text{Si}=\text{P}$ -Einheiten.^[6] Die jüngsten Berichte über luftstabile Disilene mit emissiven Eigenschaften^[7] haben somit große Hoffnungen zur Nutzung von Doppelbindungen zwischen schweren Elementen in Materialien für optoelektronische Bauelemente geweckt.

Durch Reduktion der Hydrindacenyldibromsilane **1a** und **1b** erhielt die Gruppe von Matsuo und Tamao die Disilene **2a** bzw. **2b** in Form roter Kristalle in Ausbeuten von 57 bzw. 37%.^[7] Die größten Wellenlängen der UV/Vis-Absorptionen ($\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}$ (**2a**)), 510 nm (**2b**)) sind deutlich rotverschoben gegenüber den Werten der entsprechenden diphenylsubstituierten Disilene ($\lambda_{\max} = 461 \text{ nm}$),^[5b] was wahrscheinlich eine Konsequenz der Erweiterung des konjugierten Systems durch größere Substituenten ist (Schema 1).



Schema 1. Synthese der luftstabilen Disilene **2a,b**.^[7]

In Lösung sind die Disilene **2a,b** an Luft einige Minuten stabil (Halbwertszeit, $t_{1/2} = 2-4 \text{ h}$); als Feststoff (vermutlich kristallin) bleiben die Proben auch nach Monaten unverändert. Der äußerst sperrige Substituent Eind ist nicht nur für die ungewöhnliche Luftstabilität von **2a,b** verantwortlich, sondern zwingt auch das organische π -System und die perfekt planaren Si=Si-Bindungen in eine koplanare Anordnung. Ähnlich zu früher beschriebenen Si=Si-Verbindungen mit Eind-Substituenten resultiert die Rigidität von **2a,b** in einer Fluoreszenz des Feststoffs bei Raumtemperatur in beachtlichen Quantenausbeuten ($\Phi_F = 0.23$ (**2a**); 0.21 (**2b**)). Darüber hinaus schwächt die Steifheit des Hydrindacenylerüsts vermutlich die Schwingungsrelaxation angeregter Zustände, was die relativ kleine Stokes-Verschiebung der Emissionen in Lösung erklären könnte, verglichen mit den Verschiebungen, die bei Tief temperaturfluoreszenz von Alkyl- und Aryldisilenen mit weniger raumfüllenden Substituenten beobachtet wurden.^[8] Grundsätzlich bietet die Zugänglichkeit von luftstabilen Si=Si-Einheiten die Möglichkeit der Einführung von Disileneinheiten in erweiterte, konjugierte π -Systeme unter Zuhilfenahme des Methodenrepertoires der organischen Chemie.

Eine weitere Hürde für die weitere Entwicklung des Gebiets der Doppelbindungen zwischen schweren Elementen ist die begrenzte Zahl der präparativen Möglichkeiten zum Aufbau solcher Bindungen. Mit der bemerkenswerten Ausnahme von boryl- und aminosubstituierten Disilenen, die durch die Addition von Boranen und Aminen an die Si=Si-Bindung eines Disilins^[9] erzeugt werden können, umfasst die Herstellung im Allgemeinen entweder photolytische Bedingungen oder stark reduzierende Reagenzien oder Reaktanten wie lithiierte Spezies.^[1] Eines der Hauptziele der derzeitigen Forschung ist daher die Entwicklung von neuen Synthesemethoden, die ohne solche Bedingungen auskommen. Ein Ausgangspunkt hierfür dürfte ein aktueller Bericht von Driess et al. über die reversible Bildung einer donorstabilisierten Si=As-Bindung werden.^[10]

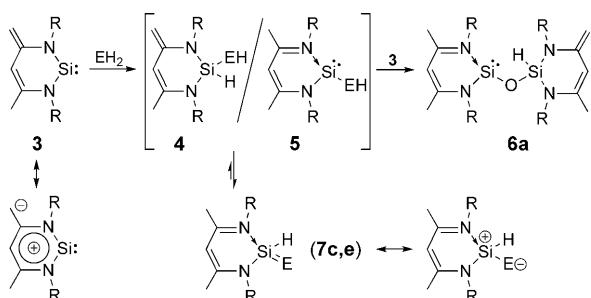
[*] Dr. D. Scheschkewitz

Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AZ (Großbritannien)
E-Mail: d.scheschkewitz@imperial.ac.uk

Homepage: <http://www3.imperial.ac.uk/people/d.scheschkewitz>

[**] Für finanzielle Unterstützung wird der Aventis Foundation (Karl-Winnacker-Dozentenstipendium) gedankt.

Wie die Gruppen von Driess und Roesky bereits zuvor gezeigt haben, reagiert das zwitterionische, N-heterocyclische Driess-Silylen **3**^[11] problemlos mit einfachen Elementhydriden EH₂ der 2. Periode (E = O,^[12] NH^[13]). Die Gegenwart des elektronenreichen Rückgrats ermöglicht eine beachtliche Variabilität der Reaktionspfade: Reaktionen können entweder über die direkte 1,1-Addition an das Siliciumzentrum oder über anfängliche 1,4-Addition unter Einbeziehung der exocyclischen Methylenegruppe verlaufen. Die möglicherweise an der Reaktion mit Wasser (E = O) beteiligten Intermediate **4a** oder **5a** konnten allerdings nicht isoliert werden; ein weiteres Äquivalent von Silylen **3** fungierte als Abspungsreagens, das zum gemischtvalenten Siloxan **6a** führte (Schema 2).^[12] Die Umsetzung von **3** mit Ammoniak (E = NH)



Schema 2. Addition von Elementhydriden an das zwitterionische Driess-Silylen **3** ($R = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; **a**: E = O; **b**: E = NH; **c**: E = S; **d**: E = PH; **e**: E = AsH₃).

lieferte ausschließlich das 1,1-Additionsprodukt **4b**,^[13] **7c**, eine Verbindung mit einer formalen Si=E-Bindung (E = S), resultiert aus der Reaktion von **3** mit H₂S.^[14] Der große Elektronegativitätsunterschied zwischen Silicium und Schwefel lässt jedoch auf einen substantiellen Ylidbeitrag zum elektronischen Grundzustand von **7c** schließen. Weiterhin limitiert die geringe Neigung von Gruppe-16-Elementen, mehr als zwei Valenzen einzugehen, die Nutzung von Si=S-Einheiten für das Design und die Synthese von erweiterten Systemen.

Die neuen Reaktionen von **1** mit PH₃ und AsH₃ sind ein bedeutender Durchbruch.^[10] Während die quantitative Reaktion mit PH₃ an der 1,1-Additionsstufe **4d** stoppt, findet beim NMR-spektroskopisch charakterisierten Erstprodukt **4e** der AsH₃-Addition eine Wanderung eines arsengebundenen Wasserstoffatoms zur Methyleneneinheit des Liganden statt. Hierbei wird das donorstabilisierte Arsasilen **7e** gebildet, das in 48 % Ausbeute isoliert wurde. Bemerkenswerterweise steht das Arsasilen **7e**, im Unterschied zum Schwefelerivat **7c**, in einem Gleichgewicht mit dem ersten Produkt **4e**, wodurch die Umwandlung gänzlich reversibel wird. Trotz der Donorstabilisierung der Si-As-Bindung in **7e** liegt der Abstand der Atome im Festkörper näher an dem des einzigen strukturell charakterisierten Beispiels einer Si=As-Bindung^[15] als an dem einer gewöhnlichen Si-As-Einfachbindung. Der Wiberg-Bindungsindex von 1.465 bestätigt ebenfalls die Vorstellung eines ausgeprägten Doppelbindungscharakters und eines schwächer ausgeprägten Ylidbeitrags zum Grundzustand von

7e (verglichen mit der Situation bei **7c**). Außergewöhnlich ist der sehr kleine HOMO-LUMO-Abstand des intensiv blauen **7e**. Die größte Wellenlänge der Absorption wird bei $\lambda_{\max} = 590$ nm in Toluol beobachtet und auf der Basis von DFT-Rechnungen dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeordnet. Wenn auch das LUMO wenig überraschend am Liganden zentriert ist (eine allgemeine Eigenschaft vieler donorstabilisierter Systeme), zeigt die kleine Bandlücke interessante Möglichkeiten der Einbindung in erweiterte konjugierte π -Systeme auf.

Die beiden hier vorgestellten Studien^[7,10] sind Meilensteine auf dem Weg hin zur weit verbreiteten Anwendung von Doppelbindungen zwischen schweren Elementen. Weitere Entwicklungen bezüglich luftstabiler und/oder leicht zugänglicher schwerer Doppelbindungseinheiten, die auf diesen Arbeiten aufbauen, dürfen mit Spannung erwartet werden.

Eingegangen am 7. Dezember 2010
Online veröffentlicht am 24. Februar 2011

- [1] Übersichten: a) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley, Hoboken, **2010**; b) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213; d) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064; e) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; f) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856.
- [2] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341–1344.
- [3] V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2495–2498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2389–2392.
- [4] R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2268–2269.
- [5] a) I. Bejan, D. Scheschkeiwitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885–5888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783–5786; b) A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14164–14165.
- [6] B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13222–13223.
- [7] a) T. Matsuo, M. Kobayashi, K. Tamao, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9203–9208; b) M. Kobayashi, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15162–15163.
- [8] a) R. West, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 163–173; b) H. Shizuka, H. Tanaka, K. Okazaki, M. Kato, H. Watanabe, Y. Nagai, M. Ishikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 748–750.
- [9] K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 930–931.
- [10] C. Präsang, M. Staelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10199–10202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005.
- [11] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [12] S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162.
- [13] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600–4601.
- [14] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046.
- [15] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 253–254.