

# **Niedervalentes Silicium in formal antiaromatischen Vierring-Systemen\*\***

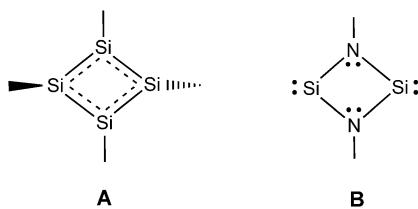
Peter Jutzi\*

Antiaromatizität · Niedervalente Verbindungen · Niedrig koordiniertes Silicium · Organosiliciumverbindungen · Silicium

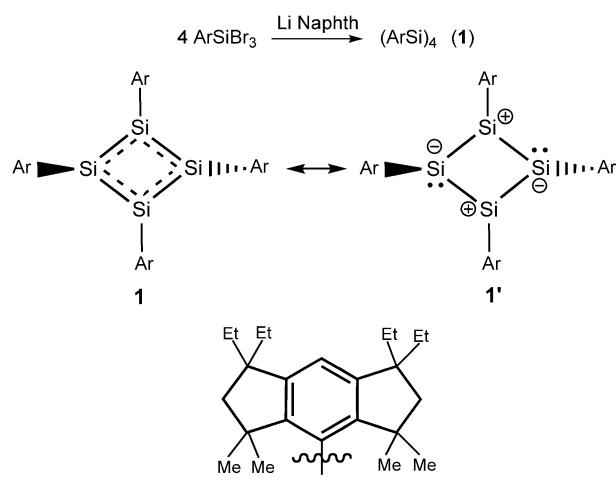
In den letzten Jahren sind mehrere neue Klassen von Organosiliciumverbindungen erschlossen worden, die Siliciumatome in niedrigen Oxydationsstufen enthalten. Dies gelang hauptsächlich, indem geschickt gewählte Substituenten für eine kinetische und thermodynamische Stabilisierung eingesetzt wurden<sup>[1,2]</sup> und eine äußerst wichtige, neuere Entdeckung genutzt wurde: die Stabilisierung von hoch reaktiven Spezies wie  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHal}_2$  und  $\text{SiRHal}$  (Hal = Halogenid) in Form ihrer Addukte mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) vom Arduengo-Typ.<sup>[3]</sup>

Vergleichbare Verbindungen des niedervalenten Siliciums und Kohlenstoffs unterscheiden sich oft durch ihre Strukturen und ihre Bindungsverhältnisse, bedingt durch die Tatsache, dass Silicium – im Unterschied zu Kohlenstoff – nur schwache  $\pi$ -Bindungen bildet und aus der Hybridisierung energetisch keinen größeren Nutzen zieht.<sup>[4]</sup> Deshalb ist die Entdeckung neuer Verbindungsklassen in der Organosiliciumchemie oft mit der Einführung neuer Bindungskonzepte verbunden.

Die wichtigste Frage, wie das Silicium mit dem Phänomen „Antiaromatizität in Vierring-Systemen“ umgeht, ist experimentell erstmals in zwei kürzlich erschienenen Veröffentlichungen behandelt worden: Die Gruppe um Tamao und Matsuo hat die Synthese eines Tetrasilacyclobutadiens mit einem planaren, rhombischen Molekülgerüst (**A**) vorgestellt und dabei einen neuen Aryl-Substituenten zur kinetischen Stabilisierung genutzt,<sup>[5]</sup> und die Gruppen um Roesky und Frenking haben die Herstellung eines planaren Dimers eines Silaisonitrils (**B**) beschrieben, das durch sehr sperrige Aryl-Substituenten vom Power-Typ stabilisiert wird.<sup>[6]</sup>



Die Reaktion des Aryl(tribrom)silans (EMind)SiBr<sub>3</sub> mit drei Äquivalenten Lithiumnaphthalenid führte zum luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, orangefarbenen Tetrasilacyclobutadien Si<sub>4</sub>Ar<sub>4</sub> (**1**; Schema 1). Dieses zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, in Lösung und auch im festen



**Schema 1** Synthese und Struktur des Tetrasilacyclobutadiens **1**

Zustand, konnte aber trotzdem durch Röntgenstrukturanalyse sowie durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **1** zeigt ein planares  $\text{Si}_4$ -Ring-Gerüst mit nahezu identischen Si-Si-Abständen (ca. 2.28 Å), die zwischen den typischer Si-Si-Einfachbindungen (2.34 Å) und -Doppelbindungen (2.14 Å) einzuordnen sind – das heißt, es werden keine alternierenden Bindungslängen beobachtet. Bis zu diesem Punkt würde **1** die Kriterien für ein antiaromaticisches System erfüllen (vier delokalisierte  $\pi$ -Elektronen in einer cyclischen und planaren Verbindung); die weiteren Beobachtungen sprechen allerdings gegen diese Klassifizierung: Die Siliciumatome haben zwei unterschiedliche Koordinationsgeometrien; ein Satz diagonaler Siliciumatome (Si1 und Si3) zeigt eine planare, der andere (Si2 und Si4) eine pyramidale Umgebung. Die *ipso*-Kohlenstoffatome

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi  
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
E-Mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt von der DFG und der Universität Bielefeld.

der Arylgruppen an Si2 und Si4 sind ober- bzw. unterhalb der Ebene des Si<sub>4</sub>-Rings positioniert (Winkelabweichung etwa 34°). Das Vorliegen zweier Sorten von Siliciumatomen wird auch durch das <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum (CP-MAS; CP = Kreuzpolarisation, MAS = Rotation um den magischen Winkel) dokumentiert, das zwei Signalsätze aufweist: einen Satz in der Hochfeld- ( $\delta = -52, -50$  ppm), den anderen in der Tieffeldregion ( $\delta = 300, 308$  ppm). Der beträchtliche Unterschied in den chemischen Verschiebungen lässt auf einen großen Beitrag der Resonanzstruktur **1'** mit Ladungstrennung an den Siliciumzentren schließen. Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau sprechen ebenfalls für die Bedeutung der polaren Struktur **1'**. Eine Populationsanalyse der natürlichen Atomorbitale (NPA) liefert große Ladungsdifferenzen (Si1 + 0.647, Si3 + 0.637, Si2 + 0.144, Si4 + 0.167). Der berechnete Wert der kernunabhängigen Verschiebung (NICS(1)) von -0.9 spricht gegen größere Beiträge durch Ringströme.<sup>[7,8]</sup> Demnach ist **1** „*weder aromatisch noch antiaromatisch, sondern nichtaromatisch*“.<sup>[5]</sup> Interessanterweise sprechen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren für eine fluktuierende Struktur in Lösung (Automerisierung).

Ausgangspunkt der Synthese des dimeren Silaisonitrils vom Typ **B** ist eine Carben-stabilisierte Silicium(II)-Spezies. Die Umsetzung des NHC-Dichlorsilylen-Addukts mit dem Arylazid Ar'N<sub>3</sub> lieferte das entsprechende NHC-stabilisierte Dichlorsilaimin, das durch Reduktion mit KC<sub>8</sub> in das dimere Silaisonitril **2** überführt werden konnte (Schema 2). Das monomere Silaisonitril ist vermutlich ein Intermediat, das durch den sperrigen Aryl-Substituenten und das Carben nicht ausreichend stabilisiert wird.

Das in Lösung und im Festkörper stabile **2** ist durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert worden. Jedes Siliciumatom ist zweifach koordiniert, der viergliedrige Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring ist nahezu planar mit endocyclischen N-Si-N-Bindungswinkeln von 86.02(6)° und Si-N-Si-Winkeln von 94.02(9)°. Der Si-N-Abstand (gemittelt

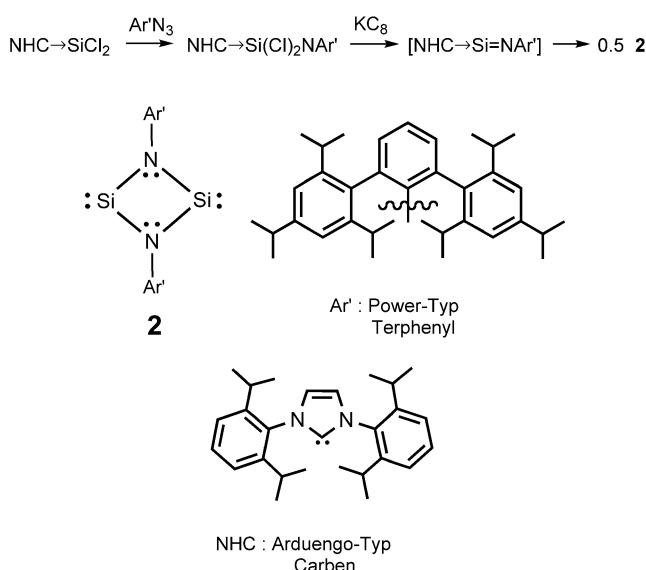
1.755(1) Å) ist vergleichbar mit Abständen in anderen Heterocyclen mit niedervalentem Silicium. Abstände und Winkel, ermittelt durch Dichtefunktionalrechnungen auf dem M05-2X/TZVPP-Niveau (Ar' = Phenyl), stimmen mit den experimentell ermittelten Werten gut überein.

Von besonderem Interesse ist natürlich die Frage, ob dieser neue Heterocyclus als delokalisiertes 4π-Elektronen-System mit antiaromatischem Charakter betrachtet werden kann. Eine NBO-Analyse (NBO = natürliche Bindungsortbitalen) liefert eine Ladung von -1.33e für die N-Atome und von +1.23e für die Si-Atome. Die <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Verschiebung bei recht tiefem Feld ( $\delta = 183.29$  ppm) ist in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein positiv geladener Siliciumatome. Aus den vorhandenen Daten wird geschlossen, dass in der cyclischen Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Einheit stark polarierte  $\sigma$ -Bindungen im Sinne von Si<sup>δ+</sup>-N<sup>δ-</sup> vorliegen und nur schwache  $\pi$ -Bindungsbeiträge zu berücksichtigen sind, an denen die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen und die leeren p-Orbitale an den Siliciumatomen beteiligt sind. Der berechnete NICS(1)-Wert (+0.91) stimmt mit dieser Interpretation überein.<sup>[8]</sup> Somit repräsentiert die Struktur **2** mit  $\pi$ -artigen freien Elektronenpaaren an den N-Atomen und leeren  $\pi$ -Orbitalen an den Si-Atomen die dominierende Elektronenverteilung. Diese interessante Bindungskonstellation sollte durch weitere Rechnungen noch detaillierter behandelt werden.

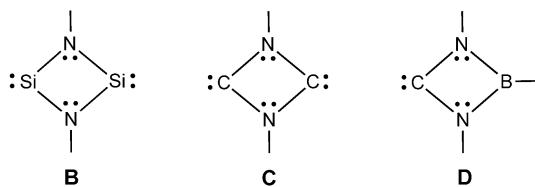
**2** ist das erste Beispiel für ein Disilylen mit zweifach koordinierten Siliciumatomen. Die Laplace-Verteilung der Elektronendichte zeigt schön, dass sich die freien Elektronenpaare an den Siliciumatomen in exocyclischen Positionen des planaren Ringsystems befinden. Diese freien Elektronenpaare werden durch die N-Aryl-Substituenten sehr gut abgeschirmt, stehen aber dennoch für weitere Reaktionen zur Verfügung. Dies wird durch die Reaktion von **2** mit Trimethylsilylazid dokumentiert, die zum entsprechenden Bis(silaimin) führt.

In der Kohlenstoffchemie ist Cyclobutadien, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, der Grundkörper in der Klasse der Vierring-Systeme mit vier  $\pi$ -Elektronen. Diese hochreaktive Spezies wird als Paradebeispiel zur Erklärung der Konsequenzen von Antiaromatizität herangezogen.<sup>[9,10]</sup> Es liegen experimentelle und theoretische Befunde vor, dass eine Jahn-Teller-Verzerrung zu einer Rechteckstruktur ( $D_{2h}$ -Symmetrie) mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen und schnell erfolgender Automerisierung führt. Ein Kohlenstoffcyclus, der zwei zweifach koordinierte, durch NR-Gruppen verbrückte Kohlenstoffatome enthält (Typ **C**) und mit der Siliciumverbindung **2** vom Typ **B** vergleichbar wäre, ist bis heute nicht beschrieben worden. Dagegen ist eine isoelektronische Verbindung vom Typ **D** bekannt, die ein zweifach koordiniertes Kohlenstoffatom, zwei NR-Gruppen und eine BR-Gruppe enthält und als eine Spezies beschrieben wird, in der die vier  $\pi$ -Elektronen hauptsächlich über das N-C-N-Fragment delokalisiert sind.<sup>[11]</sup>

In der Siliciumchemie liefern **1**<sup>[12]</sup> und **2** wertvolle Einblicke, wie dieses Element mit dem Phänomen der Antiaromatizität umgeht: Im Fall des Si<sub>4</sub>-Ringsystems führt eine neue Art von Jahn-Teller-Verzerrung zu einem rhombischen, ladungsgtrennten Tetrasilacyclobutadien **1'**; im Fall des Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-



Schema 2. Synthese und Struktur des dimeren Silaisonitrils **2**.



Ringsystems wird eine annähernd quadratisch-planare Struktur **2** gefunden, in der die  $\pi$ -Elektronenpaare hauptsächlich an den N-Atomen lokalisiert bleiben. So wird in beiden Fällen die Bildung von konjugierten  $\pi$ -Systemen mit Si=El-Bindungen (El = Si, N) vermieden. Andererseits ist eine vollständige Konjugation die Voraussetzung für antiaromatices Verhalten. Die Beschreibung dieser neuen Organosiliciumverbindungen als antiaromatische Spezies ist daher rein formaler Natur.

Neuere Rechnungen haben gezeigt, dass in Verbindungen mit niedervalentem Silicium oft mehrere Isomere mit ähnlicher Grundzustandsenergie vorliegen, eingeschlossen solche Isomere, die substituentenfreie, niedrig koordinierte Siliciumatome enthalten.<sup>[3]</sup> Ein gutes Beispiel liefert die Klasse der  $\text{Si}_n\text{H}_n$ -Verbindungen mit  $n = 4$  oder  $6$ .<sup>[13]</sup> Basierend auf diesen Befunden kann die Synthese weiterer faszinierender Verbindungen mit neuartigen Strukturelementen erwartet werden. Zukünftige experimentelle Arbeiten auf diesem Gebiet werden von der Suche nach idealen Substituenten und vom Einsatz von NHCs als stabilisierenden neutralen Liganden bestimmt sein.

Eingegangen am 12. Mai 2011

Online veröffentlicht am 14. Juli 2011

- 
- [1] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb; From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**.
  - [2] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
  - [3] C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4978–4981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4860–4862.
  - [4] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295.
  - [5] K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Science* **2011**, *331*, 1306–1309.
  - [6] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5486–5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374–5378.
  - [7] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminbouef, R. Puchta, P. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
  - [8] NICS(1)-Werte zum Vergleich: Benzol: –10.6; Cyclobutadien: +13.3.<sup>[9]</sup>
  - [9] a) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317–1331; b) T. Bally, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6768–6771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6616–6619.
  - [10] Y. Apeloig, *Science* **2011**, *331*, 1277–1278.
  - [11] Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 13585–13588.
  - [12] Die Stammverbindung  $\text{Si}_4\text{H}_4$  ist unbekannt. In Rechnungen sind die rechteckige  $D_{2h}$ - und die rhombische  $C_{2h}$ -Form nur Sattelpunkt-Strukturen.<sup>[5]</sup>
  - [13]  $\text{Si}_4\text{H}_4$ : a) Lit. [5]; b) R. Haunschild, G. Frenking, *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 911–922;  $\text{Si}_6\text{H}_6$ : M. Moteki, S. Maeda, K. Ohno, *Organometallics* **2009**, *28*, 2218–2224.