

Aromatizität

Li-NMR-Spektroskopie an kristallinem $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: zur Aromatizität planarer, Cyclopentadienyl-analoger Si_5^{6-} -Ringe**

Alexander Kuhn,* Puravankara Sreeraj, Rainer Pöttgen, Hans-Dieter Wiemhöfer, Martin Wilkening* und Paul Heitjans*

Seit den wegweisenden Arbeiten von West et al. aus dem Jahr 1981,^[1] die die Doppelbindungsregel in Frage stellten, versuchen Chemiker Si-Analoga ungesättigter organischer Verbindungen zu synthetisieren. Die Si-Analoga sind oftmals durch eine mangelnde thermodynamische Stabilität gekennzeichnet, sodass ihre Präparation anspruchsvoll ist. Die Si=Si-Bindungen müssen zu ihrer kinetischen Stabilisierung sterisch durch große Gruppen abgeschirmt werden. Vor Kurzem berichteten Abersfelder et al.^[2] von der Synthese eines tricyclischen Isomers von Hexasilabenzol mit einem Si_6 -Ring. Rechnungen zu den magnetischen Eigenschaften des Moleküls lassen darauf schließen, dass die Verbindung tatsächlich die magnetischen Aromatizitätskriterien erfüllt, obwohl die typischen Kennzeichen klassischer Hückel-Aromatizität nicht gegeben sind. Entgegen dieser so genannten „dismutationalen“ Aromatizität^[3] haben klassische Hückel-Arene planare Ringe mit gleichen Bindungslängen. So ist eine optimale Überlappung der p-Orbitale gegeben, die eine cyclische Delokalisierung der p-Elektronen nach sich zieht – ein Effekt, der zur bekannten Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität aromatischer Verbindungen führt.

Mithilfe der NMR-Spektroskopie kann beurteilt werden, ob die magnetischen Aromatizitätskriterien erfüllt sind. Aromatische Verbindungen zeigen charakteristische und vergleichsweise große chemische Verschiebungen δ_{iso} , die auf die induzierten Ringströme zurückzuführen sind.^[4,5] Ein Kernspin, der ober- oder unterhalb eines aromatischen Rings koordiniert ist, erfährt ein etwas niedrigeres lokales Feld; seine Resonanzlinie ist daher hochfeldverschoben und erscheint im Spektrum bei kleineren δ_{iso} -Werten. Unseres Wissens wurde klassische Aromatizität, die durch die oben genannten Kriterien gekennzeichnet ist, bisher nicht bei einem ausschließlich aus Si aufgebauten Ring beobachtet. In den vergangenen Jahren berichteten Lee und Sekiguchi^[6] von

zwei positiv geladenen Komplexliganden, die Si_3^- - und Si_4^- -Ringe enthalten. Interessanterweise sind die Si_4 -Liganden nahezu planar und erfüllen die Hückel-Regel.^[7] Der experimentelle Nachweis ihrer Aromatizität steht jedoch noch aus.

In der hier vorgestellten Arbeit wurde die kristalline Zintl-Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ mit hochauflösender 1D- und 2D- $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektroskopie bei schneller Probenrotation um den magischen Winkel (MAS: magic angle spinning) untersucht. Die Kristallstruktur dieses binären Silicids enthält eindimensional unendlich gestapelte Ketten von $[\text{LiSi}_{10/2}]$ -Sandwich-Komplexen (Abbildung 1).^[8,9] Interessanterweise enthält das Li-MAS-NMR-Spektrum ein stark

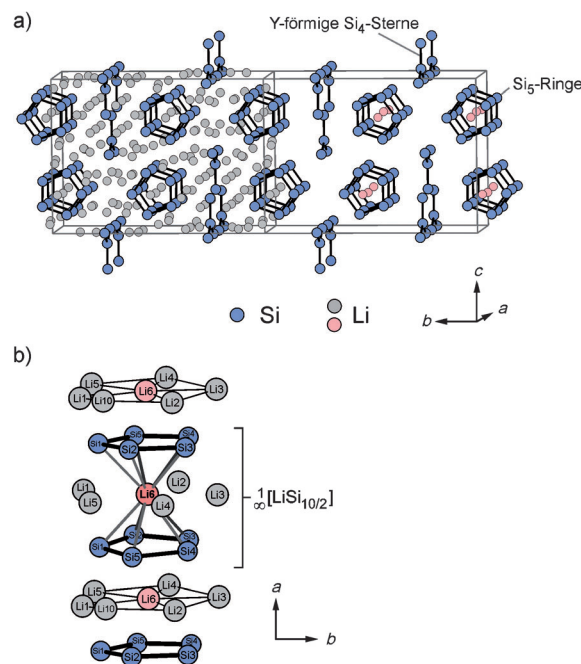


Abbildung 1. a) Kristallstruktur der Zintl-Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (*Pnma*). In der rechten Elementarzelle sind alle Li-Ionen außer Li6 entfernt; b) gestapelte eindimensionale Ketten von $[\text{LiSi}_{10/2}]$ -Sandwich-Komplexen in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Die verwendete Notation ist an die von Nesper et al. angelehnt; siehe Lit. [10].

hochfeldverschobenes Signal bei -17.2 ppm. Es gibt starke Hinweise darauf (siehe unten), dass dieses Signal den Li-Ionen zwischen den Cyclopentadienyl-analogen Si_5 -Ringen in den Sandwich-Komplexen zugeordnet werden kann. Offensichtlich bewirkt die schon früher vermutete Aromatizität der Si_5 -Ringe (siehe z.B. Lit. [9]) eine starke diamagnetische Abschirmung dieser Li-Ionen.

[*] A. Kuhn, Dr. M. Wilkening, Prof. Dr. P. Heitjans
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover
Callinstr. 3a, 30167 Hannover (Deutschland)
E-Mail: kuhn@pci.uni-hannover.de
wilkening@pci.uni-hannover.de
heitjans@pci.uni-hannover.de

Dr. P. Sreeraj, Prof. Dr. R. Pöttgen, Prof. Dr. H.-D. Wiemhöfer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Münster (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG und dem BMBF für die finanzielle Unterstützung. A.K. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes e.V. für die Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105081> zu finden.

Si-haltige Zintl-Phasen, in denen die Si-Atome Polyanionen Si_n^{x-} bilden, sind schon lange vor den Arbeiten von West et al. bekannt gewesen.^[1] Vereinfacht dargestellt ist das Silicium als elektronegativerer Partner in den Zintl-Phasen gezwungen, die Elektronen, die es vom elektropositiven Metall erhalten hat, zu verteilen. Dies führt zu einer Vielfalt an unterschiedlichen Si-Si-Bindungsverhältnissen (siehe z. B. Lit. [10, 11]), einschließlich der Bildung von Si=Si- π -Bindungen. Während diese in metallorganischen Verbindungen durch sperrige Gruppen vor einem elektrophilem Angriff abgeschirmt und kinetisch stabilisiert werden müssen, sind die Si=Si- π -Bindungen in Zintl-Phasen durch die bloße Abwesenheit elektrophiler Atome oder Gruppen geschützt. Daher sind viele Zintl-Phasen (und damit die Bindungssituationen der Zintl-Ionen) thermodynamisch stabil, sofern sie als abgeschlossenes System betrachtet werden.

In einigen dieser Zintl-Phasen sind planare Si-Ringe vorhanden.^[8, 12] Insbesondere ist dies der Fall im binären Silicid $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, in dem die in Abbildung 1 gezeigten Sandwich-Komplexe mit Si_5^{6-} -Zintl-Anionen enthalten sind.^[13] Dieselbe Struktureinheit findet sich auch im ternären Silicid Li_8MgSi_6 ^[12] (siehe Hintergrundinformationen). Die Elementarzelle von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ lässt sich am besten als $(\text{Li}_6^{+}[\text{Si}_5^{6-}])_2$ ($\text{Li}_{12}^{10+}[\text{Si}_4^{10-}]_2$) beschreiben, d. h. sie wird aus zwei verschiedenen planaren Zintl-Anionen, den Si_5^{6-} -Ringen und den Y-förmigen Si_4^{10-} -Sternen aufgebaut. In diesem Strukturmodell (Zintl-Konzept) enthält das Si_5^{6-} -Ion im Einklang mit der nach Hückel definierten Aromatizität 26 Elektronen ($20\text{Si} + 6\text{Li}$).^[7] Theoretische Studien sagen tatsächlich eine Aromatizität dieser Struktureinheit voraus (siehe Lit. [13], zit. Lit.), die bis jetzt jedoch noch nicht experimentell bestätigt worden ist.

Die hier untersuchten Proben von polykristallinem $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ wurden unter Argon in einer Niob-Ampulle aus den Elementen synthetisiert (siehe Hintergrundinformationen). In guter Übereinstimmung mit Literaturdaten zeigt die anschließende röntgendiffraktometrische Analyse orthorhombische Symmetrie ($Pnma$) an (verfeinerte Gitterparameter: $a = 860.3(2)$, $b = 1976.9(4)$, $c = 1434.9(4)$ pm). Die temperaturabhängigen Li-MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Avance-III-Spektrometer (in Kombination mit einem geschimten 14.1-T-Kryomagnet) und einem kommerziell erhältlichen 2.5-mm-MAS-Probenkopf (Bruker BioSpin) bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz aufgenommen.

In Abbildung 2 sind die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^7Li - und ^6Li -MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ gezeigt. Vier NMR-Linien sind deutlich erkennbar. Wegen der bereits bei Raumtemperatur sehr schnellen Austauschprozesse der Li-Ionen außerhalb der in Abbildung 1 gezeigten Ketten^[14] können nicht alle 13 kristallographischen Positionen aufgelöst werden. Besonders das Signal mit der größten Intensität (bei 16.1 ppm) stellt eine bereits koaleszierte NMR-Linie dar, die bei tieferen Temperaturen in mehrere Resonanzsignale aufspaltet. Von besonderem Interesse ist das NMR-Signal bei -17.2 ppm; diese Resonanz tritt bis zu Temperaturen von 140 K nahezu unverändert auf. Im Allgemeinen sind chemische Verschiebungen von Li^+ in nichtparamagnetischen und nichtmetallischen Verbindungen eher klein und zeigen Werte typischerweise deutlich unter ± 10 ppm (siehe z. B. Lit. [15]).

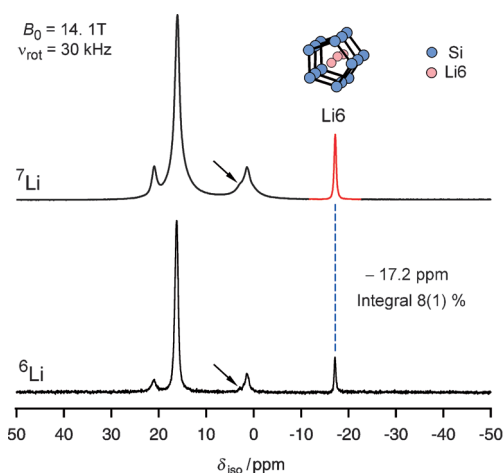


Abbildung 2. 1D- ^7Li - und 1D- ^6Li -MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, gemessen bei Raumtemperatur und einem externen Magnetfeld von 14.1 T sowie einer MAS-Rotationsfrequenz ν_{rot} von 30 kHz. Der Flächeninhalt (Integral) des NMR-Signals bei -17.2 ppm beträgt 8(1)% des Gesamtsignals. Der Pfeil weist auf einen geringfügigen Anteil einer Zersetzungsphase hin, die auf den unvermeidlichen Luftkontakt in den MAS-Rotoren zurückzuführen ist.

Das Auftreten eines Ringstroms in den Cyclopentadienyl-analogen Si_5^{6-} -Einheiten in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, die isoelektronisch mit P_5^- sind,^[16] könnte die einfachste Erklärung für diese um -17.2 ppm hochfeldverschobene Linie sein. Dies ist in Einklang mit den früheren Überlegungen zur Aromatizität dieser Ringe von Nesper et al.^[9] Rechnungen zur aromatischen Hochfeldverschiebung führen in der Tat zu Werten in dieser Größenordnung: Die berechnete kernunabhängige chemische Verschiebung (nucleus-independent chemical shift, NICS) $\text{NICS}(1)^{[17]}$ des isoelektronischen P_5^- wird je nach Rechenmethode mit Werten zwischen -16 und -18 ppm angegeben; der zugehörige $\text{NICS}_{\text{zz}}(1)$ -Wert ist -39.2 ppm.^[18] Der entsprechende $\text{NICS}_{\text{zz}}(1)$ -Wert von Si_5H_5^- (-32.1 ppm) ist sehr ähnlich zu dem von Cp^- (-33.7 ppm; Cp = Cyclopentadienyl), während dieser Wert in gewinkeltem (nichtplanarem) Si_5H_5^- deutlich geringer ausfällt (-19.3 ppm).^[19] Auf Grundlage dieser Befunde lässt sich schlussfolgern, dass die experimentell bestimmte chemische Verschiebung von -17.2 ppm in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zu einem signifikanten Anteil auf aromatische Ringströme zurückzuführen ist.^[20] Dieses Signal kann somit den Li-Ionen Li6 (Abbildung 1b) zugeordnet werden, d. h. den Li-Ionen zwischen den Si_5^{6-} -Ringen. Zum Vergleich: Die chemische Verschiebung δ_{iso} von ^6Li in LiCp_2^- in Lösung beträgt -13.1 ppm.^[21] Diese Linienzuordnung wird zusätzlich dadurch bestätigt, dass der Flächeninhalt der NMR-Linie bei -17.2 ppm 8(1)% beträgt. Dieser Befund steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Kristallstruktur berechneten Wert von 8.3%. Analog kann die hochfeldverschobene NMR-Linie im ternären Silicid Li_8MgSi_6 erklärt werden,^[12] das ein zu $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ sehr ähnliches NMR-Spektrum zeigt (siehe Hintergrundinformationen).

Letztlich kann über 2D-Austausch-Li-MAS-NMR-Messungen ausgeschlossen werden, dass die NMR-Linie bei $\delta_{\text{iso}} = -17.2$ ppm zu einer Fremdphase gehört. In Abbildung 3 sind

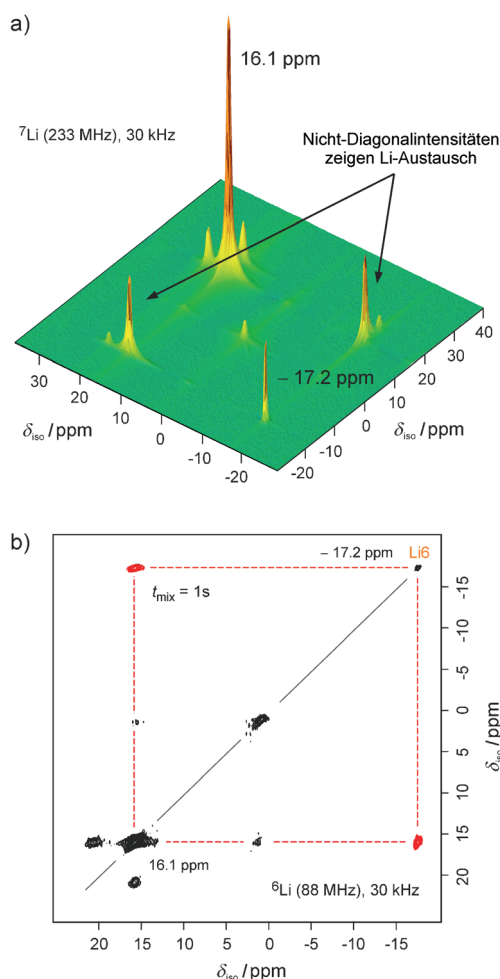


Abbildung 3. a) ^7Li -2D-Austausch-MAS-NMR-Spektrum von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, das bei Raumtemperatur, einem Magnetfeld von 14.1 T sowie einer Rotationsfrequenz von 30 kHz und mit einer Mischzeit von $t_m = 100$ ms aufgezeichnet wurde. b) ^6Li -2D-Austausch-MAS-NMR-Spektrum, das unter den gleichen Messbedingungen mit einer Mischzeit von 1 s aufgenommen wurde. Die gestrichelten Linien markieren den Austausch zwischen den Linien bei 16.1 und -17.2 ppm. Die zugehörigen Nicht-Diagonalintensitäten sind rot dargestellt.

die bei Raumtemperatur gemessenen ^7Li - und ^6Li -2D-Austauschspektren von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ gezeigt. Die Mischzeit betrug 100 ms im Falle von ^7Li und 1 s im Falle von ^6Li . Die in den Spektren sichtbaren Nebendiagonalintensitäten zeigen eindeutig einen langsamen (chemischen) Li-Austauschprozess zwischen allen vier im Spektrum sichtbaren Signalen. Die so genannten Nicht-Diagonalintensitäten (off-diagonal intensities oder cross peaks) werden entweder durch Spindiffusion oder durch Li-Sprünge zwischen den kristallographisch inäquivalenten Position verursacht. Unabhängig von der Natur der Nicht-Diagonalintensitäten ist ihr Auftreten ein Beleg dafür, dass die beteiligten Linien zu derselben Kristallstruktur gehören. Wenn das NMR-Signal bei -17.2 ppm zu einer separaten Phase gehören würde, wie kürzlich von Key et al. angenommen,^[22] dürften keine Nicht-Diagonalintensitäten auftreten.

Ein Vergleich der Befunde der ^7Li - und ^6Li -2D-NMR-Spektroskopie zeigt, dass in diesem Falle die Nicht-Diagonalintensitäten eher auf chemischen Austausch als auf Spindiffusion zurückzuführen sind. Durch den größeren mittleren Abstand der ^6Li -Spins in einer Probe mit natürlicher Isotopenverteilung ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 7.5 %:92.5 %) werden die homonuklearen dipolaren Wechselwirkungen, die für Spindiffusionseffekte verantwortlich sind, stark reduziert. Somit sind diese Effekte im Falle von ^6Li -NMR-spektroskopischen Messungen stark unterdrückt. Dies ermöglicht auch die Abschätzung von Li-Sprungraten aus mischzeitabhängigen ^6Li -2D-NMR-Messungen. Erwartungsgemäß ist die Sprungrate für den Austausch der Li-Ionen, die durch die NMR-Linien bei -17.2 ppm und 16.1 ppm repräsentiert werden (Abbildung 3a), sehr gering und beträgt nur $70(5) \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert weist auf eine vergleichsweise starke Wechselwirkung der Li6-Ionen mit den Si5-Ringen hin und untermauert nochmals die oben getroffene Zuordnung des NMR-Signals.

Zusammengefasst zeigt das Li-MAS-NMR-Spektrum der binären Zintl-Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ein charakteristisches hochfeldverschobenes Resonanzsignal bei -17.2 ppm, dessen δ_{iso} -Wert bis hinab zu 140 K kaum von der Temperatur abhängt. Eine Hochfeldverschiebung dieser Größenordnung im NMR-Spektrum dient im Allgemeinen als Kriterium für das Vorliegen aromatischer Ringströme. Tatsächlich kann dieses NMR-Signal zweifelsfrei den Li6-Ionen zwischen den Cyclopentadienyl-analogen Si_5^{6-} -Ringen in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zugeordnet werden. Diese Struktureinheiten zeigen damit die typischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften klassischer Aromatizität, d.h. Planarität, (fast) gleiche Bindungslängen und Überlappung der senkrecht zu den Si_5^{6-} -Ringen stehenden p-Orbitale. Die experimentell bestimmte chemische Verschiebung von -17.2 ppm bestätigt frühere Studien, die die klassische Hückel-Aromatizität dieser ausschließlich aus Si anstatt C aufgebauten Ringe vorhergesagt haben.

Eingegangen am 20. Juli 2011
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2011

Stichwörter: Aromatizität · Lithium · NMR-Spektroskopie · Silicium · Zintl-Anionen

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [2] K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, 327, 564.
- [3] R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10006.
- [4] P. Lazzeretti, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2000**, 36, 1.
- [5] J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1349.
- [6] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6596.
- [7] W. von E. Doering, F. L. Detert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 876.
- [8] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K. F. Tebbe, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 1033.
- [9] R. Nesper, H. G. von Schnering, J. Curda, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3576.
- [10] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 1.
- [11] H. Axel, H. Schäfer, A. Weiss, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 358.
- [12] R. Nesper, J. Curda, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* **1986**, 62, 199.

- [13] V. L. Chevrier, J. W. Zwanziger, J. R. Dahn, *J. Alloys Compd.* **2010**, 496, 25.
- [14] A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11018.
- [15] H. Günther in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 5 (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, S. 2807.
- [16] E. Urnezis, W. W. Brennessel, J. C. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832.
- [17] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
- [18] J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. Robles, M. Solà, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4359.
- [19] A. P. Sergeeva, A. I. Boldyrev, *Organometallics* **2010**, 29, 3951.
- [20] Vor kurzem haben wir in den nichtparamagnetischen Zintl-Phasen Li_7Si_3 und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ebenfalls starke Hochfeldverschiebungen (bis zu -35 ppm) gefunden. Diese Zintl-Phasen enthalten Si_2 -Hanteln. Die NMR-Signale treten nur bei sehr tiefen Temperaturen und mit geringer Intensität auf. Wahrscheinlich bilden einige der Li-Ionen bei tiefer Temperatur π -Komplexe mit den Si_2 -Hanteln, was die Hochfeldverschiebung verursacht. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Struktur dieser Zintl-Phasen sehr viel komplexer ist als bisher bekannt. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Zintl-Phase $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, die nur isolierte Si (und daher keine p-Bindungen) enthält, keine derartigen Hochfeldverschiebungen aufweist.
- [21] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8776.
- [22] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9239.