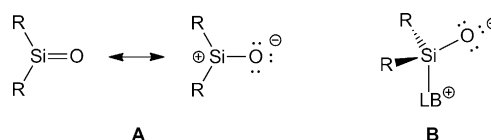


# Silicium-Sauerstoff-Doppelbindungen: ein stabiles Silanon mit einem trigonal planar koordinierten Siliciumzentrum\*\*

Alexander C. Filippou,\* Bernhard Baars, Oleg Chernov, Yury N. Lebedev und Gregor Schnakenburg

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Unterschiede sind über die Jahre zwischen Kohlenstoff und Silicium entdeckt worden,<sup>[1]</sup> die weitreichende Konsequenzen insbesondere in der Chemie von Mehrfachbindungssystemen haben.<sup>[2]</sup> Eines der einprägsamsten Beispiele betrifft die Chemie der Ketone und deren Siliciumanaloge (Silanone): so sind Ketone allgegenwärtige, wertvolle Bausteine in der organischen Chemie,<sup>[3]</sup> wohingegen Silanone extrem reaktive Verbindungen sind,<sup>[4]</sup> die sogar bei tiefen Temperaturen schnell durch Kopf-Schwanz-Polymerisation Polysiloxane ( $R_2SiO$ )<sub>n</sub> (Silikone), eine der wichtigsten Klassen anorganisch-organischer Hybridpolymere, bilden.<sup>[5]</sup> Theoretische Studien haben gezeigt, dass die Kopf-Schwanz-Cyclooligomerisation von Silanonen ein stark exothermer Prozess ist, der ohne nennenswerte Aktivierungsbarriere abläuft.<sup>[6]</sup> Diese Studien lieferten eine Erklärung für die thermodynamische und kinetische Instabilität von Silanonen resultierend aus dem großen Unterschied zwischen der Si-O- $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsstärke sowie der starken Polarität der Si=O-Bindung, in welcher sowohl der  $\sigma$ - als auch der  $\pi$ -Bindungsanteil stark in Richtung des Sauerstoffatoms polarisiert ist (Schema 1, **A**).<sup>[7]</sup> Daher konnten Silanone bisher nur in gefrorenen Argonmatrices anhand ihrer charakteristischen IR-aktiven  $\nu(Si=O)$ -Streckschwingung zwischen 1200 und 1310 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden.<sup>[8,9]</sup> Ferner wurden Hinweise für die Existenz des einfachsten Silanons  $H_2Si=O$  (Silaformaldehyd) in der Gasphase durch Chemilumineszenz-Emission,<sup>[10]</sup> Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie<sup>[11]</sup> und Rotationsspektroskopie<sup>[12]</sup> erhalten. Meist wurden Silanone als reaktive Intermediate generiert und ihre Bildung aus kinetischen Studien<sup>[13]</sup> oder der Isolierung von Abfangprodukten abgeleitet.<sup>[2a-c,4]</sup> Jedoch sind bis heute alle, seit den wegweisenden Arbeiten von Kipping vor mehr als 100 Jahren, unternommenen Versuche zur Isolierung von Silanonen in reiner Form oder in verdünnter Lösung gescheitert.<sup>[14]</sup> Kürzlich wurden verschiedene basenstabilisierte Silanone mit



**Schema 1.** **A:** Resonanzstrukturen der Silanone. **B:** Resonanzstruktur eines zwitterionischen Silanolates. R = einfach gebundener Substituent; LB = neutrale Lewis-Base.

einem vierfach koordinierten Siliciumzentrum und verzerrt tetraedrischer Geometrie isoliert, in denen das elektrophile Siliciumzentrum durch eine koordinierte Lewis-Base stabilisiert wird<sup>[15]</sup> und daher besser als zwitterionische Silanolate (Schema 1, **B**) beschrieben werden sollten. Das erste stabile Germanon (Eind)<sub>2</sub>Ge=O konnte ebenfalls kürzlich durch Ausnutzung der sterischen Stabilisierung durch die Eind-Substituenten (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-*s*-hyndracen-4-yl) isoliert werden.<sup>[16]</sup>

Wir haben einen anderen Ansatz zur Bändigung der extremen Reaktivität von Silanonen in Betracht gezogen, der auf der elektronischen Stabilisierung durch Übergangsmetallfragmente aufbaut. Dieser Ansatz wurde von uns bereits erfolgreich zur Stabilisierung von hoch reaktiven niedervalenten Siliciumfragmenten verfolgt.<sup>[17]</sup> In der vorliegenden Arbeit stellen wir die erfolgreiche Umsetzung dieser Herangehensweise zur Isolierung des ersten bei Raumtemperatur stabilen Silanons mit trigonal planar koordinierten Siliciumzentrum vor.

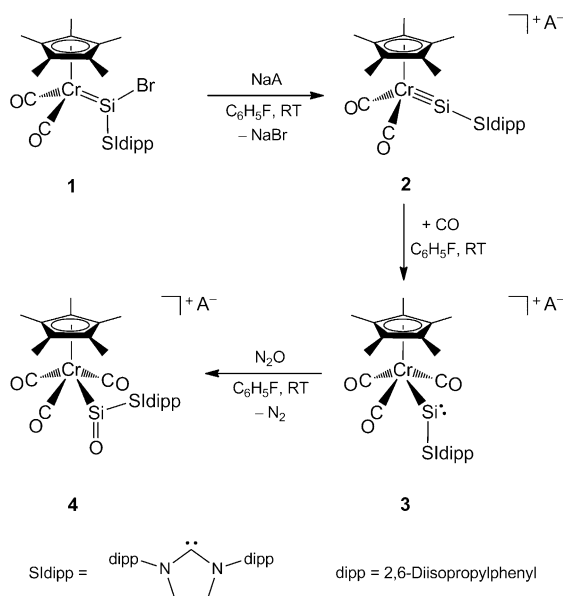
Den Einstieg in diese Chemie ermöglichte der dunkelrote zwitterionische Bromosilyliden-Komplex **1** (Schema 2), der ausgehend von  $Li[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_3]$  und  $SiBr_2(SIdipp)$  in analoger Weise zur Cyclopentadienylverbindung  $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Cr=SiBr(SIdipp)]$  ( $SIdipp$  = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden) synthetisiert wurde.<sup>[18]</sup>

Durch Bromidabstraktion aus **1** mit  $Na[B(Ar^F)_4]$  in Fluorbenzol wurde selektiv das Chrom-Silyliden-Komplexsalz  $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Cr \equiv Si(SIdipp)][B(Ar^F)_4]$  (**2**) in 89% Ausbeute als dunkelroter, thermisch stabiler (Smp.: 158 °C (Zers.)) Feststoff erhalten (Schema 2).<sup>[19]</sup> Der Komplex **2** ist die erste vorgestellte Verbindung mit einer Cr-Si-Dreifachbindung. Er ist unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Fluor- und Chlorbenzollösungen stabil, zersetzt sich aber sofort in THF und  $CH_2Cl_2$ , was die hohe Elektrophilie des ungesättigten Siliciumzentrums widerspiegelt. Die Kristallstruktur von **2** wurde durch Röntgenstrahlenbeugung an Einkristallen bestimmt und zeigt deutlich separierte Ionen ohne Kontakte zwischen dem elektrophilen

[\*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. B. Baars, Dr. O. Chernov, Dipl.-Chem. Y. N. Lebedev, Dr. G. Schnakenburg  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
E-Mail: filippou@uni-bonn.de  
Homepage: <http://www.filippou.chemie.uni-bonn.de>

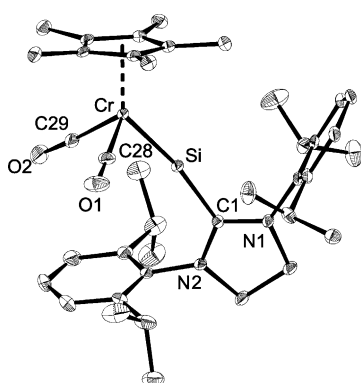
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 813) für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken weiterhin Dr. J. Tirré, M. Straßmann, C. Schmidt, K. Prochnick, H. Spitz und A. Martens für Beiträge zu den Experimenten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308433> zu finden.



**Schema 2.** Synthese der Komplexe **2**, **3** und **4**.  $\text{A}^- = [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(CF}_3)_2)_4]^- = [\text{B}(\text{Ar}^f)_4]^-$ .

Siliciumzentrum im Kation und dem schwach koordinierenden Anion.<sup>[20]</sup> Das Halbsandwich-Komplekxkation besitzt ein nahezu linear koordiniertes Siliciumzentrum ( $\text{Cr-Si-C}_{\text{Sldipp}} = 169.76(9)^\circ$ ) und die kürzeste bisher bekannte Cr-Si-Bindung ( $2.1220(9) \text{ \AA}$ , Abbildung 1).



**Abbildung 1.** DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur des Komplekxkations von **2** (ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cr-Si  $2.1220(9)$ , Cr-C28  $1.844(3)$ , Cr-C29  $1.860(3)$ , Si-C1  $1.906(3)$ , C1-N1  $1.317(4)$ , C1-N2  $1.323(4)$ ; Cr-Si-C1  $169.76(9)$ , Si-Cr-C28  $92.28(11)$ , Si-Cr-C29  $90.36(10)$ .

Beachtenswerterweise ist die  $\text{Cr}\equiv\text{Si}$ -Bindung in **2**  $5 \text{ pm}$  kürzer als die  $\text{Cr}=\text{Si}$ -Bindung in **1** ( $2.1716(7) \text{ \AA}$ ) und  $27 \text{ pm}$  kürzer als Cr-Si-Einfachbindungen (Durchschnittswert  $2.399 \text{ \AA}$ ).<sup>[18]</sup> Die  $\text{Cr}\equiv\text{Si}$ -Bindungslänge in **2** stimmt jedoch gut mit den theoretisch vorausgesagten Cr-Si-Bindungslängen der hypothetischen Silylidin-Komplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{Si-X}]$  ( $\text{X} = \text{H}$ ,  $2.080 \text{ \AA}$ ;  $\text{X} = \text{Me}$ ,  $2.128 \text{ \AA}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $2.100 \text{ \AA}$ ) überein.<sup>[18,21,22]</sup> Weitere Hinweise für das Vorliegen einer Cr-Si-Dreifachbindung lieferten die berechnete homolytische

$\text{Cr}\equiv\text{Si}$ -Bindungsspaltungsenergie (BCE) von  $504.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die deutlich höher ist als die der Cr-Si-Bindung in **3** (BCE =  $166.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) oder **4** (BCE =  $287.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Tabelle S8 in den Hintergrundinformationen), sowie die natürliche Resonanzanalyse (NRT) der Elektronendichte, die für **2** einen Anteil von  $65.8\%$  der Resonanzstrukturen mit Cr-Si-Dreifachbindung und eine NRT Cr-Si-Bindungsordnung von  $2.60$  ergab (Tabelle 1). Die Cr-Si-Dreifachbindung in **2** hat einen erheblichen kovalenten Charakter, wie der Vergleich des deutlich höheren kovalenten Anteils ( $1.56$ ) mit dem ionischen Anteil ( $1.04$ ) an der NRT Bindungsordnung und der hohe Wiberg-Bindungsindex (WBI) von  $1.41$  belegen. Einen weiteren Einblick in die elektronische Struktur des Komplekxkations **2** gewährte die natürliche Bindungsoberflächenanalyse (NBO) der Elektronendichte durch drei lokalisierte NBOs, die der  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungskomponenten der  $\text{Cr}\equiv\text{Si}$ -Dreifachbindung entsprechen. Die  $\sigma$ -Bindung ist zum Siliciumatom und die beiden  $\pi$ -Bindungen stark in Richtung des Chromatoms polarisiert, vergleichbar mit der Situation in  $\text{M}\equiv\text{C}$ -Bindungen von Fischer-Alkylidinkomplexen (Tabelle 1).

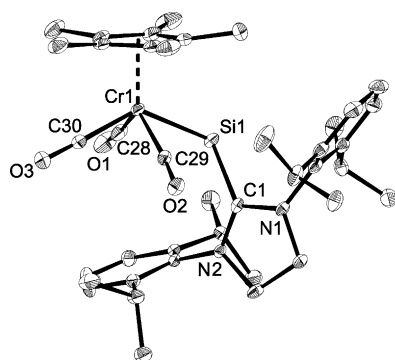
Die Zusammensetzung und Struktur von **2** wurde ferner durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie untermauert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen eine schnelle Rotation des Sldipp-Liganden um die  $\text{Si-C}_{\text{Sldipp}}$  Bindung, welche zu einer zeitlich gemittelten  $\text{C}_s$ -Symmetrie der Verbindung in Lösung führt. Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 127.8 \text{ ppm}$  (in  $[\text{D}_5]\text{Chlorbenzol}$ ), welches bei noch tieferem Feld als das Signal von **1** ( $\delta = 74.8 \text{ ppm}$  in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ) erscheint. Das IR-Spektrum von **2** in Fluorbenzol zeigt zwei starke Banden der  $\text{A}'$ -symmetrischen (in Phase) und  $\text{A}''$ -symmetrischen (in Gegenphase) CO Streckschwingung, welche im Vergleich zu **1** ( $1882$  und  $1802 \text{ cm}^{-1}$ ) zu merklich höheren Wellenzahlen ( $1966$  und  $1912 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben sind. Sie belegen, dass der Silylidin-Ligand  $\text{Si}(\text{Sldipp})^{2+}$  der deutlich stärkere  $\pi$ -Akzeptor verglichen mit dem Bromosilylidin-Liganden  $\text{SiBr}(\text{Sldipp})^+$  ist.

Der Komplex **2** ist sehr reaktiv gegenüber Nukleophilen. So wird beim Einwirken von CO auf eine Lösung von **2** in Fluorbenzol ein schneller Farbwechsel von dunkel rot zu dunkel grün beobachtet. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte die selektive Bildung eines Tricarbonylkomplexes, der in  $68\%$  Ausbeute als ein sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher dichroitischer Feststoff isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse, Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie als das Chromosilylen-Komplexsalz  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{Sldipp})][\text{B}(\text{Ar}^f)_4]$  (**3**) identifiziert wurde (Schema 2).<sup>[23]</sup> Der Komplex **3** ist das erste literaturbekannte Metallosilylen mit einem zweifach koordinierten Siliciumzentrum mit 6 Valenzelektronen (VE).<sup>[24]</sup> Das Komplekxkation mit vierbeiniger Klavierstuhl-Geometrie nimmt im Festkörper eine  $\text{C}_1$ -symmetrische gauche-Konformation an, welche durch den Diederwinkel C1-Si-Cr-C29 von  $19.1(1)^\circ$  angezeigt wird, und weist im Vergleich zu **2** deutlich verschiedene Bindungsparameter auf (Abbildung 2). So ist der Cr-Si-Abstand ( $2.393(2) \text{ \AA}$ )<sup>[25]</sup> vergleichbar mit Werten für Cr-Si-Einfachbindungen (Mittelwert:  $2.399 \text{ \AA}$ ),<sup>[18]</sup> aber um  $27 \text{ pm}$  länger als die Cr-Si-Dreifachbindung in **2**. Weiterhin hat das Siliciumatom eine V-förmige Koordination mit einem

**Tabelle 1:** Ausgewählte Ergebnisse der NBO- und NRT-Analysen der Verbindungen **2**, **3** und **4**.

	NPA-Partialladungen <sup>[a]</sup>	WBI <sup>[b]</sup>	NBO-Analyse <sup>[c]</sup>			NRT-Analyse <sup>[d]</sup>	
			Besetzung	Polarisierung	Hybridisierung	Resonanzgewicht	gesamt/kovalent/ionisch
<b>2</b>	Cr: −0.93 Si: +0.91 [SiDipp]: +0.36 [Cp*Cr(CO) <sub>2</sub> ]: −0.27 C: <sup>[e]</sup> +0.08	Cr≡Si: 1.41 Si-C <sub>NHC</sub> : 0.69	σ: 1.89 π <sub>ip</sub> : 1.69 π <sub>oop</sub> : 1.70 σ: 1.95	65.2 % (Si) 78.8 % (Cr) 67.6 % (Cr) 77.9 % (C)	Cr: sd <sup>2.1</sup> ; Si: sp <sup>0.5</sup> Cr: sd <sup>6.3</sup> ; Si: p Cr: d; Si: p Si: sp <sup>2.4</sup> ; C: sp <sup>1.7</sup>	Cr-Si: 5.3 % Cr≡Si: 28.8 % Cr≡Si: 65.8 %	2.60/1.56/1.04 1.01/0.44/0.57
<b>3</b>	Cr: −1.10 Si: +0.88 [SiDipp]: +0.26 [Cp*Cr(CO) <sub>3</sub> ]: −0.15 C: <sup>[e]</sup> +0.04	Cr-Si: 0.50 Si-C <sub>NHC</sub> : 0.60	σ: 1.68 LP <sub>Si</sub> : 1.88 σ: 1.94	88.7 % (Cr)  83.6 % (C)	Cr: d; Si: sp <sup>12.0</sup> Si: sp <sup>0.18</sup> Si: sp <sup>10.6</sup> ; C: sp <sup>1.6</sup>	Cr-Si: 29.2 %   	0.29/0.27/0.03  1.09/0.45/0.65
<b>4</b>	Cr: −1.13 Si: +1.77 O: −1.21 [SiDipp]: +0.40 [Cp*Cr(CO) <sub>3</sub> ]: +0.04 C: <sup>[e]</sup> +0.13	Cr-Si: 0.49 Si=O: 1.12 Si-C <sub>NHC</sub> : 0.56	σ <sub>Cr-Si</sub> : 1.74 σ <sub>Si=O</sub> : 1.97 π <sub>Si=O</sub> : 1.98 σ: 1.93	70.7 % (Cr) 85.3 % (O) 84.7 % (O) 79.7 % (C)	Cr: d; Si: sp Si: sp <sup>2.8</sup> ; O: sp <sup>1.3</sup> Si: p; O: p Si: sp <sup>3.2</sup> ; C: sp <sup>1.8</sup>	Cr-Si: 76.5 % Cr≡Si: 11.8 % Si=O: 85.9 % Si-O: 14.1 %	1.00/0.71/0.29 1.86/0.56/1.30 1.00/0.40/0.60

[a] Durch natürliche Populationsanalyse (NPA) ermittelte Partialladung. [b] Wiberg-Bindungsindex (WBI). [c] Besetzung der jeweiligen σ- und π-bindenden NBO (ip (in der Ebene) und oop (orthogonal zur Ebene) kennzeichnen die Orientierung der entsprechenden Cr-Si-π-Bindung in **2** relativ zur Ebene des Zentralrings des SiDipp-Liganden); Polarisierung des NBO in Richtung des in Klammern angegebenen Atoms; Hybridisierung des NBO. [d] Resonanzgewicht: Resonanzgewicht aller Formeln mit der jeweils angegebenen Bindung; gesamte, kovalente und ionische Bindungsordnung. [e] Carben-Kohlenstoffatom des SiDipp-Liganden.



**Abbildung 2.** DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexions von **3** (ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cr1-Si1 2.3951(9), Si1-C1 1.966(3), Cr1-C28 1.859(3), Cr1-C29 1.863(3), Cr1-C30 1.858(3), C1-N1 1.325(4), C1-N2 1.340(3); Cr1-Si1-C1 116.33(8), Si1-Cr1-C28 71.95(10), Si1-Cr1-C29 74.55(9), Si1-Cr1-C30 131.45(10).

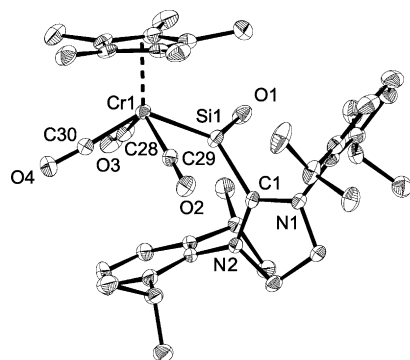
Bindungswinkel am Siliciumzentrum von 116.2(1)° (Abbildung 2). Dieser stimmt mit den Bindungswinkeln anderer Metalloylene überein,<sup>[26]</sup> und legt die Anwesenheit eines nichtbindenden Elektronenpaares am Siliciumatom nahe.

Dies wurde durch eine NBO-Analyse der Elektronendichte der mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) optimierten Struktur des Kations von **3** gestützt, welche ein lokalisiertes NBO mit hohem s-Charakter für das nichtbindende Elektronenpaar am Siliciumzentrum ergab (Tabelle 1). Ferner zeigte die NBO-Analyse, dass das Siliciumatom nahezu reine p-Orbitale zur Knüpfung der σ-Bindungen zu seinen Substituenten einsetzt. Dies spiegelt die Widerwilligkeit von Si<sup>II</sup>-Zentren zur s/p-Hybridisierung in Silylenen

wider. Die Cr-Si-Einfachbindung in **3** ist ausgeprägt in Richtung des Cr-Atoms polarisiert (88.7%) und ist relativ schwach, wie die aus der NRT-Analyse resultierende geringe Bindungsordnung (0.29), der kleine Wiberg-Bindungsindex (0.50) und die niedrigen BCE-Energie (166.2 kJ mol<sup>−1</sup>) belegen, die ungefähr ein Drittel der BCE-Energie der Cr-Si-Dreifachbindung in **2** beträgt. Weitere Informationen über die geometrische und elektronische Struktur von **3** wurden durch IR- und Multikern-NMR-Spektroskopie erhalten. Sie zeigen eine, durch die schnelle Rotation der SiDipp Gruppe um die Si-C<sub>SiDipp</sub>-Bindung, zeitlich gemittelte C<sub>s</sub>-symmetrische Struktur in Lösung an. Wie bei anderen Tricarbonyl-Halbsandwichkomplexen, zeigt auch das IR-Spektrum von **3** in Fluorbenzol drei intensive Absorptionsbanden bei 1999, 1938 und 1897 cm<sup>−1</sup>, welche durch Vergleich mit dem berechneten IR-Spektrum den A' (alle CO in Phase), A' (CO<sub>cis</sub> in Phase; CO<sub>trans</sub> in Gegenphase) und A'' (CO<sub>cis</sub> in Gegenphase) symmetrischen CO Streckschwingungen zugeordnet werden konnten (Abbildung S32 in den Hintergrundinformationen). Diese Banden erscheinen sogar bei niedrigeren Wellenzahlen als die von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>H] (ν(CO) in *n*-Hexan:  $\tilde{\nu}$  = 2001, 1928 und 1921 cm<sup>−1</sup>) und lassen in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen auf die Abwesenheit einer Cr→Si-π-Rückbindung im Metallsilylen **3** schließen. Die Verbindung **3** zeigt eine außergewöhnlich hohe isotrope chemische Verschiebung im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von δ = 828.6 ppm. Tatsächlich ist das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal von **3** um 261 ppm stärker ins Tieffeld verschoben als das bisher entschirmteste <sup>29</sup>Si-NMR-Signal eines Silylens (δ = 567.4 ppm).<sup>[27]</sup> Das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal von **3** erscheint auch bei deutlich tieferem Feld als das Signal des Ferriosilylens [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeSi(η<sup>3</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] (δ = 316.7 ppm), das ein 8-VE-konfiguriertes Siliciumatom ent-

hält.<sup>[24]</sup> Dies unterstreicht den Elektronenmangel des Siliciumzentrums in **3**. DFT-Berechnungen der Eigenwerte des <sup>29</sup>Si-NMR-Abschirmungstensors zeigten eine große Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) von  $\delta = 2472$  ppm ( $\delta_{11} = 2712$  ppm;  $\delta_{22} = 301$  ppm;  $\delta_{33} = 178$  ppm;  $\text{CSA} = \delta_{11} - (\delta_{22} + \delta_{33})/2$ ), womit die außergewöhnlich hohe isotrope <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung von **3** ( $\delta_{\text{iso(cal.)}} = \delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}/3 = 1064$  ppm) erklärt werden kann (Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen). Der große positive Wert für  $\delta_{11}$  kann mit der geringen Energie erklärt werden die zur Anregung eines Elektrons aus dem Orbital, in welchem das nichtbindende Elektronenpaar (LP) am Siliciumzentrum untergebracht ist (HOMO), in das leere 3p-Orbital des Si-Zentrums (LUMO), benötigt wird.<sup>[28]</sup> Einen experimentellen Beweis für diese geringe Anregungsenergie lieferte das UV/Vis-Spektrum von **3**, welches eine stark rotverschobene Bande bei  $\lambda = 724$  nm ( $\epsilon = 391$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) aufweist, die nach einer zeitabhängigen DFT-Berechnung dem Übergang LP(Si) → 3p(Si) entspricht.

Der geringe HOMO-LUMO-Abstand im Metallsilylen **3** lässt auf eine hohe Reaktivität dieser Verbindung schließen. In der Tat spaltet der Komplex **3** schnell die  $\sigma$ -Bindungen von H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und HCl unter selektiver Bildung der entsprechenden Silylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{H})\text{X}(\text{SiDipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$  (X = H, NH<sub>2</sub>, OH, Cl). Einwirkung einer N<sub>2</sub>O Atmosphäre auf eine Lösung von **3** in Fluorbenzol führte unter schnellem Farbwechsel von Grün zu Gelb zur Bildung des Metallsilanons **4** (Schema 2).<sup>[29]</sup> Der Komplex **4** wurde als hellgelber, thermisch stabiler (Smp.: 154° (Zers.)) kristalliner Feststoff in 40 % Ausbeute erhalten. Die durch Röntgenstrahlenbeugung an Einkristallen ermittelte Struktur von **4** belegte zweifelsfrei das Vorliegen eines trigonal planar koordinierten Siliciumzentrums (Winkelsumme um Si: 359.9°) und einer Si=O-Bindung (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexations von **4** (ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cr1–Si1 2.314(1), Si1–C1 1.947(4), Si1–O1 1.523(3), Cr1–C28 1.863(3), Cr1–C29 1.865(4), Cr1–C30 1.861(4), C1–N1 1.332(4), C1–N2 1.333(4), Cr1–Si1–C1 125.1(1), Cr1–Si1–O1 129.0(1), C1–Si1–O1, 105.8(2), Si1–Cr1–C28 71.0(1), Si1–Cr1–C29 77.0(1), Si1–Cr1–C30 132.4(1).

Die Si=O-Bindung (1.526(3) Å) ist länger als die Si=O-Bindung von H<sub>2</sub>Si=O (1.515(2) Å; mithilfe von Rotationsspektroskopie bestimmt),<sup>[12]</sup> aber merklich kürzer als die der basenstabilisierten Silanone (1.531–1.579 Å) (Schema 1, **B**)<sup>[15]</sup>

und deutlich kürzer als die Si-O-Einfachbindungen in **5** (1.631(2) und 1.640(2) Å). Die Cr-Si-Bindung in **4** (2.317(3) Å) ist geringfügig kürzer als eine typische Cr-Si-Einfachbindung (2.399 Å). Diese Bindungsverkürzung kann nach der NBO Analyse durch den gestiegenen s-Charakter des für die Knüpfung der Cr-Si-Bindung genutzten Silicium-Hybridorbitals und nach einer NRT Analyse durch den geringfügigen Anteil (11.8 %) von Resonanzstrukturen mit einer Cr=Si-Bindung, erklärt werden (Tabelle 1).

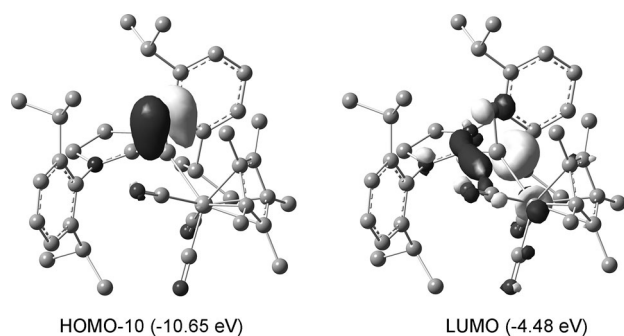
Weiterhin sind die  $\sigma$  und  $\pi$  NBO Orbitale der Si=O-Bindung in Richtung des Sauerstoffatoms (85 % der NBO Dichte befinden sich am O Atom) polarisiert, was den bereits früher für Silanone angenommenen<sup>[7]</sup> großen Beitrag der ionischen Resonanzstruktur (Si<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>) bestätigt (Schema 1, **A**). Weitere Hinweise für die hohe Polarität der Si=O-Bindung liefern die stark entgegengesetzten NPA Ladungen am Silicium (+1.77e) und Sauerstoff (−1.21 e) sowie der verglichen mit dem kovalenten Anteil (0.56) hohe ionische Anteil (1.30) an der NRT-Gesamtbindungsordnung (1.86).

Augenscheinlich kann das Komplexkation in **4** auch als NHC-Donoraddukt des Siliciummonoxidkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{CrSiO}]^+$  angesehen werden, in welchem gemäß quantenmechanischer Berechnungen ein linear koordiniertes Siliciumatom mit kurzer Cr-Si- (2.248 Å) und Si-O-Bindung (1.512 Å) vorliegt. Diese Betrachtung würde die Anwesenheit einer C→Si-Donor-Akzeptor-Bindung in **4** implizieren. Allerdings sind die berechneten homolytischen (408.9 kJ mol<sup>-1</sup>) und heterolytischen (392.8 kJ mol<sup>-1</sup>) Bindungsspaltungsenergien der Si-C<sub>SiDipp</sub>-Bindung nahezu identisch und unterstützen nicht diese Betrachtungsweise. Sie lassen eher auf eine typische kovalente Si-C<sub>SiDipp</sub>-Bindung in **4** schließen. Dies wird ferner durch die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierte Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) von 269 kJ mol<sup>-1</sup> belegt, welche deutlich größer als die BDEs der dativen Si-C-Bindungen in SiX<sub>2</sub>(NHC) ist (X = Cl, Br, I: 121–124 kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>[30]</sup>

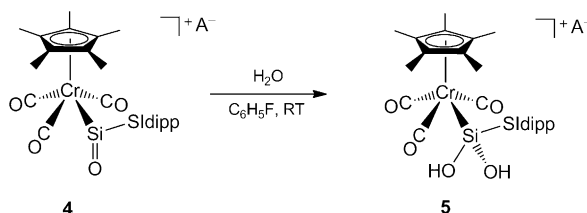
Die Verbindung **4** zeichnet sich durch eine charakteristische  $\nu(\text{Si=O})$ -Absorptionsbande bei 1157 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum aus,<sup>[31]</sup> die verglichen mit Me<sub>2</sub>Si=O (1201 cm<sup>-1</sup> in einer Argonmatrix)<sup>[8a]</sup> zu leicht geringeren Wellenzahlen verschoben ist. Weiterhin zeigt **4** eine markante <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung in Lösung von  $\delta = 169.6$  ppm. Aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl und der unterschiedlichen elektronischen Umgebung des Siliciumatoms wird das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal von **4** bei deutlich tieferem Feld beobachtet als das der basenstabilisierten Silanone (Schema 1, **B**) ( $\delta = -61$  bis  $-86$  ppm).<sup>[15]</sup>

Die Analyse der Grenzorbitale des Silanons **4** weist das Si=O- $\pi^*$ -Orbital als das LUMO mit einem großen Beitrag des Siliciumatoms aus, wodurch die hohe Polarität der Si=O-Bindung verdeutlicht wird (Abbildung 4). Daher ist es nicht verwunderlich, dass der Komplex **4** augenblicklich mit Wasser unter Bildung des Dihydroxysilylkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{OH})_2(\text{SiDipp})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$  (**5**) (Schema 3) reagiert. Die Bildung von **5** erfolgt sogar rasch in der Argonatmosphäre einer Glovebox mit einem Wassergehalt von 1 ppm und wird von einer deutlichen Hochfeldverschiebung des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals zu  $\delta = 169.6$  ppm, dem Auftreten zweier charakteristischer  $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingungsbanden





**Abbildung 4.** Kohn-Sham-Orbitale der Si=O- $\pi$ -Bindung in **4** ( $\pi$ -Orbital (links),  $\pi^*$ -Orbital (rechts), Isooberflächenwert 0.065 e Bohr<sup>-3</sup>).



**Schema 3.** Reaktion des Silanons mit Wasser.  $A^- = [B\{C_6H_3-3,5-(CF_3)_2\}_4]^-$ .

im Festkörper-IR-Spektrum bei 3684 und 3599 cm<sup>-1</sup> sowie einer Verlagerung der  $\nu(CO)$ -Absorptionsbanden zu geringeren Wellenzahlen (2001, 1939 und 1902 cm<sup>-1</sup>) begleitet. Die Molekülstruktur von **5** weist ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Siliciumzentrum, eine Cr-Si-Einfachbindung (2.4128(7) Å) und zwei Si-O-Bindungen (1.631(2) und 1.640(2) Å) auf, die deutlich länger sind als die von **4**. Die Si-O-Abstände in **5** stimmen mit denen typischer Si-O-Einfachbindungen gut überein (Abbildung S24 in den Hintergrundinformationen).

In Anbetracht der vielen fehlgeschlagenen Versuche zur Isolierung von Silanonen, die seit mehr als 100 Jahren unternommen wurden, kann die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Silanons **4** als Meilenstein in der Organosiliciumchemie betrachtet werden. Dies unterstreicht das Potential unseres Ansatzes, Übergangsmetallfragmente zur Stabilisierung von ungesättigten siliciumbasierten funktionellen Gruppen einzusetzen. Die durch die große Polarität der Si=O-Bindung verursachte hohe Reaktivität des Silanons eröffnet viele Perspektiven, die derzeit Gegenstand weiterer Studien sind.

Eingegangen am 27. September 2013

Online veröffentlicht am 29. November 2013

**Stichwörter:** Silanone · Silicium · Silylene · Silylidine

- [1] „Historical Overview and Comparison of Silicon with Carbon“: J. Y. Corey in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Teil 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 1, S. 1–56.
- [2] a) L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 529; b) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419; c) „Multiple Bonds to Silicon“: G. Raabe, J. Michl, *The Chemistry of Organic*

*Silicon Compounds*, Teil 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 17, S. 1015–1142; d) A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 71; e) I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 159; f) M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 193; g) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 231; h) „Silicon-Carbon and Silicon-Nitrogen Multiply Bonded Compounds“: T. Müller, W. Ziche, N. Auner, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Band 2, Teil 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 16, S. 857–1062; i) R. West, *Polyhedron* **2002**, 21, 467; j) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877.

- [3] J. E. McMurray, *Organic Chemistry*, Band 8, Cengage Learning, Brooks/Cole, Belmont, **2012**, S. 712–777.
- [4] a) „Recent Advances in the Chemistry of Silicon-Heteroatom Multiple Bonds“: N. Tokitoh, R. Okazaki, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Band 2, Teil 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 17, S. 1063–1103; b) R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 625; c) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 47, 121.
- [5] a) „Recent Advances in the Chemistry of Siloxane Polymers and Copolymers“: R. Drake, I. MacKinnon, R. Taylor, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Band 2, Teil 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 38, S. 2217–2244.
- [6] a) T. Kudo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2589; b) J. Kapp, M. Remko, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4241; c) M. Kimura, S. Nagase, *Chem. Lett.* **2001**, 1098.
- [7] a) M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5217; b) P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2105; c) „Theoretical Aspects of Organosilicon Compounds“: Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Teil 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 2, S. 57–225; d) J. Kapp, M. Remko, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5745; e) V. G. Avakyan, V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, S. L. Guselnikov, L. E. Gusel'nikov, *Organometallics* **2006**, 25, 6007.
- [8] a) C. A. Arrington, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6176; b) R. Withnall, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8118; c) R. Withnall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 594; d) V. N. Khabashesku, Z. A. Kerzina, E. G. Baskir, A. K. Maltsev, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 277; e) V. N. Khabashesku, Z. A. Kerzina, K. N. Kudin, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 45; f) G. Maier, A. Meudt, J. Jung, H. Pacl, „Matrix Isolation Studies of Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Band 2, Teil 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 19, S. 1143–1185.
- [9] Zu Matrixisoliationsstudien der „anorganischen Silanone“  $X_2Si=O$  ( $X=F, Cl$ ), der Silaameisensäure  $H(OH)Si=O$ , der Kieselsäure  $(HO)_2Si=O$  sowie des Silacarboxylesters  $Me(MeO)Si=O$  siehe jeweils: a) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1980**, 65, 115; b) H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 460, 37; c) R. Withnall, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2567; d) A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 898.
- [10] R. J. Glinski, J. L. Gole, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5891.
- [11] R. Srinivas, D. K. Böhme, D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9836.
- [12] M. Bogey, B. Delcroix, A. Walters, J.-C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, 175, 421.
- [13] a) R. Becerra, H. M. Frey, B. P. Mason, R. Walsh, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 185, 415; b) S. S. Kostina, W. J. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4377.
- [14] F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *J. Chem. Soc.* **1901**, 449.

- [15] a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562; b) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6912; c) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 577; d) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17552; e) T. Muraoka, K. Abe, Y. Haga, T. Nakamura, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15365; f) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302; g) R. Rodriguez, T. Troadec, D. Gau, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4426; h) R. Rodriguez, D. Gau, T. Troadec, N. Saffon-Merceron, V. Brandchadell, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8980.
- [16] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 361.
- [17] a) A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1122.
- [18] a) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13574; b) O. Chernov, Dissertation, *Novel Molecular Si<sup>III</sup> Precursors for Synthesis of the First Compounds with Metal-Silicon Triple Bonds*, Universität Bonn, **2012**.
- [19] Die Synthesevorschriften, spektroskopische und kristallographische Daten, IR- und NMR-Spektren sowie die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen von **2**, **3**, **4** und **5** sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [20] Es wurden keine Kontakte zum Siliciumatom kürzer als die Van-der-Waals-Kontakte in den Festkörperstrukturen von **2**, **3** und **4** gefunden.
- [21] N. Takagi, K. Vamazaki, S. Nagase, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 823.
- [22] K. H. Pandey, A. Lledas, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2748.
- [23] Die Rückreaktion, d.h. die Decarbonylierung von Metallo-germylenen zu Germylidin-Komplexen ist bekannt: L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 650.
- [24] Das verwandte Ferriosilylen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeSi}(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  enthält ein Siliciumzentrum mit einer 8-VE-Konfiguration bedingt durch die  $\eta^3$ -Koordination des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden: P. Jutzi, K. Leszczynska, A. Mix, B. Neumann, B. Rummel, W. Schoeller, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2010**, *29*, 4759.
- [25] Für die Verbindungen **3** und **4** wurden zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit mit sehr ähnlichen Bindungsparametern gefunden. Die ungewichteten Mittelwerte  $x_u$  der jeweiligen Bindungsparameter der beiden Moleküle wurden in der Diskussion von **3** und **4** verwendet. Die Standardabweichungen  $\sigma$  von  $x_u$  (Werte in Klammern) wurden unter Verwendung der Gleichung  $\sigma^2 = \sum (x_i - x_u)^2 / (n^2 - n)$  berechnet, wobei  $x_i$  der individuelle Wert und  $n$  die Gesamtzahl an individuellen Werten ist.
- [26] K. K. Pandey, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 3395, zit. Lit.
- [27] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
- [28] T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 251.
- [29] Die Verbindung **4** kann als metallorganische Variante eines Silanons unter Anwendung der Isolobalanalogie zwischen dem  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment und einer Alkylgruppe angesehen werden. Daher wurde im Text für **4** auch der Begriff Silanon verwendet.
- [30] A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6974.
- [31] Die  $\nu(\text{Si}=\text{O})$ -Streckschwingung von **4** wurde durch Vergleich der Raman-Spektren von **3** und **4** zugeordnet. Ihre Frequenz stimmt gut mit dem berechneten Wert überein ( $\tilde{\nu}(\text{Si}=\text{O})_{\text{ber.}} = 1173 \text{ cm}^{-1}$ , Tabelle S6 in den Hintergrundinformationen).