

Das Clusteranion Si_9^{4-}

Hans Georg von Schnering,* Mehmet Somer, Martin Kaupp, Wilder Carrillo-Cabrera, Michael Baitinger, Andre Schmeding und Yuri Grin

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Clusteranionen E_9^{4-} mit 40 Valenzelektronen sind schon seit vielen Jahren von den E14-Elementen Ge, Sn und Pb bekannt. Diese Anionen weisen die Struktur eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas (SAPRS-9) auf, also das Gerüst eines $22e\text{-}nido\text{-E}_{10}\text{-Wade-Clusters}$, wie die Untersuchungen von Kummer et al.,^[1] Corbett et al.^[2] sowie Fässler et al.^[3] ergeben haben. Bis vor kurzem schien es sicher, daß diese Clusteranionen erst bei der Reaktion intermetallischer Phasen in geeigneten Lösungsmitteln gebildet werden.^[4] Es gelang dann aber der Nachweis der isolierten Anionen in diesen binären Phasen der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs.^[5,6] Bei unseren Untersuchungen waren neben der Röntgenstrukturanalyse der erfolgreiche stufenweise thermische Abbau der Alkalimetalltetrahydride ME (M_4E_4), die quantitative Analyse der Schwingungsspektren und deren quantenchemische Berechnung ganz entscheidende Hilfen.^[5] Es konnten die binären Verbindungen $\text{M}_{12}\text{E}_{17} = \text{M}_{12}[(\text{E}_4)_2\text{E}_9] = \text{ME}_{1.42}$ und $\text{M}_4\text{E}_9 = \text{ME}_{2.25}$ mit den Clusteranionen E_4^{4-} und E_9^{4-} identifiziert werden und auch die Clathrate vom Typ $\text{M}_6\text{E}_{25} = \text{ME}_{4.17}$,^[7] $\text{M}_8\text{E}_{44\Box_2} = \text{ME}_{5.50}$ und M_xE_{136} ($5 \leq x \leq 12$) $\approx \text{ME}_{11.27}$. Damit war auch ein Weg zu dem noch unbekannten Si_9^{4-} aufgezeigt, für dessen Existenz jeder Hinweis fehlte.

Der thermische Abbau der Alkalimetallmonosilicide MSi (M_4Si_4) durch Schäfer und Klemm^[8] führte so wie bei den Germaniden vor 40 Jahren in steilen thermogravimetrisch (TG) beobachteten Stufen lediglich zu den Clathraten $\text{M}_8\text{Si}_{44\Box_2}$. Wir haben diese Reaktionen jetzt mit der Knudsen-Zelle im dynamischen Vakuum nochmals studiert^[9] und folgendes festgestellt:

1. Beim thermischen Abbau von NaSi tritt eine deutliche Stufe bei $\text{NaSi}_{2.3}$ auf ($\text{Na}_4\text{Si}_9?$), der aber sehr schnell die Stufen der Clathrate $\text{Na}_6\text{Si}_{25}$ und $\text{Na}_8\text{Si}_{44\Box_2}$ und dann die von $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ folgen.
2. Der thermische Abbau von KSi und RbSi verläuft nach DTG-Untersuchungen über zwei Stufen, die nahe den Zusammensetzungen KSi_2 bzw. RbSi_2 liegen. Eindeutig identifizierbar sind jedoch nur die sich daraus bildenden Clathrate M_6Si_{25} , $\text{M}_8\text{Si}_{44\Box_2}$ und $\text{M}_x\text{Si}_{136}$.
3. Der thermische Abbau von CsSi (Cs_4Si_4) beginnt bei 500 K und verläuft über drei weitere deutliche Stufen bei 630, 690 und 850 K (Abb. 1). Es bilden und zersetzen sich also mehrere Phasen, und diese Vorgänge überlappen sich in größeren Temperaturintervallen. Nach der quantitativen Analyse der DTG-Kurven entspricht die mit A bezeichnete

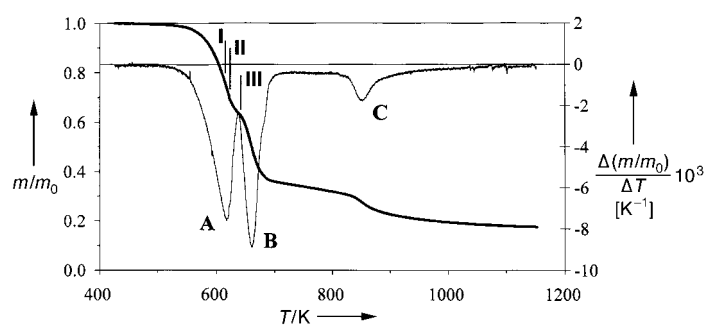


Abb. 1. Thermischer Abbau von Cs_4Si_4 in der Knudsen-Zelle unter dynamischem Vakuum (TG: fette Linie, DTG: dünne Linie, m_0 = Einwaage). Einzelheiten zur Analyse der Massenänderungen bei A–C sowie zu den Reaktionsprodukten **I–III** siehe Text.

Massenänderung (Abb. 1) der Bildung und Zersetzung der Clusterphase $\text{CsSi}_{1.3}$ sowie der Bildung der Clusterphase $\text{CsSi}_{2.2}$. Bevor diese vollständig gebildet ist, beginnt deren Zersetzung in die Clathratphasen $\text{CsSi}_{4.2}$ und $\text{CsSi}_{5.5}$ (Massenänderung B). Das leicht abfallende Plateau zwischen 690 und 800 K in der TG-Kurve ist ein Beleg dafür, daß die Umformung zu $\text{CsSi}_{5.5}$ eine längere Zeit benötigt. Die Massenänderung C entspricht der Bildung der Clathratphase $\text{Cs}_x\text{Si}_{136}$ ($x \approx 10\text{--}12$, $\text{CsSi}_{11\text{--}14}$), die dann kontinuierlich zu Silicium abgebaut wird (ca. 1050 K). Die hier identifizierten Phasen sind die direkten Analoga der Germanide und Stannide des Typs $\text{M}_{12}\text{E}_{17}$, M_4E_9 , M_6E_{25} , $\text{M}_8\text{E}_{44\Box_2}$ und M_xE_{136} .^[5]

Es wurde dann versucht, einzelne Stufen beim Abbau zu isolieren. Alle Versuche, diese röntgenographisch zu charakterisieren, blieben erfolglos. Mit dem Verschwinden der Reflexe der M_4Si_4 -Phasen entstehen röntgenamorphe Produkte, die nach wochenlangem Tempern zwar scharfe, aber sehr linienreiche und intensitätsschwache Diagramme liefern. Wir haben uns deshalb der Raman-Spektren bedient, um zunächst die Phasen nahe CsSi_2 zu charakterisieren.^[10] Hierzu wurden drei Proben aus dem Bereich A (Abb. 1) verwendet, die jeweils durch Abbruch der Abbaureaktion erhalten wurden.

Die Schwingungen der Tetrahydrid-Anionen E_4^{4-} ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) wurden von Kliche et al.^[11] ausführlich beschrieben. Drei intensive Banden oder Bandengruppen charakterisieren diese Anionen, die bei der Siliciumverbindung die Wellenzahlen 290, 355 und 480 cm^{-1} aufweisen. Die Raman-Spektren der Alkalimetallverbindungen M_4E_9 und $\text{M}_{12}\text{E}_{17}$ ergaben,^[5] daß auch für die Clusteranionen E_9^{4-} einfache Schwingungsmuster charakteristisch sind und deren Frequenzen zur Identifizierung verwendet werden können. Wesentlich ist das nahezu konstante Verhältnis der Pulsationsfrequenzen, $\kappa = \tilde{\nu}(\text{E}_9) : \tilde{\nu}(\text{E}_4) = 220 : 274 = 0.81$ (Ge) und $152 : 185 = 0.82$ (Sn). Mit $\tilde{\nu}(\text{Si}_4) = 475\text{ cm}^{-1}$ bei Cs_4Si_4 und $\kappa = 0.81$ ist also die Pulsationsfrequenz $\tilde{\nu}(\text{Si}_9)$ bei $385\text{--}390\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.

Das Raman-Spektrum des Produkts **I** bei $m/m_0 = 0.76$ enthält neben den typischen Banden des Si_4^{4-} -Ions bei 282, 355 und 475 cm^{-1} eine neue, sehr starke Bande bei 387 cm^{-1} (Abb. 2a), die bei $m/m_0 = 0.69$ (**II**) intensiver und mit einer Wellenzahl von 386 cm^{-1} die intensivste Bande im Raman-Spektrum von **III** bei $m/m_0 = 0.58$ ist. In gleichem Maß nimmt die Intensität der Si_4 -Banden ab, und im Spektrum von **III** sind sie nicht mehr vorhanden. Neben der Bande bei

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Priv.-Doz. Dr. M. Kaupp, Dr. W. Carrillo-Cabrera, Dipl.-Chem. M. Baitinger, Dipl.-Ing. A. Schmeding, Dr. Yu. Grin
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Fax: (+49) 711-689-1502

Prof. Dr. M. Somer
Koç Üniversitesi, Cayir Cad. 5, İstinye, 80860 İstanbul (Türkei)

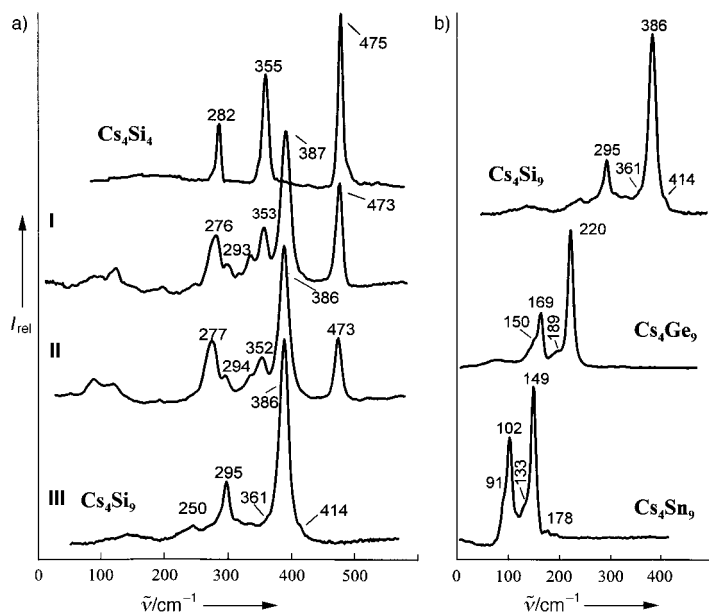


Abb. 2. a) Raman-Spektren von Cs₄Si₄ und den Reaktionsprodukten I–III. b) Vergleich des Raman-Spektrums des Abbauprodukts Cs₄Si₉ mit denen von Cs₄Ge₉ und Cs₄Sn₉.^[5]

386 cm⁻¹ sind in diesem Spektrum auch die schwächeren Banden bei 295 und 250 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. Bei den Homologen Ge und Sn existieren im Bereich von M:E ≈ 1:2 mehrere Verbindungen, von denen M₁₂E₁₇ (ME_{1.42}) und M₄E₉ (ME_{2.25}) sehr gut charakterisiert sind.^[5,6] Beide Phasen enthalten isolierte Clusteranionen E₉⁴⁻, in M₁₂E₁₇ gemeinsam mit den Anionen E₄⁴⁻ im Verhältnis E₉:E₄ = 1:2. Die Spektren der Abbauprodukte I–III von Cs₄Si₄ belegen ähnliche Verhältnisse im System Cs–Si, und das Spektrum von III charakterisiert eine Substanz, die ausschließlich die Anionen Si₉⁴⁻ enthält (Cs₄Si₉). Es könnte zwar bei der Zusammensetzung CsSi_{2.5} auch das Anion Si₅²⁻ entstanden sein. Für dieses wäre aber mit $\kappa = \tilde{\nu}(\text{E}_5) : \tilde{\nu}(\text{E}_4) = 0.98$ (E = Ge, Sn) die Pulsationsfrequenz $\tilde{\nu}(\text{Si}_5) = 465 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten, die eindeutig fehlt.

Die Struktur und das Raman-Spektrum des Anions Si₉⁴⁻ wurden wie bei den Homologen^[5] Ge₉⁴⁻ und Sn₉⁴⁻ quantenchemisch berechnet.^[12] Die Optimierung des freien Anions Si₉⁴⁻ ergab, daß analog zu Pb₉⁴⁻^[14] die Konfiguration mit der Symmetrie 4mm (C_{4v}) dem absoluten Energieminimum entspricht, jedoch ist der Unterschied zu anderen möglichen Konfigurationen nicht groß. So ist die Konfiguration mit der Symmetrie $\bar{6}m2$ (D_{3h}) nur um 2.5 kJ mol⁻¹ ungünstiger; sie ist ein entarteter Übergangszustand mit einer imaginären, E'-symmetrischen Schwingungsmode. In Abbildung 3a ist die optimierte Struktur mit der Symmetrie 4mm (C_{4v}) gezeigt. Für diese gab es keinen direkten experimentellen Vergleich (siehe unten). Man erhält aber einen indirekten Vergleich mit den bekannten Clustern Ge₉ und Sn₉ über die Quotienten topologisch gleicher Bindungslängen $d_i(\text{E}-\text{E})$. Diese Quotienten stimmen ausgezeichnet mit denen aus den E14-Diamantstrukturen überein ($d(\text{Si}-\text{Si}) : d(\text{Ge}-\text{Ge}) = 0.960$, $d(\text{Si}-\text{Si}) : d(\text{Sn}-\text{Sn}) = 0.837$).

Die berechneten Frequenzen und Intensitäten des Raman-Spektrums stimmen mit den experimentellen Daten gut

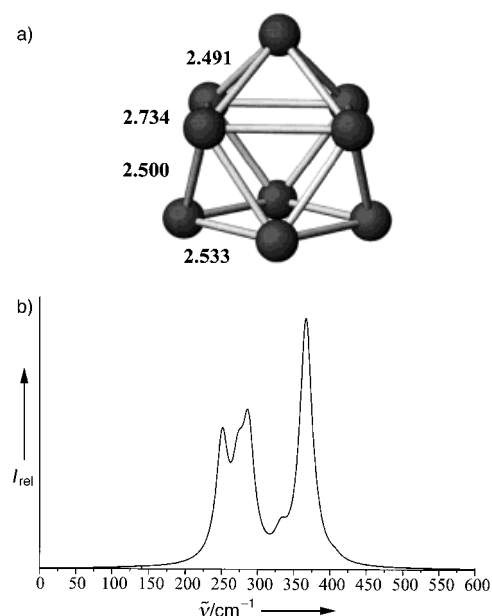


Abb. 3. a) Quantenchemisch optimierte Struktur des Anions Si₉⁴⁻ (Punktsymmetrie 4mm) mit Angabe von Bindungslängen [Å]. b) Berechnetes Raman-Spektrum von Si₉⁴⁻ (siehe auch Abb. 2b).

überein (Abb. 2b und 3b). Für die Pulsation ergibt sich $\tilde{\nu}(\text{Si}_9) = 367 \text{ cm}^{-1}$ (experimentell: 386 cm⁻¹). Variationen in den Intensitäten könnten mit systematischen Fehlern in der Berechnung am isolierten Anion zusammenhängen (hohe negative Ladung des verhältnismäßig kleinen Cluster-Anions; Abweichung von der Symmetrie 4mm (C_{4v}) durch den Einfluß der umgebenden Kationen und/oder der Packungseffekte im Kristall).

Die spektroskopischen und quantenchemischen Resultate lassen zusammen mit den thermogravimetrischen Messungen keinen Zweifel, daß beim kontrollierten thermischen Abbau von Caesiummonosilicid binäre Verbindungen mit dem Anion Si₉⁴⁻ gebildet werden.

Wir haben versucht, auch Silicide vom Typ M₁₂E₁₇ und M₄E₉ direkt aus den Elementen herzustellen so wie die Germanide und Stannide der Alkalimetalle^[5,6] (z. B. Cs:Si = 4:9; verschweißte Nb-Ampulle; Reaktion bei 1000 K (1 h); mehrtägiges Tempern bei 675 K). Röntgenpulverdiagramme der Produkte mit den Zusammensetzungen Cs₁₂Si₁₇ und Cs₄Si₉ weisen neben den Reflexen von Cs₄Si₄ und Si zahlreiche schwache und diffuse Reflexe auf, deren Indizierung bislang nicht gelang. Auch die Variation der Temperatur (575–875 K) und der Temperaturzeit ergab keine entscheidende Verbesserung. Jedoch ist das Reflexmuster stets reproduzierbar. Die Raman-Spektren sind denen der Abbauprodukte sehr ähnlich. Die Bande bei 386 cm⁻¹ (Si₉⁴⁻) ist deutlich zu erkennen. Weiterhin liegen Banden bei 475, 353, 334 und 278 cm⁻¹ sowie bei 480 und 519 cm⁻¹ vor, die dem Anion Si₄⁴⁻ bzw. elementarem Silicium zuzuordnen sind. Auch wenn auf diesem Wege bisher keine Produkte erhalten wurden, die ausschließlich das Spektrum des Anions Si₉⁴⁻ aufweisen, bilden sich offensichtlich auch bei der Synthese aus den Elementen Cs und Si Verbindungen mit diesem Anion.

Inzwischen wurden unsere Ergebnisse durch die Untersuchung von Quéneau et al.^[16] bestätigt: Diese konnten die

Verbindung $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ isolieren und deren Struktur röntgenographisch aufklären. In voller Übereinstimmung mit unserer Voraussage^[5] enthält die Struktur die Cluster Si_4^{4-} und Si_9^{4-} . Die aus der Strukturanalyse erhaltenen Bindungslängen ($d(\text{Si-Si}) = 2.40, 2.64, 2.37, 2.38 \text{ \AA}$) stimmen mit den Werten unserer Arbeit (Abb. 3a) im wesentlichen überein. Sie sind generell etwas kleiner, was mit der Qualität der experimentellen Daten ($R_F = 0.176; I > 2\sigma(I)$) zusammenhängen könnte. Jedenfalls kann die Kombination von strukturechemischen Analysen, quantenchemischen Methoden und quantitativen Analysen von Schwingungsspektren die Existenz neuer Clusterverbindungen beweisen^[5] und diese nicht nur vermuten lassen.^[17]

Eingegangen am 6. April 1998 [Z11687]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Cluster • Raman-Spektroskopie • Silicium • Thermogravimetrie

- [1] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 895; L. Diehl, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1971**; L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 522.
- [2] J. D. Corbett, P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [3] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380; T. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 622, 837.
- [4] J. D. Corbett, S. C. Crichtlow, R. C. Burns, *ACS Symp. Ser.* **1984**, 232, 95; A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 956.
- [5] H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Yu. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1037.
- [6] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1754.
- [7] R. Kröner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1988**, 182, 164; H. G. von Schnering, R. Kröner, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, 213, 665.
- [8] R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 214.
- [9] Die thermogravimetrischen (TG) und differentialthermogravimetrischen (DTG) Messungen wurden mit einer Netzsch-STA-429-Apparatur mit simultanem Massenspektrometer durchgeführt (Knudsen-Zelle; Aufheizgeschwindigkeit 1 K min^{-1} ; Druck 10^{-6} Pa).
- [10] Spektroskopische Untersuchungen wurden auch an den Systemen mit Na, K und Rb durchgeführt. Nur im System Rb-Si ließen sich die charakteristischen Banden des Anions Si_4^{4-} nachweisen.
- [11] G. Kliche, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 131.
- [12] Die Struktur von Si_9^{4-} wurde auf dem HF/6-31G(D)-Niveau mit dem Gaussian-94-Programm^[13] unter der Symmetrie $4mm$ (C_{4v}) optimiert, und die harmonischen Schwingungsfrequenzen sowie die Raman-Intensitäten wurden analytisch berechnet. Es ist zwar nicht zu erwarten, daß Si_9^{4-} als freies Anion in der Gasphase gegenüber einem Elektronenverlust stabil ist. Dennoch sollten mit dem verwendeten, mittelgroßen 6-31G(D)-Basissatz erfahrungsgemäß hinreichend genaue Strukturen und schwingungsspektroskopische Daten erhältlich sein, da ein beschränkter Basissatz die Entfernung von Elektronen erschwert und somit näherungsweise ein begrenztes positives Potential in der kondensierten Phase simuliert (P. Pyykkö, Y. Zhao, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7753). Die Hartree-Fock-Methode wurde aus zwei Gründen den in letzter Zeit populär gewordenen Dichtefunktionalmethoden vorgezogen: a) Die üblichen Dichtefunktionale liefern nach unserer Erfahrung für schwerere p-Block-Elemente zu lange Bindungen und zu niedrige Streckschwingungsfrequenzen. Dies gilt für die schwereren E_8^{4-} -Ionen, aber auch für Neutramoleküle (M. Kaupp, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 535). b) Die Berechnung von Raman-Intensitäten mit Dichtefunktionalmethoden ist im Gaussian-94-Programm aus technischen Gründen derzeit nicht möglich.
- [13] Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith,

G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

- [14] Die Strukturen von Pb_9^{4-} und Pb_3^{3-} wurden mit der Dichtefunktionalmethode optimiert. Die energetisch günstigste Konfiguration hat für Pb_9^{4-} die Symmetrie $4mm$ (C_{4v}) und für Pb_3^{3-} die Symmetrie $2mm$ (C_{2v}).^[15]
- [15] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5798.
- [16] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3263.
- [17] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1358.

Diastereoseitenselektive Epoxidierungen: Abhängigkeit von der Elektrophilie des Reagens**

Charles Fehr*

Stereoselektive Epoxidierungen haben große Beachtung gefunden, wie man an der großen Zahl von Übersichtsartikeln zu diesem Thema abschätzen kann.^[1] Die überwiegende Mehrzahl von diastereokontrollierten Epoxidierungen basiert auf dirigierenden Gruppen, die die Annäherung des Reagens auf der Seite begünstigt, auf der sich eine funktionelle Gruppe befindet.^[2] Wenn kein steuerndes Element vorhanden ist, findet die Reaktion gewöhnlich auf der sterisch weniger gehinderten Seite statt, und im Falle von flexiblen Substraten sind Konformationsanalysen unentbehrlich, um die π -faciale Selektivität vorauszusagen.^[3] Mechanistische Untersuchungen an Systemen, die keine sterisch diskriminierende Gruppe aufweisen, ergaben, daß hyperkonjugative Effekte^[4] sowie elektrostatische (polare) Wechselwirkungen zwischen Reagens und Substrat eine Rolle spielen.^[5]

Im Unterschied zu den meisten relevanten Arbeiten, in denen die Substratreaktivitäten unter gegebenen Bedingungen verglichen werden, untersuchten wir die Abhängigkeit der π -facialen Selektivität von der Elektrophilie des Reagens (der Persäure) bei der Reaktion mit α -Damascon **1** sowie den sechs strukturell verwandten Cyclogeranylverbindungen **2–7**. Beachtlicherweise fanden wir in allen untersuchten Fällen die gleiche Tendenz: je stärker die Persäure, desto höher die *syn*-Selektivität. Diese Resultate schreiben wir ausgeprägten

[*] Dr. C. Fehr
Firmenich SA, Corporate R&D Division
Postfach 239, CH-1211 Genf 8 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-780-3334
E-mail: charles.fehr@firmenich.com

[**] Ich danke O. Etter und S. Chappuis für die sorgfältige Durchführung der Experimente, W. Thommen für die NOE-Experimente und Dr. J.-Y. de Saint Laumer für die PM3-Rechnungen.