

Ein stabiles Silanon mit einem dreifach koordinierten Siliciumatom: Hundert Jahre Warten hat ein Ende**

Sakya S. Sen*

Germanone · Kationen · Ketone · Silanone · Übergangsmetalle

Silanone ($R_2Si=O$) sind die Siliciumanaloga der Ketone und eine der gefragtesten Stoffklassen der Hauptgruppenchemie. Erste Syntheseversuche gab es vor über 100 Jahren durch Kipping und Lloyd, allerdings zeigten physikalische und chemische Untersuchungen, dass es sich bei den erhaltenen Verbindungen nicht um Silanone, sondern um einfach gebundene Siloxane (R_2SiO), handelte.^[1] Anders als Ketone sind Silanone extrem reaktiv, was auf mehreren Faktoren beruht, nämlich 1) der ungünstigen Überlappung der $p_{\pi}(Si)$ - und $p_{\pi}(O)$ -Orbitale, die zu einer nur kleinen Energielücke zwischen HOMO und LUMO der π -Bindung und dadurch zu einer nur schwachen π -Bindung führt, sowie 2) einer stark polarisierten $Si^{δ+}-O^{δ-}$ -Bindung. Infolgedessen zeigt die $Si=O$ -Bindung selbst unter milden Bedingungen eine ausgeprägte Tendenz zur Oligomerisierung. Die Existenz von $Si=O$ -Bindungen konnte bis vor kurzem nur in der Gasphase oder in Argonmatrix bei 77 K sowie durch kinetische Studien und Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Die Isolierung und Charakterisierung einer Verbindung mit $Si=O$ -Bindung („Kippings Traum“)^[2] blieb dagegen ein unerreichtes Ziel der Organosiliciumchemie.

Ein entscheidender Durchbruch auf dem Gebiet der schweren Ketonanaloga gelang Tamao et al., die kürzlich das erste echte Germanon (**A**; Schema 1) herstellten, wobei sie mit 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-s-hydridacen-4-yl (Eind) einen sterisch anspruchsvollen Liganden verwendeten.^[3] Die $Ge=O$ -Bindung wurde durch die Oxidation des entsprechenden Germylens (R_2Ge) mit Trimethylamin-N-oxid erzeugt. Entsprechende Oxidationsreaktionen stabiler Silylene führten jedoch nicht zu Silanonen, sondern zu viergliedrigen Cyclo-disiloxanen, die durch Dimerisierung der $Si=O$ -Bindung entstehen. Um dieser Dimerisierung vorzubeugen, entwickelten Driess et al. ein Donor-Akzeptor-Konzept und isolierten einige Verbindungen mit $Si=O$ -Bindungen wie **B** und **C**,^[4a] bei denen ein zusätzlicher Donorligand, wie z. B. ein N-heterocyclisches Carben (NHC) oder 4-(Dimethylamino)-

pyridin (DMAP), an das Siliciumatom koordiniert ist. Durch Anwendung dieses Donor-Akzeptor-Konzepts konnten u.a. in den Gruppen von Driess, Baceiredo und Roesky weitere Verbindungen isoliert werden, z. B. der basenstabilisierte Silaharnstoff **D**,^[4c] der Silasäuresilylester **E**,^[4d] das Silaformylchlorid **F**,^[4e] das Silasäureanhydrid **G**,^[4f] und das Silacyclopropan-1-on **H**.^[4g] Anders als bei einem Keton ist das Siliciumatom in diesen Verbindungen jedoch vierfach koordiniert, womit eine $Si=O$ -Bindung mit einem dreifach koordinierten Silicium weiterhin unbeobachtet blieb.

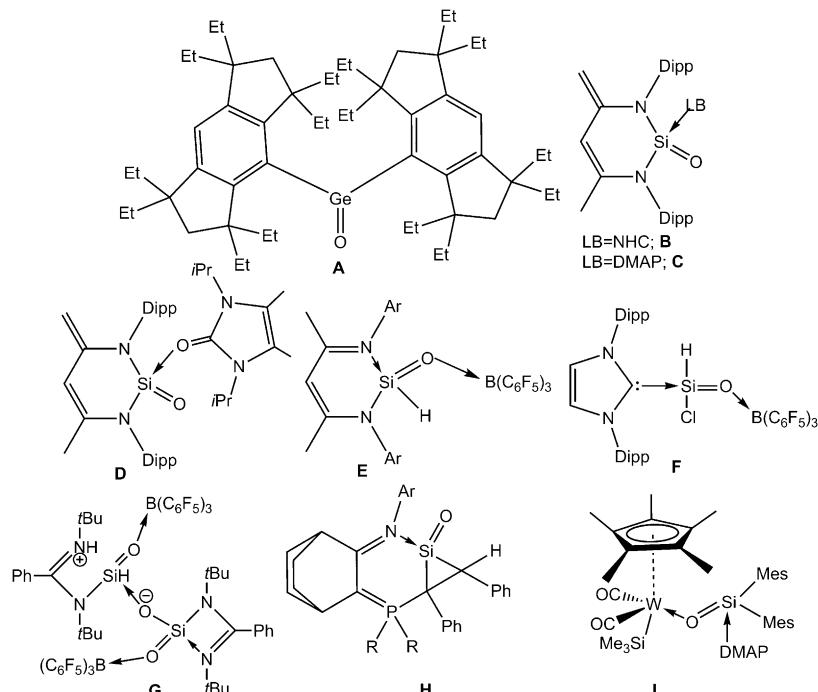
Eine andere weitverbreitete Strategie zur Stabilisierung reaktiver Spezies ist die Koordination an Übergangsmetalle. Auf diese Weise gelang es Filippou und Mitarbeitern, Silylidin- und Germylidinfunktionen ($Si \equiv Mo$ bzw. $Ge \equiv Re$) in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu isolieren.^[5] In ähnlicher Form synthetisierten Braunschweig und Mitarbeiter eine Reihe von Verbindungen mit $B \equiv N$ -, $B \equiv O$ -, $B \equiv C$ - oder $B \equiv B$ -Bindungen mit $[Pt(PR_3)_2]$ ($R =$ Cyclohexyl, iPr) als Koordinationszentrum.^[6] Ueno et al. berichteten, dass die Anwendung dieses Ansatzes zur Synthese eines Silanons zum basenstabilisierten Silanonkomplex **I** führt.^[7]

In einer jüngst veröffentlichten Arbeit berichteten Filippou et al.^[8] über die erstmalige Isolierung einer Verbindung, die eine $Si=O$ -Bindung eines dreifach koordinierten Siliciumatoms aufweist (Schema 2). Eine Salzeliminierungsreaktion des Bromsilylidenkomplexes **1** mit $Na[B(Ar^F)_4]$ ($Ar^F = 3,5-(CF_3)_2-C_6H_3$) führte zum ionischen Chromsilylidinkomplex **2**, der durch Carbonylierung zum Chromsilylenkomplex **3** umgesetzt wurde. Eine anschließende Oxidation mit N_2O ergab den Silanonkomplex **4**. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt **4** ein Signal bei $δ = 169.6$ ppm, das im Vergleich zu den Signalen basenstabilisierter Silanone (−61 bis −86 ppm)^[4] deutlich tieffeldverschoben ist. Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigten das Vorhandensein einer $Si=O$ -Bindung mit einer Bindungslänge von $1.526(3)$ Å, die etwas kürzer ist als basenstabilisierte $Si=O$ -Bindungen (1.531–1.579 Å).^[4] Das Siliciumatom weist eine trigonal planare Umgebung auf, mit einer Bindungswinkelsumme von 359.9° . Die Aufweitung des Cr-Si-C-Bindungswinkels von $116.2(1)^\circ$ in **3** zu $125.1(1)^\circ$ in **4** weist auf eine Verschiebung von Elektronendichte vom Siliciumatom zum Sauerstoffatom hin.

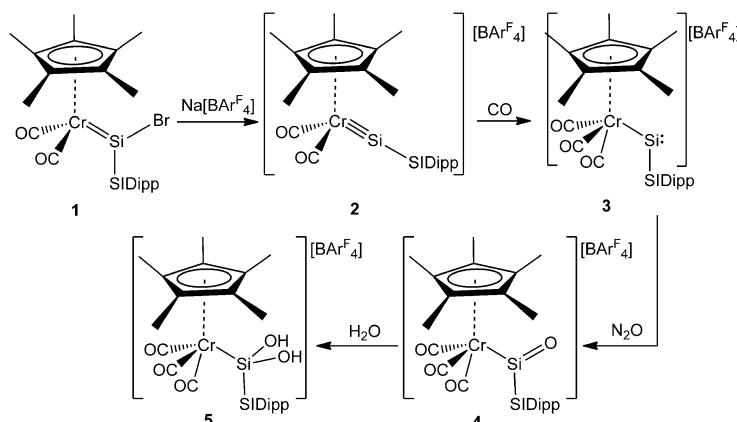
Obwohl man **4** in Analogie zum Germanon **A** als neutrales Molekül mit zwei Substituenten am Siliciumatom erwarten würde, sind die Bindungsverhältnisse hier komplizierter. Sieht man die C-Si-Bindung als kovalent an, so kann **4**

[*] Dr. S. S. Sen
Catalysis Division, CSIR-National Chemical Laboratory
Pashan, Pune 411008 (India)
E-Mail: ss.sen@ncl.res.in
Homepage: <http://academic.ncl.res.in/ss.sen/home>

[**] S.S.S. dankt dem CSIR-NCL für finanzielle Förderung, Dr. S. Pal für fortwährende Unterstützung sowie den Gutachtern für wertvolle Hinweise.



Schema 1. Germanon **A** und ausgewählte Beispiele von Verbindungen mit basenstabilisierten Si=O-Bindungen. Dipp = 2,6-*i*Pr₂-C₆H₃, LB = Lewis-Base.



Schema 2. Syntheseweg zu Silanon **4**. SIDipp = 1,3-Bis(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)imidazolidin-2-ylidenen.

als kationischer Chromsilanonkomplex beschrieben werden; betrachtet man die man C→Si-Bindung jedoch als koordinativ, so kann **4** als ein Komplex von Siliciummonoxid mit einem N-heterocyclischen Carben aufgefasst werden. Neben vergleichbaren Energien für den homolytischen Bindungsbruch (408.9 kJ mol⁻¹) und den heterolytischen Bindungsbruch (392 kJ mol⁻¹) weist **4** eine eher geringe Si-C-Bindungslänge von 1.947(4) Å und eine Bindungsdissoziationsenthalpie von 269 kJ mol⁻¹ auf. Somit ist zum einen die Bindung kürzer als die C→Si-Bindung in NHC→SiCl₂ und NHC→SiBr₂ (ca. 1.98 Å), und zum zweiten ist auch die Bindungsdissoziationsenergie deutlich größer als bei NHC→SiCl₂ und NHC→SiB₂ (121–124 kJ mol⁻¹). Daraus lässt sich folgern, dass **4** als Metallsilanonkomplex beschrieben werden sollte. Die geringe Cr-Si-Bindungslänge von 2.314(1) Å weist auf eine Mehr-

fachbindung hin, und eine Resonanzstrukturanalyse (natürliche Resonanztheorie, NRT) belegt, dass Grenzstrukturen, in denen eine Cr=Si-Doppelbindung bzw. eine Si-O-Einfachbindung vorliegen, mit 11.8% bzw. 14.1% zur Resonanzstruktur beitragen. Diese Ergebnisse deuten auf einen kleinen Beitrag des Silylidien-artigen Komplexes [LnCr=Si(SIDipp)=O]⁺ hin.

Daneben ist auch die Si=O-Doppelbindung bemerkenswert, die sich, in Übereinstimmung mit früheren theoretischen Ergebnissen für H₂Si=O^[9] als stark polarisiert (Si^{δ+}–O^{δ-}) herausstellt. Dies ergibt sich 1) durch einen Wiberg-Bindungsindex von 1.12, 2) aus den durch natürliche Populationsanalyse erhaltenen Partialladungen von 1.77 für Si und –1.21 für O und 3) daraus, dass mittels NRT die ionische Bindungsordnung mit 1.30 größer erhalten wurde als die ko-

valente. Wegen dieser starken Polarisation und der tiefliegenden π^* -Orbitale wurde den Silanonen hohe Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagentien wie z.B. Wasser vorausgesagt. Diese Voraussagen bestätigten sich durch die spontane Umwandlung von **4** zum Dihydroxysilylkomplex **5**, die sogar unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon mit 1 ppm Wasser auftrat. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit theoretischen Ergebnissen von Kudo und Nagase,^[9a] die für die bimolekulare Reaktion des Silanons $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ mit Wasser keine Reaktionsbarriere fanden. In gleicher Weise bildet auch Germanon **A** durch Addition von Wasser den entsprechenden Dihydroxygermylkomplex.^[3]

Die Synthese von **4** beendet so eine hundert Jahre währende Suche nach einem isolierbaren Silanon, die von Siloxanen und über nur in Matrix nachweisbaren Spezies und basenstabilisierten $\text{Si}=\text{O}$ -Verbindungen schließlich zu einem stabilen Metallsilanon mit einem dreifach koordinierten Siliciumatom führte. Künftige Untersuchungen können sich nun mit der Reaktivität dieser Silanone befassen, für die sowohl grenzorbitalkontrollierte als auch ladungskontrollierte Reaktionswege erwartet werden.^[9a]

Eingegangen am 29. April 2014
Online veröffentlicht am 2. Juli 2014

- [1] F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *J. Chem. Soc. Trans.* **1901**, 79, 449.
[2] S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4159.

- [3] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 361.
[4] Ausgewählte Beispiele basenstabilisierter Silanone: a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7562; b) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4302; c) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 577; d) S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7268–7269; e) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8186; f) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17552; 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.
[5] 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, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5676.
[6] J. Brand, H. Braunschweig, S. S. Sen, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 180, zit. Lit.
[7] T. Muraoka, K. Abe, Y. Haga, T. Nakamura, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15365.
[8] A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 565.
[9] a) T. Kudo, S. Nagase, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2833; b) V. G. Avakyan, V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, S. L. Guselnikov, L. E. Guselnikov, *Organometallics* **2006**, 25, 6007.