

Günter Schmid und Hans-Joachim Balk

## Silylene als Liganden in Platinkomplexen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 27. Februar 1970)

■  
Monomere Verbindungen des zweiwertigen Siliciums ( $\text{SiX}_2$ , Silylene), gekennzeichnet durch extrem kurze Lebensdauer, lassen sich als Liganden in Koordinationsverbindungen stabilisieren. Die Synthese von Silylen-Metallkomplexen gelingt, wenn man von Verbindungen ausgeht, die bereits Metall-Silicium-Bindungen enthalten. Die partielle Enthalo-genierung von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiX}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) führt zu  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiX}_2)_2$ . Der Silylencharakter wird anhand chemischer Reaktionen und IR-Daten diskutiert.

### Silylenes as Ligands in Platin Complexes

Monomeric compounds of divalent silicon ( $\text{SiX}_2$ , silylenes), characterised by extremely short life times, may be stabilized as ligands in co-ordination compounds. Silylene metal complexes can be synthesized if one starts with compounds containing metal-silicon bonds. Thus, partial dehalogenation of  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiX}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) leads to  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiX}_2)_2$ . The silylene character of these compounds is supported by chemical reactions and i. r. data.

■  
Als Silylene bezeichnet man Verbindungen des zweiwertigen Siliciums,  $\text{SiX}_2$ <sup>1)</sup>. Sie stellen unter Normalbedingungen instabile, kurzlebige Moleküle dar, die erst in den letzten Jahren etwas eingehender untersucht wurden. Neben Zerfallsreaktionen (Bildung der Ausgangsprodukte) und der Polymerisation zu  $(\text{SiX}_2)_n$  kennt man Einschleibungs- und Abfangreaktionen, die der wesentlich besser untersuchten Chemie der Carbene entsprechen.

Instabile Moleküle können durch Koordination an Metallatome eine Stabilisierung erfahren. Dies wurde durch die Isolierung von Cyclobutadien<sup>2)</sup>, Carben<sup>3)</sup> oder CS-Komplexen<sup>4)</sup> wiederholt bewiesen. Silylene dürften daher im selben Maße befähigt sein, als Liganden in Koordinationsverbindungen zu fungieren. Dabei sollte der Metall-Silicium-Bindung durch  $d_\pi$ - $d_\pi$ -Bindungsanteile erhöhte Stabilität zukommen.

1) W. H. Atwell und R. D. Weyenberg, *Angew. Chem.* **81**, 485 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 469 (1969).

2) P. M. Maitlis in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 4, S. 95, Academic Press, New York, London 1966.

3) E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).

4) M. C. Baird und G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1966**, 267.

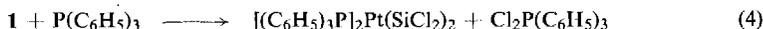
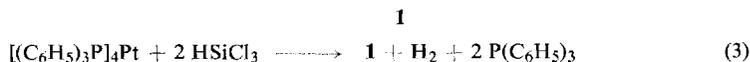
## Darstellung

Silylene lassen sich durch Reduktion von Halogensilanen oder durch Thermolyse geeigneter Silane darstellen. Dihalogenosilylene bilden sich im allgemeinen durch Disproportionierung von Hexahalogenosilanen.



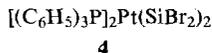
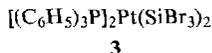
Hierzu sind meist hohe Temperaturen erforderlich, die für Folgereaktionen mit Metallkomplexen ungeeignet sind. Wir versuchten daher, Silylen-Komplexe aus Verbindungen aufzubauen, die bereits Metall-Silicium-Bindungen enthielten.

Aus  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Pt}$  läßt sich durch Reaktion mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ <sup>5)</sup> oder  $\text{HSiCl}_3$ <sup>6)</sup> *cis*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiCl}_3)_2$  (**1**) darstellen.



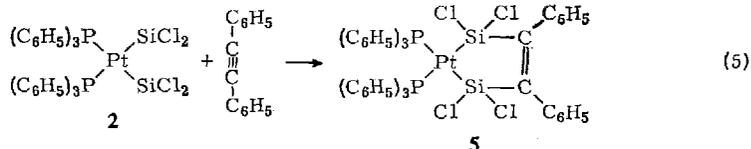
**2**

Dieses wird durch Triphenylphosphin in siedendem Benzol zum Bis(triphenylphosphin)-bis(dichlorsilylen)-platin(0) (**2**) reduziert. Oxydationsprodukt ist das Triphenylphosphindichlorid. Analog (**2**) bildet sich aus  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Pt}$  **3**, das sich ebenfalls zum Silylen-Komplex **4** reduzieren läßt.



## Eigenschaften, Bindungsverhältnisse und Struktur

Die Silylen-Platinkomplexe sind hellgelbe bis beigefarbene Festprodukte, die keinen definierten Schmelzpunkt aufweisen, sondern sich beim Erhitzen unter Dunkel-färbung allmählich zersetzen. Bei Luftwirkung tritt, vor allem in Lösung, Hydrolyse der  $\text{SiX}_2$ -Gruppe ein. **2** und **4** lösen sich unter Gelbfärbung in Benzol und gleichen hier weitgehend dem  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4\text{Pt}$ . **1** und **3**, Komplexe mit  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , sind in Benzol schwerlöslich. Gegenüber Mehrfachbindungssystemen scheinen sich die Silylen-Platin-komplexe reaktiv zu verhalten, wie in einem informativen Versuch mit Diphenyl-acetylen gezeigt wird.

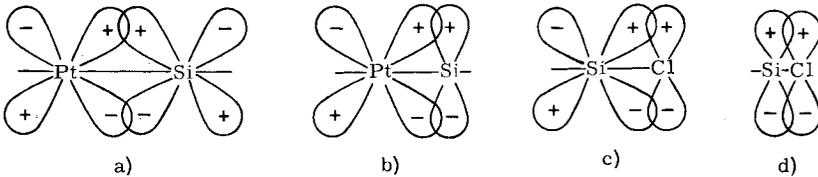


Danach erfolgt leichte Umhybridisierung des wahrscheinlich weitgehend  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Siliciums in **2** in den energetisch stabileren  $\text{sp}^3$ -Zustand. Andererseits kann der Elektronenmangel am Silicium in **2** nicht mehr bedeutend sein, da eine Tendenz zur Adduktbildung mit Lewis-Basen wie  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  oder  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  nicht mehr

<sup>5)</sup> G. Schmid, W. Petz, W. Arloth und H. Nöth, Angew. Chem. **79**, 683 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 696 (1967).

<sup>6)</sup> J. Chatt und C. Eaborn, J. organomet. Chem. **13**, 21 (1968).

beobachtet wird. Man kann daraus auf erhebliche Rückbindungsanteile seitens des Platins als auch seitens der Halogenatome zum Silicium schließen, wie dies die Abbildung a–d) andeutet.



Überlappungsmöglichkeiten in  $[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiCl}_2)_2$

- a)  $\text{PtSi}(d\pi-d\pi)$       b)  $\text{PtSi}(d\pi-p\pi)$   
 c)  $\text{SiCl}(d\pi-p\pi)$       d)  $\text{SiCl}(p\pi-p\pi)$

Eine verstärkte Rückbindung aus besetzten Halogen-p- in unbesetzte Si-p- oder Si-d-Orbitale steht in Übereinstimmung mit den Befunden in Carbenkomplexen wie  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , wo starke Doppelbindungsanteile in der Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung bewiesen sind<sup>3)</sup>. Eine entsprechende Si–X-Bindungsverstärkung sollte zu einer kurzwelligen Verschiebung der Si–X-Valenzschwingung im IR-Spektrum führen. In der nachfolgenden Tabelle sind die IR-aktiven Schwingungen im Bereich von 850–400/cm von **1** und **2** und vergleichsweise auch von  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$  zusammengefaßt und zugeordnet.

Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von **1**, **2** und  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$  in  $\text{cm}^{-1}$   
 (Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , st = stark, sst = sehr stark, m = mittel,  
 s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter)

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Pt}$	<b>1</b>	<b>2</b>	Zuordnung
		823 st	$\nu_{\text{as}}\text{SiCl}_2$
		766 st	$\nu_{\text{s}}\text{SiCl}_2$ -Gegentakt
745 Sch	748 m	745 Sch	} $\gamma$ -CH und $\delta$ Ph
738 st	740 m	739 st	
718 s	732 m	735 Sch	
696 Sch	700 Sch	700 Sch	
690 sst	692 st	690 sst	
680 Sch	685 Sch	670 m	
615 ss	615 s	615 s	
540 m	550 m	605 st	$\nu_{\text{as}}\text{PtSi}_2$
		543 Sch	$\delta$ Ph
		538 st	$\nu_{\text{s}}\text{PtSi}_2$
512 sst	518 sst	515 sst	$\delta$ Ph
503 sst	509 sst	504 st	$\delta$ Ph
495 Sch	488 st	495 st	$\delta$ Ph
	474 m		$\nu_{\text{as}}\text{SiCl}_3$
	441 m		$\nu_{\text{s}}\text{SiCl}_3$
411 st	410 s	415 s	$\nu_{\text{as}}\text{PtP}_n$ <sup>7)</sup> (n = 4 bzw. 2)

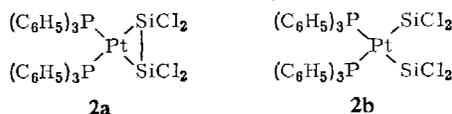
Neben den für alle drei Verbindungen vorhandenen Schwingungen der Triphenylphosphingruppen sind für **1** zwei neue Banden bei 474 und 441/cm zu finden, die den Schwingungen der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen zuzuordnen sind. Im Silylen-Komplex **2** sind die Schwingungen der  $\text{SiCl}_2$ -Liganden um ca. 350/cm kurzweilig verschoben und finden

<sup>7)</sup> H. C. Clark und W. S. Tsang, J. Amer. chem. Soc. **89**, 533 (1967).

sich bei 823 und 766/cm. Eine solch starke kurzwellige Verschiebung ist in diesem Fall nur mit der erläuterten Änderung des Hybridisierungszustandes am Si-Atom erklärlich. Die bei **2** neu auftretenden Schwingungen bei 605 und 538/cm können mit großer Wahrscheinlichkeit den Platin-Silicium-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Auch diese Bandenlage ist für eine Metall-Silicium-Schwingung sehr kurzwellig. Sie wäre für eine einfache Pt—Si-Bindung wohl im Bereich von 400/cm zu erwarten, wie Vergleiche mit Pt—P-Einfachbindungen zeigen<sup>7)</sup>. Die kurzwellige Verschiebung wird jedoch verständlich, wenn man die erläuterten sehr starken Rückbindungen seitens des Platins zu den Si-Atomen in Betracht zieht.

Da die vorliegenden Spektren nur im Bereich von 4000—400/cm aufgenommen werden konnten, ist eine Zuordnung der SiBr<sub>3</sub>-Schwingungen in **3** noch nicht möglich, da diese längerwellig zu erwarten sind. Dagegen beobachtet man für den Silylen-Komplex **4** die SiBr<sub>2</sub>-Valenzschwingungen bei 540 und 468/cm. In **5**, das wiederum vierwertiges Silicium enthält, sind die SiCl<sub>2</sub>-Schwingungen wieder im Absorptionsbereich von **1** zu finden.

Von den für **2** und **4** zu diskutierenden möglichen Strukturen **2a** und **2b** ist **2a** durch eine Si—Si-Bindung und sp<sup>3</sup>-hybridisierte Si-Atome gekennzeichnet. Ihr kommt wenig Wahrscheinlichkeit zu, wenn man außer der großen Ringspannung die für einen Pt<sup>II</sup>-Komplex dieser Art ungewöhnliche Löslichkeit, vor allem aber die Ergebnisse der IR-Spektren in Betracht zieht. Die beobachteten Verschiebungen der Silicium-Halogen- und der Platin-Silicium-Schwingungen beim Übergang von den Silyl- zu den SiX<sub>2</sub>-Komplexen legen den Silylencharakter von **2** und **4** gemäß **2b** nahe. Dennoch kann **2a** nicht völlig ausgeschlossen werden.



In **2b** kann sich das Platinatom entweder in planar-quadratischer oder in tetraedrischer Umgebung befinden. Eine Unterscheidung ist hier noch nicht möglich. Jedoch legt die erfahrungsgemäß in Pt<sup>0</sup>-Komplexen bevorzugt tetraedrische Anordnung der Liganden auch hier eine entsprechende Konfiguration nahe.

Unser besonderer Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

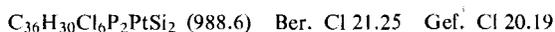
## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff und in absoluten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer, Modell 225.

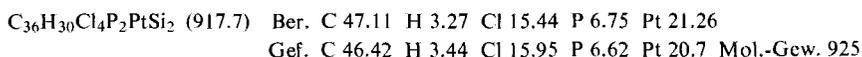
Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol ermittelt. Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Si<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> können aus SiCl<sub>4</sub> bzw. SiBr<sub>4</sub> und Si dargestellt werden<sup>8,9)</sup>. [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Pt erhält man nach Vorschriften von *Malatesta*<sup>10)</sup>, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pt(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist entweder aus [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Pt und Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub><sup>5)</sup> oder aus [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Pt und HSiSi<sub>3</sub><sup>6)</sup> zugänglich. Für letztere Umsetzung wurden die Literaturangaben variiert und ausgearbeitet.

*cis-Bis(triphenylphosphin)-bis(trichlorsilyl)-platin(II)* (**1**): Die in l. c.<sup>6)</sup> beschriebene Synthese wurde dahingehend modifiziert, daß man zu einer heftig gerührten Suspension von 2.5 g  $[(C_6H_5)_3P]_4Pt$  (2.0 mMol) in 150 ccm siedendem Cyclohexan solange  $HSiCl_3$  zutropft, bis der Siedepunkt des Reaktionsgemisches auf 65–70° gefallen ist. Bei dieser Temperatur läßt man ein bis zwei Tage reagieren. Der farblose Niederschlag von **1** wird abgefrittet, mit Pentan mehrmals gewaschen und i. Vak. getrocknet.

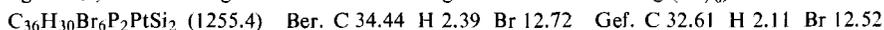
Die Charakterisierung gelingt leicht durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben sowie Bestimmung des Chlorgehaltes. Ausb. 1.8 g (91%).



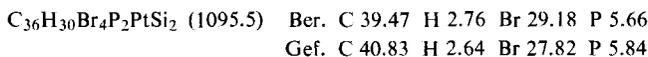
*Bis(triphenylphosphin)-bis(dichlorsilylen)-platin(0)* (**2**): 0.8 g **1** (0.8 mMol) werden mit 0.19 g  $(C_6H_5)_3P$  (0.8 mMol) 4 Stdn. in siedendem Benzol umgesetzt. Nach dem Erkalten filtriert man die gelbe Lösung vom Niederschlag ab, der aus  $Cl_2P(C_6H_5)_3$  besteht (ber. Cl 21.30, gef. Cl 20.58). Das Filtrat wird unter Rühren langsam mit Pentan versetzt, wobei ein hellgelber bis beigefarbener Niederschlag ausfällt, der nach dem Abfritten von der fast farblosen Lösung aus Benzol umgefällt, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.7 g (96%).



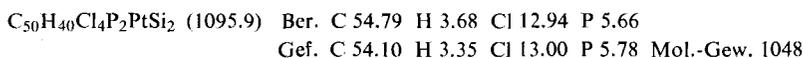
*cis-Bis(triphenylphosphin)-bis(tribromsilyl)-platin(II)* (**3**): Zu einer Aufschlämmung von 2.5 g  $[(C_6H_5)_3P]_4Pt$  (2.0 mMol) in 150 ccm Cyclohexan tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.1 g  $Si_2Br_6$  (2.0 mMol) in 50 ccm Cyclohexan. Nach beendeter Zugabe wird kurzzeitig zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen der helle Niederschlag abgefrittet, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.0 g (80%).



*Bis(triphenylphosphin)-bis(dibromsilylen)-platin(0)* (**4**): Die Darstellung und Isolierung wie bei **2** liefert aus 1.3 g **3** (1.0 mMol) und 0.26 g  $P(C_6H_5)_3$  (1.0 mMol) 0.8 g (80%) **4**.



*Umsetzung von 2 mit Diphenylacetylen*: Eine benzolische Lösung von 0.92 g **2** (1.0 mMol) wird mit 0.18 g *Diphenylacetylen* (1.0 mMol) versetzt und 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Versetzt man die erkaltete gelbliche Lösung mit Pentan, so erhält man einen Teil des entstandenen **5** als hellgelbes Festprodukt. Entfernen des gesamten Lösungsmittels und einstdg. Rühren des hinterbliebenen Öles mit Pentan liefert weiteres **5**. Gesamtausb. 0.72 g (65%).



<sup>8)</sup> Das von uns verwendete  $Si_2Cl_6$  und  $Si_2Br_6$  stellte uns freundlicherweise Herr Dr. G. Scheffler zur Verfügung.

<sup>9)</sup> G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, S. 607 und 610, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

<sup>10)</sup> L. Malatesta und C. Cariello, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2323.