



THE DISCOVERY OF STABLE DISILENES AND SILYLENES (2a parte)

Robert West

Organosilicon Research Center, University of Wisconsin, 1101 University Ave., Madison
WI 53706

Resumen

Se describen las etapas sintéticas que condujeron al descubrimiento de los sililenos $R_2Si:$, que son especies homólogas a los carbenos $R_2C:$. Se analizan sus propiedades y aspectos generales de su reactividad.

Palabras clave: sililenos estables, carbenos, disilenos, aromaticidad

Abstract

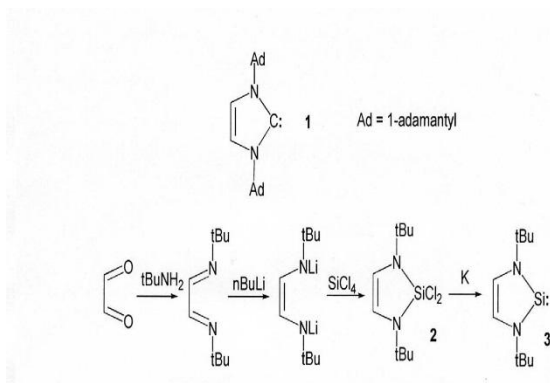
The discovery of silylenes $R_2Si:$, reactive homologous species of carbenes $R_2C:$ is described as well properties and general aspects of reactivity.

Key words: stable silylenes, carbenes, disilenes, aromaticity

Los disilenos son dímeros de los sililenos, $R_2Si:$ los cuales son la contraparte del silicio de los carbenos de la química orgánica, $R_2C:$. Al igual que los carbenos, la mayoría de los sililenos son especies extremadamente reactivas e inestables. Sin embargo, en 1994, Arduengo y colaboradores publicaron la síntesis de un carbeno estable **1**¹. Tal descubrimiento

tan particular, dejó gran medida al silicio como el único elemento del grupo 14 que no contaba con una especie divalente, dicoordinada estable, ya que las especies homólogas divalentes de germanio, estaño y plomo se conocían desde mucho tiempo atrás. Por ese tiempo, el Dr. Michael Denk arribó a nuestro laboratorio en la Universidad de Madison, Wisconsin procedente de Munich, y decidimos atacar este problema.

La síntesis fue sumamente adecuada hasta llegar a la etapa de obtención de la molécula precursora, el diclorosilano **2**. Sin embargo, la etapa final de la síntesis, fue tremendamente difícil. Finalmente y luego de casi 40 intentos fallidos, Denk encontró que los átomos de cloro del precursor **2**, podían ser removidos limpiamente ¡¡empleando potasio metálico fundido en THF a reflujo!! Bajo estas condiciones marcadamente vigorosas, se obtuvo el silileno **3** en un rendimiento superior al 80%^{2,3}.



Comparado con la mayoría de los sililenos, los cuales reaccionan o polimerizan justamente arriba de los 77K, la estabilidad de **3** es sorprendente. Puede ser purificado por sublimación a 90°C, y permanece sin cambio luego de calentamiento en tolueno a 150°C por 4 meses. El silileno finalmente descompone a su punto de fusión, que es de 220°C.

¿Cómo se puede explicar la notable estabilidad de **3**? En parte, debe ser el resultado de la donación electrónica del nitrógeno, llenando el orbital vacío p del silicio. Pero además, **3** contiene 6 seis electrones pi, y por tanto puede ganar estabilización por deslocalización electrónica aromática. Se han acumulado suficientes evidencias, tanto experimentales como teóricas, que apoyan tal aromaticidad³. Si bien en la actualidad ya se han aislado otros sililenos, los verdaderamente estables tienen una estructura aromática, deslocalizada. El silileno isoestructural de **3** pero al que le falta el doble enlace y por tanto sin tener el beneficio de la aromaticidad, es por mucho, menos estable que **3**⁴.

Los sililenos estables reaccionan con nucleófilos, y al igual que los disilenos, proveen rutas para sintetizar una gran cantidad de nuevos compuestos de silicio⁵. Los sililenos son isolobales con las fosfinas y pueden reemplazarlas en complejos metálicos. Han sido sintetizados complejos de sililenos estables con Fe, Ru, Ni, Pt, Cr, Mo y W^{3,6}. Las propiedades catalíticas de tales complejos de sililenos citadas, seguramente serán exploradas en los próximos años. Mientras tanto, el compuesto **3** por sí mismo, ha mostrado que es un catalizador muy potente en la polimerización de olefinas^{5,7}. El mecanismo de polimerización se encuentra bajo investigación. Los sililenos estables, proporcionan una fuente a gran escala de reactividad del silicio divalente, y pareciese que será de gran importancia en la química de organosilanos en el futuro.

Las investigaciones sobre disilenos y sililenos en la Universidad de Wisconsin, fueron apoyadas por la National Science Foundation (NSF) y por quienes patrocinan la investigación del Centro de Investigación en Organosilanos de la Universidad de Wisconsin.

(Traducción realizada por Jorge A Cervantes Jáuregui, con la autorización del Dr. Robert West, a quién se agradece su gentileza).

Referencias:

1. A. J. Arduengo III, R. L Harlow, M. J. Kline, J. Am. Chem. Soc., **113**, 361 (1991).
2. M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. R.



- Verne, M. Wagner, N. Metzler, J. Am. Chem. Soc., **116**, 2691 (1994).
3. M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, Acc. Chem. Res., **33**, 704 (2000).
4. M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, Can. J. Chem., **78**, 1526 (2000).
5. M. Haaf, M. Denk, A. Schmeidl, D. R. Powell, R. West, J. Am. Chem. Soc., **120**, 12714 (1998).
6. M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, J. Organometal. Chem., in press.
7. R. West, M. Haaf, D. F. Moser, unpublished research.