



## THE DISCOVERY OF STABLE DISILENES AND SILYLENES

(1a parte)

Robert West

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

### Resumen

Hasta antes de 1981, la visión preponderante que se tenía era que compuestos conteniendo enlaces múltiples de silicio y de otros elementos pesados a los que estuviera enlazado eran inestables. Este punto de vista convencional quedó enclaustrado en la llamada “regla del doble enlace”, la que aparecía en muchos libros de texto, estableciendo que los elementos más allá de la primer periodo de la tabla periódica no podían formar dobles enlaces. En ésta contribución, el Profesor Robert West, relata el camino seguido para sintetizar el primer compuesto conocido con enlace Si=Si.

Palabras clave: disilenos, enlace múltiple, organosililenos, fotólisis

### Abstract

Before 1981, the overwhelming view was that compounds containing multiple bonds to silicon and other heavier elements were bound to be unstable. This conventional wisdom was enshrined in the “double bond rule”, appearing in many textbooks, stating that elements outside the first row of the periodic table would not form double bonds. In this contribution Robert West, Emeritus Professor of Chemistry at the University of Wisconsin describe the route that was followed in order to obtain the first stable known compound with Si=Si double bond.

Keywords: disilenes, multiple bonds, organosilylenes, photolysis

### Introducción

Hasta antes de 1981, la visión preponderante que se tenía era que compuestos conteniendo enlaces múltiples de silicio y de otros elementos pesados a los que estuviera enlazado eran inestables. Este punto de vista convencional quedó enclaustrado en la llamada “regla del doble enlace”, la que aparecía en muchos libros de texto,

estableciendo que los elementos más allá de la primer periodo de la tabla periódica no podían formar dobles enlaces. Esta generalización se estableció luego de numerosos intentos fallidos que buscaron sintetizarlos. Por ejemplo, el pionero de la química orgánica de silicio, F.S. Kipping, trabajó ardua e infructuosamente en tratar de obtener compuestos con enlaces Si=C, Si=Si y Si=O, pero siempre arribó a



productos con enlaces sencillos y eventualmente concluyó que los compuestos de silicio con enlaces múltiples no eran factibles de ser obtenidos<sup>1</sup>. Sin embargo, el término que Kipping acuñó como “silicona”, originalmente aplicado a la esperada y soñada molécula que pudiera contener un enlace Si=O, ha sido empleado desde entonces y hasta nuestros días para nombrar a los productos comerciales poliméricos más famosos de silicio, los polisiloxanos, conocidos también como “siliconas” o “silicones”.

En el año de 1981, durante el desarrollo del 15<sup>th</sup> Organosilicon Symposium efectuado en Durham NC, en EUA, fueron presentadas ponencias “espalda con espalda” en las que se anunciaron los primeros compuestos estables conteniendo tanto enlaces Si=C como Si=Si, por los grupos de Adrian Brock (Universidad de Toronto) y Robert West<sup>2,3</sup> (Universidad de Madison, Wisconsin) respectivamente. Estos descubrimientos, junto con la publicación casi simultánea del primer compuesto con enlace P=P por el grupo de Yoshifuji,<sup>4</sup> definitivamente terminó con el mito en que se había constituido la regla del doble enlace, y con ello a un nuevo paradigma: Un campo totalmente nuevo de la química quedó abierto para ser explorado, lo que así ha ocurrido de tal manera que algunos de los tipos de compuestos estables que actualmente se conocen entre otros son por ejemplo aquellos con enlaces Si=C,

Si=Si, Si=N, Si=P, Si=As, Si=Ge, Si=S, Si=Se, Si=Te, Si=Si... Adicionalmente, se han aislado compuestos con enlaces múltiples de Ge, Sn, Pb, As, Sb, B, Al, Ga and In. Para el año de 1996, vale la pena recordar, que se dedicó un volumen completo del *Advances in Organometallic Chemistry* sobre los compuestos con enlaces múltiples de los elementos pesados, donde se describieron muchos de los descubrimientos aquí resumidos.<sup>5</sup>

Si bien los sucesos que condujeron al descubrimiento de los compuestos con enlace Si=Si (denominados disilenos en analogía a los alquenos) fueron narrados en un artículo de revisión previo, conviene retomarlos.<sup>6</sup> En el año de 1977, el profesor Josef Michl, entonces en la Universidad de Utah y yo decidimos establecer una colaboración en la que buscamos involucrar nuestra experiencia con compuestos orgánicos de silicio y su experiencia en el método denominado de aislamiento en matriz de especies inestables. Un estudiante de posgrado, Tim Drahnak, viajó de Wisconsin a Utah para iniciar la investigación. Inicialmente intentó obtener tetrametildisileno mediante la reacción de halogenación de compuestos del tipo  $\text{Me}_2\text{XSi-SiXMe}_2$  intentos que fallaron y cuyos resultados no fueron nada prometedores. En función de ello, Tim enfocó su atención en los organosililenos ( $\text{R}_2\text{Si:}$ ). Aunque estas especies eran bien conocidas como especies transientes intermediarias en



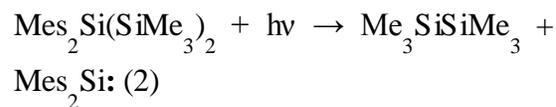
química orgánica de silicio, no habían sido observadas directamente.

Se procedió a realizar la generación fotoquímica del dimetilsilileno ( $\text{Me}_2\text{Si:}$ ) a partir de un polisilano cíclico en matriz de argón a  $\sim 10$  K siendo el experimento exitoso al primer intento hacienda posible la primera investigación espectroscópica de este importante intermediario<sup>7,8</sup>,



Pronto encontramos que los organosililenos se pueden aislar en una matriz a la temperatura de nitrógeno líquido, lo que facilitó su generación.<sup>9</sup>

Esta investigación fue continuada por otro estudiante de posgrado, Mark Fink, quién preparó una variedad de sililenos, todos con colores brillantes en la matriz del hidrocarburo. Al elevar la temperatura y fundir la matriz, se descomponían, eventualmente formando polímeros coloridos. En algunos casos, sin embargo, persistía una solución color amarillo durante el calentamiento. Se decidió investigar el silileno del tipo dimesitildilileno ( $\text{Mes}_2\text{Si:}$ ), preparado a partir de la fotólisis del correspondiente trisilano (ecuación 2). El silileno, de color azul brillante en la matriz, se tornaba en una solución amarilla cuya coloración persistía hasta la temperatura ambiente. La evaporación del disolvente dio lugar al compuesto estable tetramesitildisileno, compuesto estable con enlace  $\text{Si}=\text{Si}$ <sup>10</sup> (ecuaciones 2 y 3)



Fue evidente que los cuatro grupos mesitilos proveían el impedimento estérico requerido para estabilizar el doble enlace  $\text{Si}=\text{Si}$  y evitar la polimerización. Otros disilenos que posteriormente se han sintetizado, han sido estabilizados de manera similar con sustituyentes voluminosos.<sup>11</sup>

Los disilenos tienen colores de amarillo a rojo y son sólidos de colores brillantes. Su color es el resultado de la excitación  $\pi-\pi^*$  de los electrones en el enlace doble  $\text{Si}=\text{Si}$ . Si se comparan con los alcanos, el HOMO del doble enlace  $\text{Si}=\text{Si}$  cae a una energía mayor y el LUMO a una menor, por lo que la energía de transición es solo la mitad de la del enlace  $\text{C}=\text{C}$ . En función de lo anterior, los disilenos son a la vez más ricos en electrones y más deficientes en electrones que los alquenos. Como resultado, poseen una reactividad excepcionalmente versátil, lo que ha dado lugar a una nueva, rica y hermosa química<sup>11</sup>

#### Referencias

1. F. S. Kipping, Proc. Roy. Soc. (London), **A159**, 139 (1937).
2. A. G. Brook, Abstracts of the XVth Organosilicon Symposium, Durham, NC, March 27-28, 1981.
3. R. West, M. J. Fink, J. Michl, Abstracts of the XVth Organosilicon



Symposium, Durham, NC, March 27-28,  
1981

4. M. Yoshifuji, J. Am. Chem. Soc., **103**,  
4587 (1981).

5. F. G. A. Stone. R. West, Ed's., Adv.  
Organometal. Chem., vol. 39,  
(1996).

6. G. Raabe, J. Michl, Chem. Rev., **85**,  
419 (1985).

7. T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, J.  
Am. Chem. Soc., **101**, 5427 (1979).

8. G. Raabe, H. Vancik, R. West, J.  
Michl, J. Am. Chem. Soc., **108**, 671  
(1986).

9. M. J. Michalczyk, M. J. Fink, D. J.  
DeYoung, C. W. Carlson, K. M.  
Welsh, R. West, Silicon, Germanium, Tin  
and Lead Compounds, **9**, 75 (1986).

10. R. West, M. J. Fink, J. Michl, Science  
(Washington DC), **214**, 1343  
(1981).

11. R. Okazaki, R. West, Adv.  
Organometal. Chem., **39**, 232 (1996).

**Traducción:**

**Jorge A. Cervantes Jáuregui, Departamento de  
Química, División de Ciencias Naturales y  
exactas, Campus Guanajuato (con la  
autorización del autor a quién se agradece su  
gentileza)**