

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

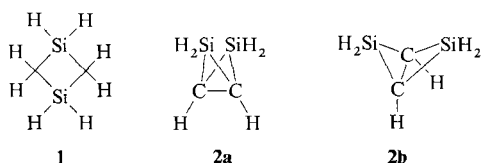
## Zur Bindung in Carbosilanen\*\*

Von Andreas Savin\*, Heinz-Jürgen Flad, Jürgen Flad, Heinz Werner Preuß und Hans Georg von Schnering

In der vielfältig untersuchten Strukturchemie der Carbosilane gibt es zwei Probleme, die besondere Beachtung gefunden haben:

1. Existiert in 1,3-Disilacyclobutan eine Si-Si-Bindung durch den Raum? Beobachtet wurden zum Beispiel in Octachlorhexasila-steran  $\text{Si}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_8$  die Strukturparameter  $d(\text{Si-C}) = 189$ ,  $d(\text{Si-Si}) = 261$  pm,  $\text{Si-C-Si} = 87.2$ ,  $\text{C-Si-C} = 92.7^\circ$  und in einem Hexadecamethyloctasiladispiro[5.1.5.1]tetradecan  $\text{Si}_8\text{C}_{22}\text{H}_{56}$  die Parameter  $d(\text{Si-C}) = 192$ ,  $d(\text{Si-Si}) = 262$  pm und  $\text{Si-C-Si} = 85.9^\circ$ <sup>[1]</sup>. Der Abstand  $d(\text{Si-Si})$  ist um 26 bzw. 27 pm größer (11 %) als der einer Einfachbindung (235 pm in Silicium).
2. Entspricht der sehr große Abstand  $d(\text{C-C}) = 178$  pm in 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-disilabicyclo[1.1.0]butan einer C-C-Bindung<sup>[2]</sup>? Hier ist  $d(\text{C-C})$  24 pm (16 %) größer als bei einer Einfachbindung.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)<sup>[3]</sup> herangezogen, mit der die reinen Carbosilane **1** und **2** untersucht wurden.



Die Verteilung der Elektronenpaare wird durch die Antisymmetrie der Wellenfunktion beeinflusst: Falls sich ein Elektron am Ort  $r$  befindet, wird die Wahrscheinlichkeit erniedrigt, ein anderes Elektron mit gleichem Spin in der Umgebung dieses ersten Elektrons zu finden (Pauli-Abstoßung). Ein Maß für diese Wahrscheinlichkeit ist die Elektronenlokalisierungsfunktion. Sie nähert sich dem Wert 1, falls die Wellenfunktion in der Umgebung von  $r$  ein Ausweichen der Elektronen ermöglicht, und sie geht gegen Null, wenn die Elektronen gezwungen sind, sich im selben Bereich aufzuhalten.

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Savin, Dipl.-Chem. H.-J. Flad, Dr. J. Flad, Prof. Dr. H. Preuß  
Institut für Theoretische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80  
Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ten. Die Raumbereiche, in denen die ELF-Werte hoch sind, kann man mit Begriffen wie Bindung, einsames Elektronen-paar oder innere Schale in Verbindung bringen<sup>[3, 4]</sup>.

**Technische Einzelheiten:** Die ELF wurden auf Hartree-Fock-Niveau berechnet. Die Hartree-Fock-Rechnungen selbst wurden mit dem Programm MOLPRO<sup>[5]</sup> durchgeführt. Dabei wurden Pseudopotentiale verwendet<sup>[6]</sup>. Bei der Struktur-Optimierung erhielt man für **1** keine planare Struktur, vielmehr ist das Molekül schwach gefaltet. Da der energetische Unterschied zwischen planarer und gefalteter Struktur aber klein ist, wird hier die planare diskutiert. Die berechneten Strukturparameter von Disilacyclobutan **1** ( $d(\text{Si-C}) = 189$ ,  $d(\text{Si-Si}) = 264$  pm,  $\text{Si-C-Si} = 88.7$ ,  $\text{C-Si-C} = 91.3^\circ$ ) stimmen gut mit den experimentellen<sup>[1]</sup> überein.

Die Strukturoptimierung von **2** zeigte, daß die Hartree-Fock-Rechnung einen zu kleinen C-C-Abstand liefert (166 pm). Erweitert man aber den Konfigurationsraum durch Hinzunahme eines Orbitals, so sinkt die Bindungsenergie um  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $d(\text{C-C})$  wächst auf 179 pm. Die Strukturen sind in einer CASSCF- und einer MCSCF-Rechnung, welche nur die Anregung aus dem C-C-bindenden lokalisierten Orbital in das C-C-antibindende berücksichtigt, fast gleich. Dies ergibt sich durch den C-C-antibindenden Charakter des hinzugenommenen Orbitals. Wir möchten darauf hinweisen, daß dieses Orbital durch Energieoptimierung bestimmt ist. In der verbesserten Rechnung erhält man außerdem folgende Parameter für **2**:  $d(\text{C-Si}) = 181$  pm,  $\text{C-Si-C} = 59.1$ ,  $\text{Si-C-C} = 60.5^\circ$  sowie  $51.0^\circ$  für den Neigungswinkel der beiden Silacyclopropan-Ebenen (zum Vergleich die experimentellen Werte<sup>[2]</sup>: 184 pm, 58, 61,  $58^\circ$ ).

Für die graphische Darstellung<sup>[7]</sup> der ELF in ausgewählten Ebenen wurde die in Lit.<sup>[2]</sup> eingeführte Art verwendet: Auf schwarzem Hintergrund erscheint die Elektronendichte als „Wolke“. Die Farbe der Punkte entspricht dem ELF-Wert: Wie auf Landkarten sind große Werte weiß, kleine blau, und dazwischenliegende braun und grün. Die Bilder zeigen die inneren Schalen nicht, weil nur Valenzelektronendichten dargestellt wurden.

In Disilacyclobutan  $\text{C}_2\text{Si}_2\text{H}_8$  **1** ist  $\text{Si-C-Si} = 88.7^\circ < 91.3^\circ = \text{C-Si-C}$ . Dieser Effekt ist nach den ELF-Werten aber nicht auf eine direkte bindende Si-Si-Wechselwirkung zurückzuführen: Zwischen den Si-Atomen erstreckt sich nämlich ein blaugrüner Bereich niedriger ELF-Werte (Abb. 1 a). ELF liefert dagegen eine alternative Erklärung für den kleinen Si-C-Si-Winkel. Man erkennt, daß die ELF-Maxima (M und M', siehe Abb. 2) außerhalb des  $\text{C}_2\text{Si}_2$ -Rings liegen (Abb. 1 b). Wie die Rechnung zeigt (Abb. 2), sind die Abstände Si-M und C-M unterschiedlich groß und die Winkel M-C-M' und M-Si-M' näherungsweise  $109.5^\circ$ . Die verschiedenen großen Abstände Si-M und C-M entsprechen der unterschiedlichen Größe von Si und C. Die topologischen Winkel zwischen den Kernverbindungslinien Si-C, nämlich  $\text{C-Si-C} = 91.3^\circ > 90^\circ$  und  $\text{Si-C-Si} = 88.7^\circ < 90^\circ$ , ergeben sich also in natürlicher Weise durch das *Zusammenfügen unterschiedlich großer Atome mit den lokalen Bindungswinkeln ca.  $109.5^\circ$  zu einem „achtgliedrigen“ Ring C-M-Si-M'-C-M-Si-M'*. Man kann dieses Resultat auch halbquantitativ auf einfachem Wege mit einem Modellbaukasten als Analogcomputer erhalten. Hierzu simuliert man die unterschiedliche Größe von C und Si durch Tetraederbauteile verschiedener Schenkellänge<sup>[8]</sup> und verknüpft die Atome durch flexible Bindungen (gebogene Bindungen).

In Disilabicyclo[1.1.0]butan  $\text{C}_2\text{Si}_2\text{H}_6$  **2** existiert zwischen den beiden C-Atomen eine Region mit hohem ELF-Wert (Abb. 1 c und 1 d). Diese bestätigt die früher beschriebene

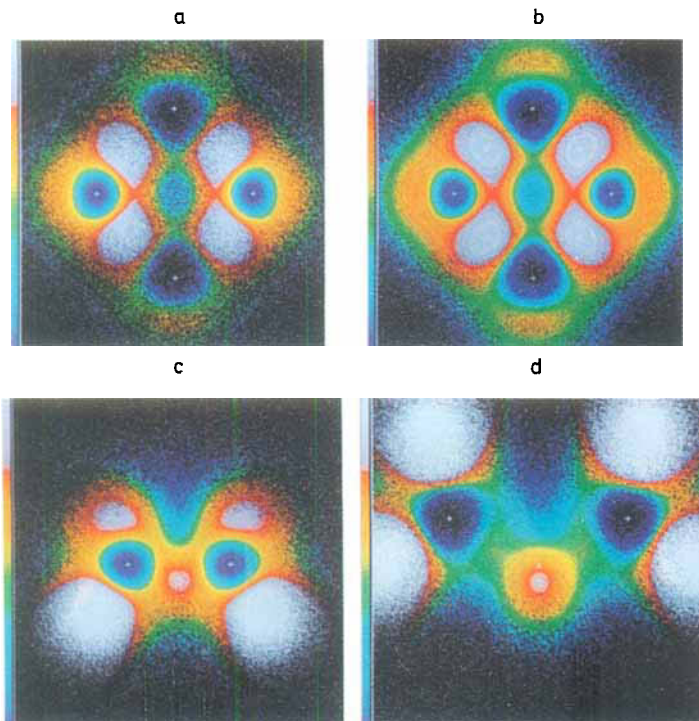


Abb. 1. Elektronendichte  $\rho$  (als „Wolke“) und ELF (durch Farbe) in ausgewählten Ebenen der Moleküle 1 und 2 (Farbskala links in den Bildern). a) und b) Vierringebene in **1**; um die Struktur von ELF besser hervorzuheben, sind in b) aufeinanderfolgende Wertebereiche alternierend hell und dunkel dargestellt. Die C-Atome liegen links und rechts, die Si-Atome oben und unten; ihre Lagen sind durch weiße Kreuze markiert. Zwischen den beiden Si-Atomen befindet sich ein blaugrünes „Tal“, also existiert keine direkte Si-Si-Bindung. Die ELF-Maxima liegen deutlich außerhalb der topologischen Verbindungslinien des  $C_2Si_2$ -Rings (vgl. Abb. 2). c) und d) Die beiden Spiegelebenen von **2** (Blickrichtung entsprechend **2a** bzw. **2b**). Die Ebene in c) enthält die beiden C-Atome und die an diese gebundenen H-Atome, die  $SiH_2$ -Flügel sind oberhalb und unterhalb der gezeigten Ebene. Die kleine weiße Region in der Mitte entspricht der schwachen (gekrümmten) C-C-Bindung, die großen weißen Regionen links und rechts unten den C-H-Bindungen, die kleineren weißen Regionen oberhalb der (blauen) C-Atome sind Reste der C-Si-Bindungen. Die Ebene in d) enthält die beiden Si-Atome und die an diese gebundenen H-Atome. Zwischen den Si-Atomen ist keine weiße Region zu sehen. In der Mitte unter den Si-Atomen geht die Ebene durch die C-C-Bindung (kleiner weißer Bereich unterhalb der senkrecht auf der Bildebene stehenden C-C-Verbindungsline).

Bindung<sup>[2]</sup>. Der relativ kleine Bereich hoher ELF-Werte spricht für eine „schwache“ Bindung, in Übereinstimmung mit der großen Bindungslänge. Das weiße ELF-Maximum

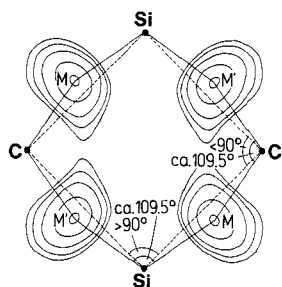


Abb. 2. ELF von **1** als Höhenliniendiagramm. Es sind nur die Werte 0,80, 0,84, 0,88, 0,92 und 0,96 dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen als topologische Verbindungen zwischen den Atomen den klassischen Bindungen mit Bindungswinkeln nahe  $90^\circ$ . Die durchgehenden Linien verbinden die C- und Si-Kerne mit den ELF-Maxima M und M'. Die resultierenden Winkel sind angegeben (vgl. Text).

ist auch deutlich von der geraden topologischen C-C-Verbindungsline verschoben. Seine Lage entspricht überraschend genau der aus einem einfachen Strukturmodell abgeleiteten

gebogenen Bindung<sup>[2]</sup>. Zwischen den Si-Atomen gibt es, wie erwartet, keine Bindung (Abb. 1 d).

Eingegangen am 12. August 1991 [Z 4863]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 287-55-8; 2, 79647-93-1.

- [1] G. Sawitzki, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 399, 257–262; K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1983**, 502, 61–65;  $C_2Si_2H_8$  wurde z.B. von M. O'Keeffe, G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4574–4577, theoretisch untersucht, die Si-Si-Bindung z.B. von R. S. Grey, H. F. Schaeffer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6577–6585, diskutiert.
- [2] G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 87–108; P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 374–377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 364.
- [3] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397–5403.
- [4] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409–412.
- [5] Programm MOLPRO: SCF-Teil von W. Meyer, H. J. Werner, MC-SCF-Teil von H. J. Werner, P. J. Knowles, (*J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 5053–5063; *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 115, 259–267), freundlicherweise von Prof. Dr. H. J. Werner zur Verfügung gestellt, von Prof. Dr. H. Stoll auf der Cray-2 in Stuttgart installiert. Herr M. Kohout (Universität Stuttgart) hat zur Entwicklung des Programms MEROP (zur Berechnung der Elektronendichte und von ELF) beigetragen und das Programm MPLOT (zur Darstellung der Höhenlinien in Abb. 2) erstellt.
- [6] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, 65, 1321–1328; Basisätze: [4s, 4p] zu (2s, 2p) kontrahiert nach H.-J. Poppe (persönliche Mitteilung, **1988**). Polarisationsfunktionen: P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213–222; M. M. Frand, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654–3665. Die Exponenten der Gauß-Funktionen sind für C: s: 2.581190, 1.596882, 0.408595, 0.138945; p: 8.257547, 1.960285, 0.551454, 0.155007; d: 0.8, für Si: s: 3.513432, 1.503285, 0.408595, 0.089488; p: 1.462293, 0.939390, 0.152439, 0.058065; d: 0.45. H-Basis von R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724–728 (mit Polarisationsfunktion p: 1.1).
- [7] J. Flad, F. X. Fraschio, B. Miehlich, *Programm GRAPA*, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, **1989**.
- [8] C-Atom aus dem Prentice Hall Model Kit; Si-Atom als Dreiding-Modell.

## Die Elektronenlokalisierung in den Festkörperstrukturen der Elemente: die Diamantstruktur\*\*

Von Andreas Savin\*, Ove Jepsen, Jürgen Flad,  
Ole Krogh Anderson, Heinz Werner Preuß und  
Hans Georg von Schnering

Im Prinzip ist das Verfahren zum Auffinden lokalisierter Orbitale, welche in der Chemie der Moleküle oft zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse herangezogen werden, für Moleküle und Festkörper nicht unterschiedlich (vergleiche  $CH_4$  und Diamant). Es liefert bei bestimmten Strukturen mehrere gleichwertige Orbitalsätze, ist also dann nicht eindeutig. Diese Nicht-Eindeutigkeit kennt man sowohl bei monomeren Cyclen wie Benzol als auch bei unendlichen Polyketten<sup>[1]</sup>. In Festkörpern kommt die Nicht-Eindeutigkeit wegen der höheren Koordination häufig vor, und deshalb werden lokalisierte Orbitale hier nur selten verwendet. Eine Analyse im Ortsraum kann aber dennoch durchgeführt werden, wenn man anstelle der nicht eindeutigen lokalisierten Orbitale die eindeutige Elektronenlokalisierungsfunktion

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Savin, Dr. J. Flad, Prof. Dr. H. Preuß  
Institut für Theoretische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Dr. O. Jepsen, Prof. Dr. O. Krogh Andersen,  
Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. O. Gunnarsson, Stuttgart, danken wir für wertvolle Hinweise.