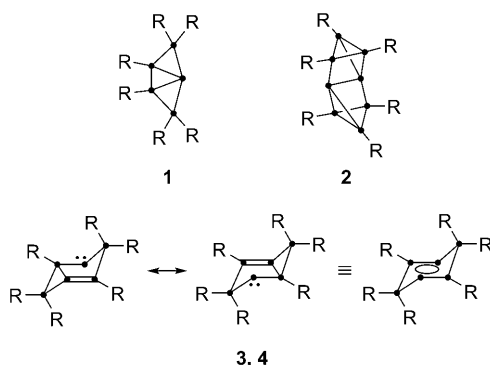


Ringströme im dismutationsaromatischen $\text{Si}_6\text{R}_6^{**}$

Raphael J. F. Berger,* Henry S. Rzepa und David Scheschkewitz

In memoriam Marie-Madeleine Rohmer

Teilhydrierte Siliciumcluster treten als Zwischenstufen von Keimbildungsprozessen während der Abscheidung elementaren Siliciums aus der Gasphase durch Zersetzung von Silandämpfen auf.^[1] Gängigen Annahmen zufolge sind Reste solcher Cluster im Festkörper entscheidend für die optoelektronischen Eigenschaften hydrierter amorpher oder poröser dünner Siliciumfilme.^[2] Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse und relativen Stabilitäten wurden großangelegte Rechnungen und experimentelle Gasphasenuntersuchungen zu den niedervalenten Nanoclustern Si_nH_m ($n = 4-100$, $m < n$) unternommen. Unabhängig von der Clustergröße treten als Strukturmotiv häufig „nackte“, vierfach koordinierte Ecken auf, in denen alle Bindungen nach einer Seite weisen (Schema 1).^[1-4]



Schema 1. Neutrale Siliciumcluster **1** und **2** mit vierfach koordinierten, „nackten“ Ecken und die Dismutationsisomere von Hexasilabenzol **3** und **4** (● = Silicium; **1**, **3**: R = Tip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂; **2**: R = Si*t*Bu₃; **4**: R = H).

Isolierbare neutrale Verbindungen mit „nackten“ Atomen, die durch sperrige Substituenten an den übrigen Ecken stabilisiert sind, könnten zu einem besseren Verständnis von Struktur-Bindungs-Beziehungen beitragen, sind aber bislang im Fall des Siliciums selten beschrieben worden.

Bis vor kurzem waren nur das Si_5R_6 -Derivat **1**^[5] und der Si_8R_6 -Cluster **2** bekannt.^[6] Sogar die weiterverbreiteten Germanium-, Zinn- und Bleiderivate (die im Fall gemittelter Oxidationsstufen zwischen 0 und +I auch als „metalloid“ bezeichnet werden) ermöglichten bisher kaum die Ableitung allgemeiner Regeln für Struktur und Bindung.^[7] Während Clusteranionen vom Zintl-Typ für die Gruppe-14-Elemente normalerweise den Wade-Mingos-Regeln gehorchen^[8] und ausgezeichnete Beispiele sphärischer Aromatizität darstellen,^[9] ist die elektronische Situation bei deren neutralen teilsubstituierten Derivaten oft weniger eindeutig.^[7]

Vor kurzem haben einige von uns über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des Hexasilabenzols Si_6Tip_6 (**3**, Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) berichtet, das mit einer Si_6 -Gruppierung aus zwei nichtsubstituierten, zwei einfach und zwei doppelt substituierten Siliciumatomen die Schlüsselattribute teilsubstituierter Siliciumcluster aufweist.^[10,11] Die experimentell ermittelte punktsymmetrische Struktur und die überraschende Temperaturstabilität von **3** legten eine ungewöhnliche Bindungssituation nahe und regten theoretische Rechnungen an, auf deren Grundlage eine vorher unbekannte Art von Aromatizität für diese geschlossenschalige Verbindung vorgeschlagen wurde. Der Begriff „dismutationsaromatisch“, der einer formalen Erzeugung von **3** durch intramolekulare Disproportionierung („Dismutation“) vierer Silicium(I)-Atome im isomeren Hückel-aromatischen Hexasilabenzol Rechnung trägt, wurde eingeführt.^[10]

Ein Aspekt von Aromatizität, der experimentell mithilfe von NMR-Spektroskopie unmittelbar beobachtet werden kann, ist die starke magnetische Abschirmung von Atomen, die sich in einem Molekül in der Peripherie aromatischer Ringströme befinden. Daher liegen die ²⁹Si-NMR-Verschiebungen der einfach substituierten Siliciumatome (Si2 und Si2' in Abbildung 1) mit $\delta = 125$ ppm in einem erwarteten Bereich, während die starke Hochfeldverschiebung der Atome Si3 und Si3' mit $\delta = -90$ ppm erstaunlich ist. Insbesondere gilt dies im Hinblick auf den errechneten NICS(0)-Wert von $\delta = -24$ ppm im Symmetriezentrum, der die Vorstellung vom stark aromatischen Charakter des Siliciumgerüsts stützt [vgl. NICS(0) in Benzol: $\delta \approx 10$ ppm].

Zur Erforschung der Hintergründe dieser anscheinend widersprüchlichen Befunde, und um die Ursachen des aromatischen Charakters von **3** näher zu beleuchten, haben wir die Topologie des Wahrscheinlichkeitsdichtefelds des magnetisch induzierten Stroms (\mathbf{J}^B) einer vereinfachten Modellverbindung untersucht. In **4** sind alle organischen Substituenten von **3** durch Wasserstoffatome ersetzt, woraus ein isostrukturelles Isomer von Hexasilabenzol (Si_6H_6) resultiert.^[11-13] Außerdem wollen wir die Verwendung der Topologie von \mathbf{J}^B als einer intuitiven aber auch wohldefinierten Eigenschaft zur

[*] Dr. R. J. F. Berger
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
33615 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6164
E-Mail: raphael.berger@uni-bielefeld.de
Prof. H. S. Rzepa, Dr. D. Scheschkewitz
Department of Chemistry, Imperial College London
London SW7 2AZ (Großbritannien)

[**] D.S. dankt für die Finanzierung durch die Aventis Stiftung (Karl-Winnacker-Mitgliedschaft).

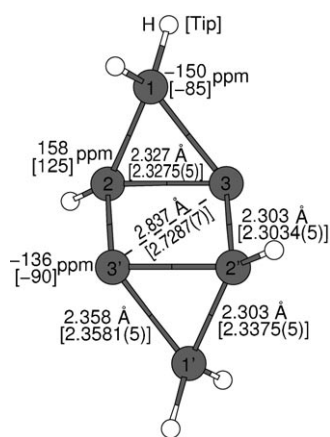


Abbildung 1. Berechnete^[12] [und experimentell bestimmte^[10]] Atomabstände und ²⁹Si-NMR-Verschiebungen von Si₆H₆ (4) [Si₆Tip₆ (3)]. Beide Strukturen sind C₃-symmetrisch.

Klassifizierung aromatischer Verbindungen und molekularer Aromatizität anregen.

J^B bietet sehr attraktive Eigenschaften zur Untersuchung und Analyse von Verbindungen mit delokalisierten Bindungssituationen. 1) Alle anisotropen Magnetfeldeigenschaften (bei fester Orientierung des Moleküls im Magnetfeld; z. B. die Suszeptibilität) können mithilfe der klassischen elektrodynamischen Maxwell-Gleichungen direkt aus **J^B** berechnet werden.^[14] 2) Eine Betrachtung des **J^B**-Felds gibt einen schnellen Überblick „wie die Ströme fließen“, die gleichzeitig zu exakt den beobachteten magnetischen Abschirmungseigenschaften aufgrund von (Rück-)Induktion führen.^[15] 3) **J^B** erfüllt eine lokale Kontinuitätsbedingung für den Ladungsfluss;^[16] folglich kann das Feld graphisch beispielsweise in Form geschlossener Kurven repräsentiert werden.^[17] 4) Es sind einige allgemeine mathematische und physikalische Gesetzmäßigkeiten der elektronischen Stromdichtetopologie bekannt, die die topologische Analyse weitgehend vereinfachen.^[15,16] 5) Stellt man sich auf den Standpunkt, dass „delokalisierte Bindungen“ die Ursache des magnetischen Ansprechverhaltens von Molekülen sind, dann können die magnetisch induzierten Ringströme als „Spuren“ der Bindungsdelokalisation betrachtet werden.

Als Beispiel einer molekularen Ringstromtopologie sind in Abbildung 2 einige repräsentative **J^B**-Vektoren in der Ebene eines Benzolmoleküls gezeigt. Alle Magnetfeldvektoren (**B**) in dieser Arbeit sind senkrecht zur Papierebene gesetzt und zeigen nach oben. Abbildung 2a zeigt numerisch berechnete **J^B**-Vektoren, und in Abbildung 2b ist eine diagrammartige Darstellung von Strömen gezeigt, ähnlich der, die wir im Folgenden auch für die Analyse von **4** verwenden. Die wichtigsten topologischen Kennzeichen von **J^B** sind die Punkte im Raum, an denen **J^B** verschwindet [$\text{mod}(\mathbf{J}^B) = 0$], die „Stagnationspunkte“ (SPe).^[16] Drei unterschiedliche Typen von Stagnationspunkten sind in Abbildung 2b dargestellt: ein Wirbel-SP in einem diamagnetischen Wirbel im Uhrzeigersinn (I), ein paramagnetischer Wirbel-SP in einem Gegenurzeiger-Wirbel (II) und ein Sattel-SP, der an einem Berührungspunkt vierer Wirbel auftritt (III).

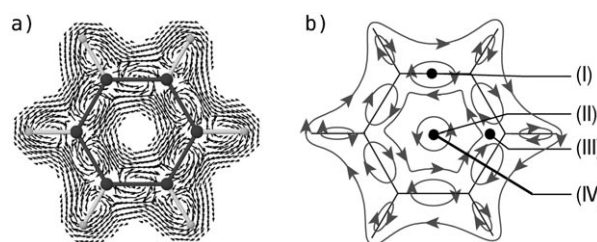


Abbildung 2. a) Charakteristische magnetisch induzierte Wahrscheinlichkeitsstromdichtevektoren (**J^B**) in der Molekülebene eines Benzolmoleküls. Der Magnetfeldvektor zeigt aus der Papierebene heraus. Sehr große und sehr kleine Vektoren sind nicht dargestellt. b) Darstellung der Stromwirbel aus (a): (I) zeigt einen diamagnetischen Wirbel, wobei der schwarze Punkt den Stagnationspunkt (SP) markiert, (II) einen paramagnetischen Wirbel-SP und (III) einen Stromsattel-SP; die fette Linie (IV) repräsentiert eine durch das Symmetriezentrum begrenzte Halbebene. Die Ströme, die durch diese Ebene fließen, integrieren zu einem diamagnetischen Beitrag von 15 nAT⁻¹ und einem paramagnetischen Beitrag von -5 nAT⁻¹, was zu einem diamagnetischen Gesamtstrom von 10 nAT⁻¹ für das Benzolmolekül in dieser Magnetfeldorientierung führt. Dieser Wert gilt als charakteristisch für 6e⁻-Hückel-Aromaten.^[13]

Die Gesamtheit der Stagnationspunkte eines Moleküls in einer **B**-Feld-Orientierung wird als Stagnationsgraph (SG) bezeichnet.^[16] Ein molekularer SG enthält immer mindestens eine Menge zusammenhängender Punkte, den Primärgraphen, der einem primären Wirbel in großer Entfernung vom Molekül entspringt (dieser ist entweder dia- oder paramagnetisch).^[16] Die SPe im Primärgraphen sind für gewöhnlich in etwa parallel zum **B**-Feld hin verbunden. Der SG kann andere unverbundene Teilgraphen und auch isolierte Punkte enthalten. Der gesamte SG eines Moleküls charakterisiert die Topologie eines von einem bestimmten **B**-Feld herrührenden **J^B**-Felds eindeutig.^[16]

Um die Natur von **J^B** in **4** zu untersuchen, wurde dessen Struktur auf einem korrelierten Ab-initio-Theorieniveau optimiert (MP2).^[11] Die resultierenden Strukturparameter sind teilweise in hervorragender Übereinstimmung mit den entsprechenden Parametern, die für **3** durch eine Analyse im Festkörper ermittelt wurden, während die Übereinstimmung der isotropen chemischen Verschiebungen nur qualitativ befriedigend ist (Abbildung 1). Die Unterschiede sind auf den Austausch der Tip-Substituenten in **3** gegen H in der Modellverbindung **4** zurückzuführen. Dies ist aufgrund der guten Übereinstimmung berechneter und experimentell ermittelter Abschirmungsparameter in Lit. [10] offenkundig. Zur Untersuchung der Topologie von **J^B** wurde der Magnetfeldvektor senkrecht zur Ebene *p* (definiert durch die Atome Si2-Si3-Si2'-Si3') gesetzt. In Abbildung 3a–g sind Beispielvektoren von **J^B** aus Ebenen parallel zu *p* in unterschiedlichen Abständen von 3 bis -3 bohr in Schritten von 1 bohr (≈ 0.53 Å) zu *p* gezeigt. Die dargestellten Vektoren sind aus einem Bereich gewählt, der die stark diamagnetischen Ströme [$\text{mod}(\mathbf{J}^B) > 2$ nAT⁻¹], die von den gefüllten Unterschalen der Atome herrühren^[18] (γ -Schleifen in Abbildung 3h), und auch sehr kleine Vektoren [$\text{mod}(\mathbf{J}^B) < 0.2$ nA/T] ausschließt. Daher zeigen die Abbildungen nur die betragsmäßig stärksten Vektoren, die hauptsächlich von den Valenzelektronen

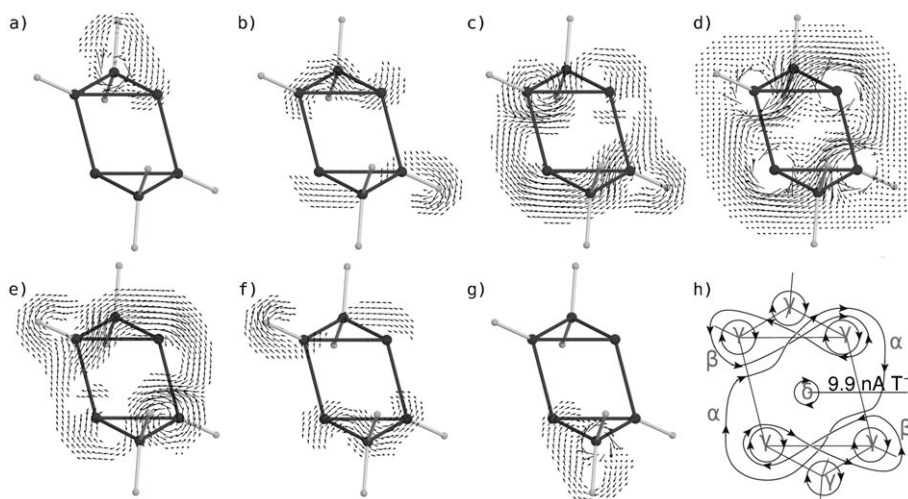


Abbildung 3. Schnittebenen parallel zur Si2-Si3-Si2'-Si3'-Ebene (p) und in unterschiedlichen Abständen z von p mit in **2** magnetisch induzierten Stromdichtevektoren bei auf p senkrecht stehendem homogenem \mathbf{B} -Feld. Ausgewählt sind Vektoren, die den signifikantesten Anteil der auf die Valenzelektronen zurückgehenden Stromdichten repräsentieren. a) $z = -1.61$ Å; b) $z = -1.06$ Å; c) $z = -0.53$ Å; d) $z = 0.00$ Å; e) $z = 0.53$ Å; f) $z = 1.06$ Å; g) $z = 1.61$ Å; h) Übersicht der Ringstromschleifen aus (a)–(g). Der Gesamtringstrom ergibt sich zu 9.9 nA T^{-1} (davon 10.1 nA T^{-1} diamagnetischer und 0.2 nA T^{-1} paramagnetischer Beitrag). Die mit griechischen Buchstaben bezeichneten Wirbel werden im Text diskutiert.

herrühren. In Abbildung 3h sind die berechneten Stromschleifen zusammengefasst.

Der größte Ringstrombeitrag kann der diamagnetischen (in Abbildung 3 im Uhrzeigersinn) Schleife α zugeordnet werden, die die beiden nichtsubstituierten Si-Atome Si3 und Si3' einschließt, nicht aber die einfach substituierten Si-Atome. Aus diesem Bild geht klar hervor, dass Si3 und Si3' durch die Stromschleife α magnetisch stark abgeschirmt sind. Die zwei geschlossenen Schleifen β umlaufen die Atome Si2 und Si2' tendenziell entgegen dem Uhrzeigersinn, während sie die Atome Si3 und Si3' im Uhrzeigersinn umlaufen. Daher sind die Atome Si3 und Si3' durch β zusätzlich abgeschirmt, während Si2 und Si2' entschirmt sind, weil die β -Schleife in der Nähe dieser Atome entgegen dem Uhrzeigersinn verläuft. Zusammen mit der Umgehung von Si2 und Si2' durch α lässt sich damit der große Unterschied der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Atome Si2(2') und Si3(3') erklären. Zusätzlich beeinflusst die Schleife α das Magnetfeld am Ort der Atome Si1 und Si1', die beide in die Stromdomäne von α ragen (Abbildung 3c und e), woraus deren ^{29}Si -NMR-Hochfeldverschiebung resultiert. Kleine Positionsunterschiede von Si1 (Si1') in **3** und **4** relativ zur Schleife α können auf diese Weise die beobachteten magnetischen Abschirmungen entscheidend beeinflussen. Dadurch kann auch ein Großteil der nicht vernachlässigbaren Unterschiede experimentell beobachteter und berechneter chemischer Verschiebungsparameter zwischen **3** und **4**, die für Si1 und Si1' mit $\Delta\delta = 65 \text{ ppm}$ am größten sind, erklärt werden.

Die numerische Integration von \mathbf{J}^{B} über eine Halbebene (symbolisiert durch die schwarze Linie in Abbildung 3h), die das Molekül parallel zur z -Achse und durch das Inversionszentrum schneidet, ergibt einen diamagnetischen Strombeitrag von 10.1 nA T^{-1} und einen nahezu verschwindenden pa-

ramagnetischen Strombeitrag von -0.2 nA T^{-1} . Der magnetisch induzierte Gesamtstrom ist damit insgesamt diamagnetisch und beträgt 9.9 nA T^{-1} . Weil dieser Wert etwa genauso groß ist wie der Wert für Benzol, sollte ein magnetisch induzierter Ringstrom fließen, der in seiner Größe typisch für aromatische Moleküle ist. Bemerkenswerterweise findet sich nach diesem Integrationsschema so gut wie kein paramagnetischer Anteil zum Gesamtstrom. Außerdem ist der zentrale Wirbel δ auch diamagnetisch. Dies bildet einen Gegensatz zu der Ringstromtopologie in Benzol sowie in allen planar-aromatischen Moleküle mit D_{nh} -Symmetrie, denn es kann auf mathematischer Grundlage gezeigt werden, dass in allen solchen Molekülen ein zentraler paramagnetischer Wirbel existieren muss (so wie er zum Beispiel in Abbildung 2 für Benzol dargestellt ist).^[15] Folglich können

die nichtplanaren Moleküle **3** oder **4**, die planare Si2-Si3-Si2'-Si3'-Gruppen beinhalten, aufgrund ihrer \mathbf{J}^{B} -Topologie nicht als planar-aromatische (oder analoge) Verbindungen klassifiziert werden. Die Tatsache, dass der integrierte Gesamtstrom, der durch **4** fließt, praktisch gleich groß ist wie jener, der durch Benzol fließt (in beiden Fällen etwa 10 nA T^{-1}), während der entsprechende NICS(0)-Wert (-24 ppm) in **4** mehr als doppelt so groß ist wie der in Benzol (-10 ppm), wird durch das Auftreten des zentralen paramagnetischen Gesamtstroms in herkömmlichen planar-aromatischen Molekülen erklärt. Dieser wirkt stets zu einem gewissen Grad ihren magnetischen Abschirmungseigenschaften entgegen. Das gilt insbesondere lokal für den NICS(0)-Bezugspunkt im Ringzentrum. Dieses für die Erörterung von NICS-Werten wichtige Caveat geht auf Lazeretti zurück.^[17]

Unsere Ergebnisse schließen die Klassifizierung von **3** und **4** als $6e^-$ -Hückel-Aromaten-Analoga aufgrund des fehlenden zentralen paramagnetischen Wirbels aus, da die Anwesenheit eines solchen eine notwendige Bedingung für das Vorliegen planarer (Hückel-)Aromatizität ist. Wir bemerken weiter, dass solche paramagnetischen Wirbel in nichtplanaren, aber zu Hückel-Aromaten analogen Systemen wie den homoaromatischen Verbindungen^[18] (z. B. Homotropylium- oder 1,3-Bishomotropylium-Kationen) ebenfalls vorliegen. Chemisch analoge Verbindungen teilen auf diese Art topologische Charakteristika von \mathbf{J}^{B} . Das Vorliegen eines zentralen diamagnetischen Wirbels in **3** und **4** erinnert daher viel mehr an die Situation in sphärischen Aromaten^[9,19] wie P_4 oder P_3As .^[20]

Aufgrund dieser Befunde möchten wir weitere Analysen der \mathbf{J}^{B} -Topologie als Methode zur systematischen Klassifizierung aromatischer Verbindungen anregen. Solche Untersuchungen von **3** und **4** und verwandten Verbindungen, die

auch eine detailliertere topologische Analyse auf der Grundlage der Ermittlung und der Auswertung von Stagnationsgraphen^[16,17] umfassen, sind zurzeit im Gange.

Eingegangen am 30. Juni 2010

Online veröffentlicht am 16. November 2010

Stichwörter: Clusterverbindungen ·

Magnetisch induzierte Ringströme · NMR-Spektroskopie ·

Silicium · Topologie

- [1] Beispiele: a) M. T. Swihart, S. L. Girshik, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 64; b) M. Shiratani, K. Koga, Y. Watanabe, *Thin Solid Films* **2003**, *427*, 1; c) W. M. Nakamura, H. Miyahara, K. Koga, M. Shiratani, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *100*, 082018; d) N. Ning, S. M. Rinaldi, H. Vach, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6234; e) N. Ning, H. Vach, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3297.
- [2] Beispiele: a) T. V. Torchynska, *Superlattices Microstruct.* **2009**, *45*, 267; b) M. Lopez del Puerto, M. Jain, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 035309; c) Ye. S. Shcherbina, T. V. Torchynska, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, S204.
- [3] Beispiele: a) D. K. Yu, R. Q. Zhang, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 7453; b) M. Tang, C. Z. Wang, W. C. Lu, K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 195413; c) X.-J. Li, C.-P. Li, J.-C. Yang, A. F. Jalbout, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1283; d) A. D. Zdetsis, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195437.
- [4] a) S. D. Chambreau, L. Wang, J. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5081; b) S. J. Peppernicka, K. D. D. Gunaratne, A. W. Castleman, Jr., *Int. J. Mass Spectr.* **2010**, *290*, 65.
- [5] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954.
- [6] G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7884.
- [7] Übersicht: A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745.
- [8] Übersicht: S. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678.
- [9] a) Z. Chen, A. Hirsch, S. Nagase, W. Thiel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15507; b) Z. Chen, S. Neukermans, X. Wang, E. Janssens, Z. Zhou, R. E. Silverans, R. B. King, P. von R. Schleyer, P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12829.
- [10] K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564.
- [11] Das MP2/TZVPP-Theorieniveau, wie es in TURBOMOLE^[12] implementiert ist, in Verbindung mit dem für die Berechnung von chemischen Verschiebungen in NMR-Spektren empfohlenen Parametern, wurde durchgängig verwendet. GIMIC^[13] wurde zur numerischen Berechnung und Integration von $\mathbf{J}^{\mathbf{B}}$ verwendet.
- [12] Turbomole 5.10: R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [13] J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952.
- [14] J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5151.
- [15] S. Pelloni, F. Faglioni, R. Zanasi, P. Lazzeretti, *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 012506.
- [16] J. A. N. F. Gomes, *Phys. Rev. A* **1983**, *28*, 559.
- [17] P. Lazzeretti, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2000**, *36*, 1.
- [18] Q. Zhang, S. Yue, X. Lu, Z. Chen, R. Huang, L. Zheng, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9789.
- [19] M. Reiher, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5442.
- [20] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8459.