

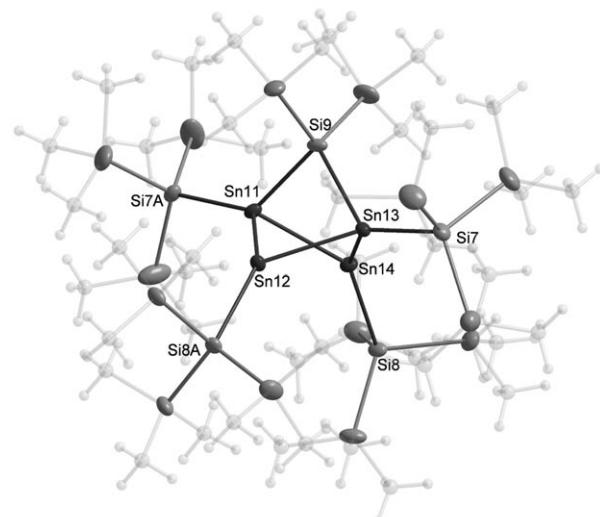
# [Sn<sub>4</sub>Si{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: eine Modellverbindung für den unerwarteten Übergang erster Ordnung eines Singulett-Biradikaloids zu einem klassisch gebundenen System\*\*

Claudio Schrenk, Adam Kubas, Karin Fink und Andreas Schnepf\*

Metalloide Clusterverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung M<sub>n</sub>R<sub>m</sub> ( $n > m$ ; M = Metall oder Halbmetall, R = Ligand) sind ideale Modellverbindungen für den Grenzbe- reich zwischen Molekül und Festkörperphase und ebnen den Weg zum Verständnis der Elementbildung ausgehend von oxidierten Verbindungen auf atomarer Ebene.<sup>[1]</sup> Im Falle des Elements Zinn konnten metalloide Clusterverbindungen erstmals über reduktive Kupplung von Sn<sup>II</sup>-Verbindungen wie SnCl<sub>2</sub> hergestellt werden.<sup>[2]</sup> Kürzlich konnte gezeigt werden, dass metalloide Zinncluster auch zugänglich sind, indem die Disproportionierung einwertiger Zinnhalogenide genutzt wird.<sup>[3]</sup> Die Monohalogenide werden dabei unter Verwendung der präparativen Kokondensationstechnik hergestellt,<sup>[4]</sup> und durch Umsetzung von z. B. SnBr mit LiSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> kann die metalloide Clusterverbindung [Sn<sub>10</sub>[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub>] (**1**) in ca. 17% Ausbeute erhalten werden.<sup>[5]</sup> Da nur sechs der zehn Zinnatome in **1** an einen Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden binden, ist die formale mittlere Oxidationsstufe aller Zinnatome in **1** 0.6. Folglich ist der metalloide Cluster **1** ein Reduktionsprodukt der Disproportionierung hin zu elementarem Zinn.<sup>[6]</sup> Da die Reaktion von einwertigem SnBr ausgeht, müssen auch Verbindungen mit einer mittleren Oxidationszahl der Zinnatome größer als eins im Reaktionsgemisch vorliegen. Erste Beispiele solcher Verbindungen sind das anionische Stannylen [Sn{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>-</sup> und das Cyclotristannen [Sn<sub>3</sub>{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>2-</sup> (**2**), bei denen die jeweilige mittlere Oxidationsstufe der Zinnatome +2 bzw. +1.3 beträgt.<sup>[7]</sup> Im Cyclotristannen **2** zwingt der sterische Anspruch der Liganden die Doppelbindung in eine planare Anordnung, sodass in **2** die kürzeste Zinn-Zinn-Doppelbindung mit einem Sn-Sn-Abstand von 258 pm gefunden wird. Da **2** nur zusammen mit dem metallocidem Cluster [Sn<sub>10</sub>[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub>] (**1**) erhalten wird, sind weitere Untersuchungen an **2** durch die Gegenwart von **1** gestört. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine Kris-

tallisation von **2** ausgehend von der Reaktionslösung versucht. Während dieser Versuche konnten weitere schwarze, rautenförmige Kristalle isoliert werden, in denen laut Ein- kristallstrukturanalyse ein bis dahin unbekanntes Kristall- system vorliegt. Bei der Lösung der Kristallstruktur zeigte sich, dass der metallocide Cluster **1** erneut im Kristall vorhanden ist,<sup>[8]</sup> der dieses Mal zusammen mit der neuen poly- edrischen Verbindung [Sn<sub>4</sub>Si{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) ko- kristallisiert. Die Molekülstruktur von **3** kann als schmetterlingsförmig verzerrter Vierring aus vier Zinnatomen be- schrieben werden, der von einer Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe über- dacht wird (Abbildung 1). Zusätzlich ist jedes Zinnatom an einen Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden mit leicht variierenden Sn-Si- Abständen von ca. 261 (Sn11-Si7A, Sn13-Si7) und 265 pm (Sn14-Si8, Sn12-Si8A) gebunden. Die überdachende Si- (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe wird sehr wahrscheinlich durch Abbaure- aktion des Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden gebildet; ein plausibler Me- chanismus ist in den Hintergrundinformationen angegeben.

Die Zinn-Zinn-Abstände innerhalb des Sn<sub>4</sub>-Rings von **3** sind mit 283–285 pm im Bereich normaler Zinn-Zinn-Ein-



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von [Sn<sub>4</sub>Si{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**). Die Methylgruppen sind mit 50 % Transparenz dargestellt (Schwingungs- ellipsoide mit 25 % Wahrscheinlichkeit sind nur für Zinn und Silicium angegeben). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Sn11-Sn12 284.22(8), Sn12-Sn13 283.16(8), Sn13-Sn14 284.85(8), Sn14-Sn11 284.47(8), Sn12-Sn14 381.8(1), Sn11-Sn13 356.3(1), Sn11-Si7A 261.2(2), Sn13-Si7 260.6(2), Sn12-Si8A 264.4(2), Sn14-Si8 264.8(2), Si9-Sn11 263.2(2), Si9-Sn13 262.4(2), Sn14-Sn12-Si8a 127.00(1), Sn12-Sn14-Si8 125.39(1), Sn13-Sn12-Sn11 77.82(3), Si8A-Sn12-Sn11 137.66(5), Sn11-Si9-Sn13 85.37(7).

[\*] C. Schrenk, Prof. Dr. A. Schnepf

Institut für anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen  
Universitätsstraße 5–7, 45117 Essen (Deutschland)  
E-Mail: andreas.schnepf@uni-due.de

A. Kubas, Priv.-Doz. Dr. K. Fink

Institut für Nanotechnologie,  
Karlsruher Institut für Technologie, KIT-Campus Nord  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung sowie Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. Christian Schenk und Dr. E. Barnes für hilfreiche Diskussionen. A.K. und K.F. danken der DFG für finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB TRR88.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102662> zu finden.

fachbindungen. Das überdachende Siliciumatom ist an zwei Zinnatome mit einem mittleren Sn-Si-Abstand von 263 pm gebunden, was ebenfalls im Bereich einer normalen Einfachbindung liegt, sodass sich eine annähernd tetraedrische Anordnung der Bindungen und eine Koordinationszahl von vier für die beiden Zinnatome Sn11 und Sn13 ergeben. Die Koordinationszahl der beiden anderen Zinnatome im schmetterlingsförmigen  $\text{Sn}_4$ -Ring (Sn12, Sn14) ist demgegenüber drei. So ist der Zinn-Zinn-Abstand zwischen den beiden Atomen mit 382 pm deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien (280 pm).<sup>[9]</sup> Darüber hinaus sind die Abstände zum zentralen Siliciumatom (Si9) des überdachenden  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Fragmentes mit 360 pm zu groß für eine Bindungsbildung. Wegen dieser Anordnung ist zu erwarten, dass in **3** eine nichtklassische Bindungssituation vorliegt.

Dabei ist vor allem die Frage interessant, ob zwischen den beiden Zinnatomen mit der Koordinationszahl drei (Sn12, Sn14) eine bindende Wechselwirkung vorhanden ist. Diese beiden Zinnatome können in erster Näherung als Radikalzentren gesehen werden. Für **3** wird jedoch kein EPR-Signal gefunden, und quantenchemische Rechnungen<sup>[10]</sup> sagen den Singulettzustand als den Grundzustand voraus [ $\Delta E(\text{Singulett} \rightarrow \text{Triplet}) = 48.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ]. Somit kann **3** als eine Singulett-biradikaloide Verbindung beschrieben werden,<sup>[11]</sup> wie es bei den Propellanen der Zusammensetzung  $\text{E}_5\text{R}_6$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ ; R = organischer Ligand, z. B.: 1,3,5-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[12]</sup> oder bei den viergliedrigen Heterocyclen P<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>[13]</sup> oder B<sub>2</sub>P<sub>2</sub> der Fall ist.<sup>[14]</sup>

Eine zum  $\text{Sn}_4\text{Si}$ -Kern von **3** vergleichbare Anordnung von fünf Atomen aus der 14. Gruppe wurde vor Kurzem von Power et al. in der metalloiden Clusterverbindung  $[\text{Ge}_5\text{Ar}_4]$  (**4**; Ar = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) gefunden.<sup>[15]</sup> In **4** überdacht ein nacktes Germaniumatom einen schmetterlingsförmigen Ge<sub>4</sub>-Ring, was ebenfalls zu zwei Germaniumatomen der Koordinationszahl drei führt. Offensichtlich ist eine solche Anordnung bei subvalenten Verbindungen der 14. Gruppe bevorzugt. Eine genauere Analyse der Molekülstruktur von **3** zeigt jedoch signifikante Unterschiede in der Molekülgeometrie von **3** und **4** (Abbildung 2). In **3** sind die Sn-Atome mit der Koordinationszahl drei nahezu planar von den drei Bindungspartnern umgeben (Winkelsumme: 350°), während in **4** eine pyramidale Anordnung vorliegt (Winkelsumme: 309°).<sup>[16]</sup>

Diese unterschiedlichen Anordnungen führen zu unterschiedlichen Bindungen im E<sub>5</sub>-Polyeder, wie auch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen an **3** und **4** zeigen. Der größte Unterschied zwischen **3** und **4** wird bei Betrach-

tung der gemeinsamen Elektronenzahl (shared electron number, SEN)<sup>[17]</sup> der Zwei-Zentren-Bindungen zwischen den beiden Tetrelatomen mit Koordinationszahl drei erkennbar: In **3** findet man eine deutlich von null verschiedene SEN von 0.21, während in **4** an gleicher Stelle eine SEN von 0.02 berechnet wird. Dieser Befund zeigt, dass in **3** eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Zinnatomen der Koordinationszahl drei vorliegt, obwohl der Sn-Sn-Abstand mit 382 pm zu groß für eine Einfachbindung ist. Zum anderen zeigen die Ergebnisse, dass bei Änderung der Anordnung der Liganden (planar gegenüber pyramidal) ein Bindungspfad entsteht oder verschwindet.

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Ligandenanordnung haben wir weitere Rechnungen am Modellsystem  $[(\text{SiH}_3)_4\text{Sn}_4\text{SiH}_2]$  (**3a**; jede SiMe<sub>3</sub>-Gruppe in **3** ist durch ein Wasserstoffatom ersetzt) durchgeführt. Dabei wurde der Sn-Sn-Si-Winkel  $\alpha$  (Abbildung 3) systematisch von 88 bis 213° verändert, wobei alle anderen Strukturparameter energieminiert wurden (für Details siehe *Experimentelles und Methoden*). Für den Singulett- und den Tripletztzustand wurden für alle Anordnungen CASSCF-Rechnungen<sup>[18]</sup> (CASSCF = complete active space self-consistent field) durchgeführt. Der für die CASSCF-Rechnungen verwendete aktive (2,2)-Raum (zwei Elektronen in zwei Orbitalen) enthält die Orbitale der Zinnatome mit Koordinationszahl drei, die nicht zur Bildung einer Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-(2c2e)-Bindung verwendet werden. Das CASSCF-Verfahren ermöglicht die Berechnung elektronischer Zustände mit mehr als einer Elektronenkonfiguration, was sich als entscheidend für die Berechnung biradikaloider Verbindungen erwiesen hat.<sup>[12d, 19]</sup> Durch die Besetzungszahlen  $n_1$  und  $n_2$  sowie die Orbitalenergien  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  der natürlichen Orbitale aus der CASSCF(2,2)-Rechnung für den Singulettgrundzustand<sup>[20]</sup> erhält man weitere Einblicke in die Art der Bindung zwischen den dreifach koordinierten Zinnatomen. Es können drei Bereiche (I–III) identifiziert werden (Abbildung 3), die bei einem Sn-Sn-Si-Winkel  $\alpha$  von ca. 135 und 185° erstaunlicherweise durch scharfe Übergänge getrennt sind, die Übergänge erster Ordnung ähneln; der experimentelle Wert für **3** liegt mit  $\alpha = 126^\circ$  nahe dem Übergang zwischen den Bereichen I und II.<sup>[21]</sup>

In den in Abbildung 3 dargestellten Bereichen (I–III) ergeben sich sowohl bei den Strukturparametern als auch bei der elektronischen Struktur von **3a** große Unterschiede. Die Bereiche können dabei wie folgt beschrieben werden:

Bereich I: Für Winkel  $\alpha < 135^\circ$  wird eine elektronische Situation gefunden, die typisch für Singulett-Biradikaloide ist: Die Besetzungszahl  $n_1$  des bindenden Orbitals liegt zwischen 1.7 und 1.8 und ist somit deutlich kleiner als der Wert für eine normale 2c2e-Bindung ( $n_1 = 2$ ). Zudem ergeben die Rechnungen eine Singulett-Triplet-Aufspaltung zwischen 0.6 und 1.2 eV und einen Sn1-Sn2-Abstand, der größer als 350 pm ist. Die aktiven Orbitale können dabei als voneinander wegzeigende,  $\text{sp}^3$ -artige Hybridorbitale beschrieben werden (Abbildung 4a). Damit ist die Bindungssituation vergleichbar mit der anderer biradikaloider Verbindungen.<sup>[12d, 19, 22]</sup> Interessanterweise steigt der biradikaloide Charakter mit zunehmendem Winkel  $\alpha$ , d. h. bei zunehmender Planarität, wobei der p-Charakter der aktiven Orbitale immer weiter zunimmt.

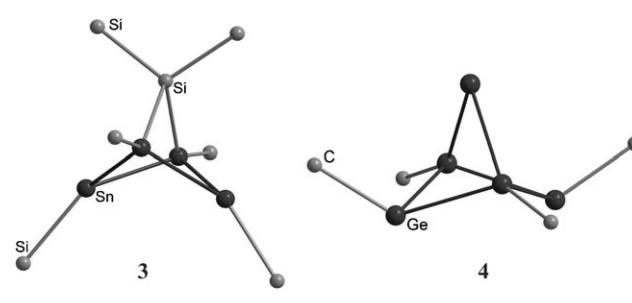
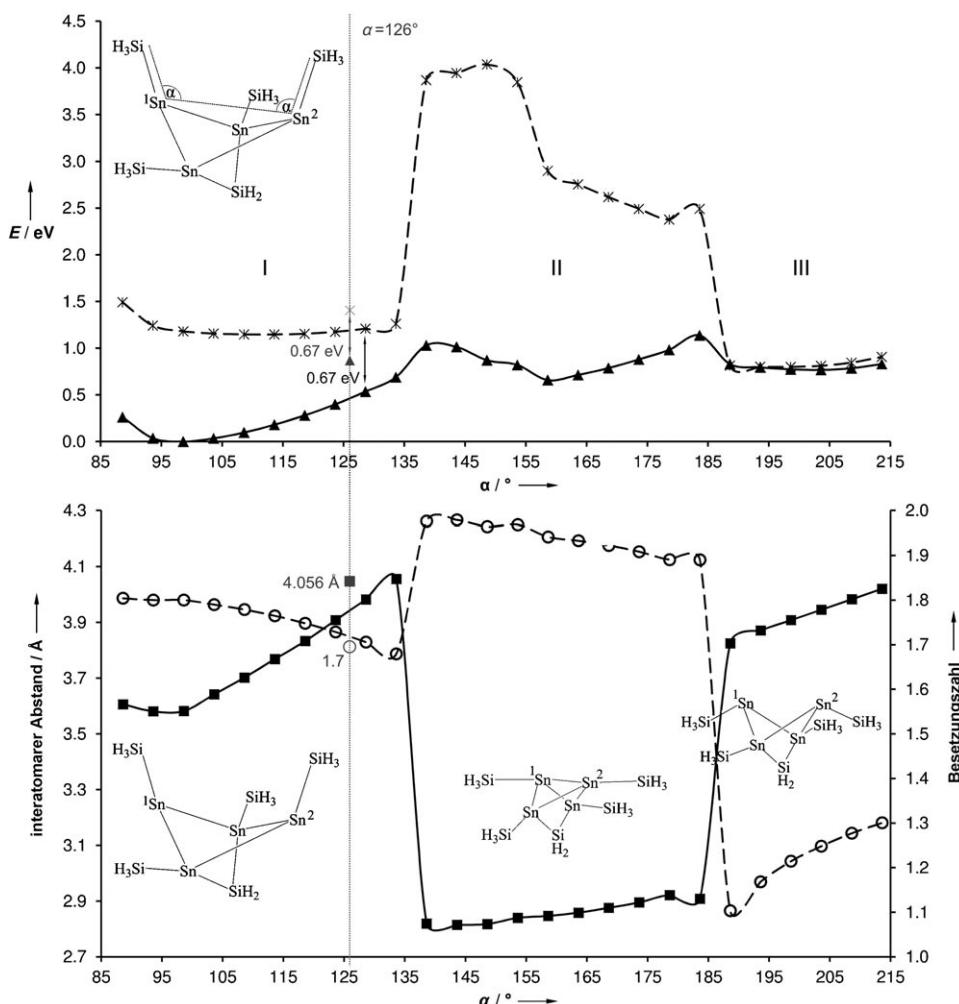
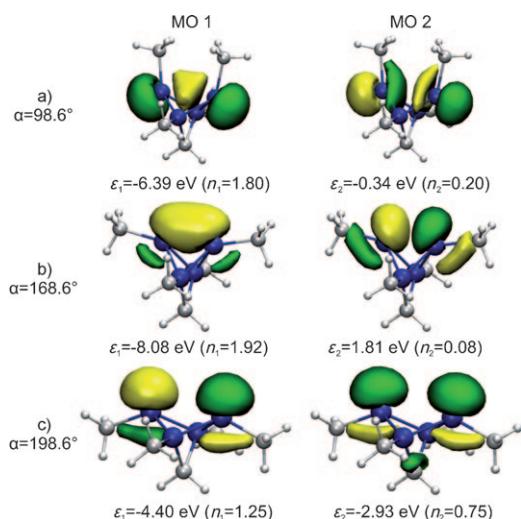


Abbildung 2. Anordnung der Zentralatome in **3** und **4**. Nur die direkt an den Cluster gebundenen Ligandenatome sind abgebildet.



**Abbildung 3.** Oben: Berechnete Energien der Modellverbindung **3a** im Singulett- ( $\blacktriangle$ ) und im Tripletztzzustand ( $\times$ ) als Funktion des Sn-Sn-Si-Winkels  $\alpha$ . Unten: Winkelabhängigkeit der Sn-Sn-Bindungslänge zwischen Sn1 und Sn2 ( $\blacksquare$ ) sowie die Besetzungszahl  $n_1$ , die aus CASSCF-Rechnungen für den Singulettzustand erhalten wird ( $\circ$ ). (Die Struktur von **3a** in den Bereichen I, II und III ist ebenfalls abgebildet.) Der experimentelle Wert für **3** ( $\alpha = 126^\circ$ ) ist durch eine gepunktete, senkrechte Linie verdeutlicht.



**Abbildung 4.** Natürliche Orbitale der CASSCF-Rechnungen für **3a** für drei repräsentativ ausgewählte Winkel  $\alpha$  für die Bereiche a) I, b) II und c) III.

Bereich II: In diesem Bereich wird die Anordnung der Substituenten an den Zinnatomen mit Koordinationszahl drei mit zunehmendem Winkel  $\alpha$  stärker pyramidal. Dies hat zur Folge, dass die aktiven Orbitale wieder  $sp^3$ -Charakter erhalten (Abbildung 4b). Der Sn-Sn-Abstand liegt dabei zwischen 280 und 300 pm – typisch für eine Einfachbindung –, und die Besetzungszahl  $n_1$  ist ebenfalls nahe 2.0. Zusätzlich ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung größer als 2 eV, was ebenfalls auf eine klassische Zinn-Zinn-Einfachbindung schließen lässt.

Bereich III: Für Winkel  $\alpha > 185^\circ$  ordnen sich die aktiven Orbitale parallel zueinander an (Abbildung 4c), was zu einer schwächeren Wechselwirkung führt. Der Sn-Sn-Abstand steigt auf Werte  $> 370$  pm. Die elektronische Struktur ist dabei typisch für ein klassisches Biradikal, d.h., die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist nahe null (0.01–0.1 eV), und beide aktiven Orbitale sind einfach besetzt.

Dieser Befund zeigt eindeutig, dass die Anordnung der Liganden einen direkten Einfluss auf die Bindungsverhältnisse zwischen den dreifach koordinierten Zinnatomen hat.<sup>[22]</sup>

Die hier vorgestellten Rechnungen belegen außerdem, dass die Übergänge zwischen I (Singulett-Biradikaloid), II (2c2e-Bindung) und III (Triplet) sehr scharf sind. Dies bedeutet: Bereits kleine Änderungen von  $\alpha$  führen zu drastischen Änderungen der Bindung und damit auch des chemischen Verhaltens! Dieser unerwartete Befund ist von generellem Interesse, z.B. für biokatalytische Prozesse, wo Enzyme in einem so genannten entatischen Zustand vorliegen.<sup>[23]</sup> Ob der elektronische Grundzustand katalytischer Systeme mit kleinen Änderungen im Ligandensystem drastisch veränderbar ist, bleibt dabei eine offene Frage.

Zusammenfassend haben wir die neue polyedrische Verbindung **3** vorgestellt, bei der der große sterische Anspruch der  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden die beiden dreifach koordinierten Zinnatome (Sn12 und Sn14) in eine fast planare Anordnung zwingt. Die äußerst lange Sn-Sn-Bindung von 382 pm zwischen den beiden Zinnatomen ist dabei in Einklang mit einem biradikaloiden Charakter von **3**. Quantenchemische Rech-

nungen an der Modellverbindung **3a** zeigen außerdem, dass durch Ändern des Sn-Sn-Si-Winkels  $\alpha$  ein scharfer Übergang, der einem Übergang erster Ordnung ähnelt, zwischen einem biradikaloiden und einem klassisch gebundenen Zustand sowie zwischen dem klassisch gebundenen Zustand und einem echten Biradikal stattfinden kann. Da der entsprechende Sn-Sn-Si-Winkel  $\alpha$  in **3** mit  $126^\circ$  nahe dem berechneten kritischen Winkel von  $136^\circ$  zwischen den Bereichen I und II liegt, kann **3** als ideale Modellsubstanz für weiterführende Untersuchungen zu diesem allgemeinen Thema gesehen werden.<sup>[24]</sup>

## Experimentelles und Methoden

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff oder im Vakuum in Schlenk-Gefäßen an einer Schlenk-Apparatur durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Molekularsieb vorgetrocknet. THF wurde in Gegenwart von Natriumbenzophenon destilliert. SnBr wurde unter Verwendung einer selbstgebauten Kokondensationsapparatur hergestellt.<sup>[3,25]</sup>

**Synthese von 3-1:** Eine metastabile Sn<sup>1</sup>Br-Lösung wird über Kokondensationstechnik hergestellt, wobei 1.88 g (15.8 mmol) Zinn und 20 mmol HBr-Gas bei  $1240^\circ\text{C}$  reagieren. Das entstehende Sn<sup>1</sup>Br wird bei  $-196^\circ\text{C}$  zusammen mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und  $\text{NBu}_3$  im Volumenverhältnis 4:1 kondensiert. Das Gemisch wird auf  $-78^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei eine metastabile Lösung von Sn<sup>1</sup>Br erhalten wird. Diese Lösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung aus 10.6 g (22 mmol)  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{THF}$  in 50 mL Toluol versetzt. Das so erhaltene schwarze Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein schwarzer Rückstand zurück, der anschließend mit ca. 150 mL Pentan extrahiert wird. Durch Kühlen des entstandenen schwarzen Extraktes auf  $-30^\circ\text{C}$  werden tiefrote, rhombische Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{thfLiSn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3])_3]$  (50 mg) erhalten.

Weitere Aufkonzentration des Pentanextraktes und erneute Kühlung auf  $-30^\circ\text{C}$  führen zu schwarzen, blockartigen Kristallen des metalloiden Clusters  $[\text{Sn}_{10}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6]$  (400 mg). Nach Zugabe von 1 mL THF zum aufkonzentrierten Pentanextrakt bilden sich schwarze, rautenförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Sn}_4\text{Si}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_4(\text{SiMe}_3)_2] \cdot [\text{Sn}_{10}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6]$  (**3-1**) (200 mg).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 0.03$  (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.24 ppm (s, 108H,  $\text{CH}_3$ ). <sup>13</sup>C-NMR: (100 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 5.4$  ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ), 5.6 ppm ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ ). <sup>29</sup>Si-NMR (60 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -7.3$  ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ ),  $-12$  ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ),  $-117$  ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ),  $-119$  ppm ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ ).

Technische Details zu den quantenchemischen Rechnungen an der Modellverbindung **3a**: Um einen eindimensionalen Ausschnitt aus der Potentialenergiehyperfläche von **3a** zu erhalten, wurde unter Verwendung des gradientenkorrinierten BP86-Funktionalen<sup>[26]</sup> in Verbindung mit einem def2-TZVP-Basisatz<sup>[27]</sup> und dem dazugehörigen Pseudopotential<sup>[28]</sup> für die Zinnatome eine Reihe von Strukturoptimierungen auf DFT-Niveau durchgeführt. Drei elektronische Zustände wurden berücksichtigt: ein geschlossenschaliger Singulettzustand, ein Tripletzustand und ein Zustand mit gebrochener Spinsymmetrie (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Zur effizienten Berechnung der Coulomb-Integrale wurde die RI-Näherung<sup>[29]</sup> (RI = resolution of identity) verwendet. Für alle geometrischen Anordnungen wurden mit dem Programm paket ORCA<sup>[30]</sup> CASSCF-Rechnungen (def2-TZVP-Basisatz) durchgeführt. Als Startorbitale dienten dabei natürliche Orbitale einer MP2-Grundzustandsrechnung (MP2 = Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung), wiederum mit dem def2-TZVP-Basisatz. Es zeigte sich, dass jeweils zwei der natürlichen Orbitale Besetzungszahlen zwischen 1.8 und 0.2 aufwiesen. Diese beiden Orbitale entsprachen in der CASSCF-

Rechnung dem aktiven Raum, (2,2). Sie sind an den dreifach koordinierten Zinnatomen lokalisierte Linearkombinationen der beiden Valenzorbitale, die nicht in die Ligandenbindungen eingebunden sind.

**Einkristallstrukturanalyse:** Kristalldaten und Einzelheiten der Einkristallstrukturanalyse für  $[\text{Sn}_4\text{Si}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_4(\text{SiMe}_3)_2] \cdot [\text{Sn}_{10}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6]$  (**3-1**):  $\text{Sn}_{14}\text{Si}_{43}\text{C}_{96}\text{H}_{288}\text{C}_5\text{H}_{12}$ ;  $M_r = 4384.94 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.35 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca_2_1$ ,  $a = 45.082(9)$ ,  $b = 24.225(5)$ ,  $c = 18.901(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 20641(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.411 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 1.942 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 45.38^\circ$ , 185827 gemessen, 27492 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0552$ ), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.5890/0.8922),  $R_1 = 0.0336$ ,  $wR_2 = 0.0841$ . Stoe-IPDS(II)-Diffraktometer ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 150 \text{ K}$ ). Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle berechneten Reflexe verfeinert (verwendete Programme: SHELXS und SHELXL<sup>[31]</sup>). Die Schweratome wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen nach einem Reitermodell berücksichtigt. CCDC 781709 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 18. April 2011  
Online veröffentlicht am 22. Juni 2011

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Computerchemie · Singulett-Biradikaloide · Subhalogenide · Zinn

- [1] A. Schnepf, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2079–2092; H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4125–4163; A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745–758; H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131–3136.
- [2] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439–4443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333–4337; G. Prabasankar, A. Kempfer, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344–7347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234–7237.
- [3] A. Pacher, C. Schrenk, A. Schnepf, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 941–944.
- [4] C. Schrenk, R. Köppe, I. Schellenberg, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1541–1548.
- [5] C. Schrenk, I. Schellenberg, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1872–1876.
- [6] Eine weitere große Gruppe polyedrischer Clusterverbindungen der 14. Gruppe sind die Zintl-Anionen, die ausgehend vom Element durch Reduktion hergestellt werden. Folglich sind metalloide Cluster und Zintl-Anionen durch den Zustand des Elements getrennt. Übersichtsartikel zur Chemie der Zintl-Anionen der 14. Gruppe: S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692; S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670.
- [7] C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6756–6758.
- [8] Eine Abbildung der asymmetrischen Einheit findet sich in den Hintergrundinformationen.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1002–1041.
- [10] Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem RI-DFT-Modul des Programm paketes Turbomole unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktionalen durchgeführt.<sup>[26]</sup> Die Basissätze sind von TZVPP-Qualität. Die Besetzungszahlen wurden aus einer Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse erhalten. Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–

- 354; RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290; TZVPP: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577; Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse: E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3320–3324; K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 81–104; R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42, 33–45; C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, 68, 231–245.
- [11] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007–1043.
- [12] a) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6454–6456; b) C. Drost, M. Hildenbrand, P. Lönnecke, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25, 93–98; c) A. F. Richards, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, 23, 4009–4011; d) D. Nied, W. Klopper, F. Breher, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1439–1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1411–1416; e) D. Nied, R. Köppe, W. Klopper, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10264–10265.
- [13] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555–557.
- [14] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880–1881.
- [15] A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, 23, 2841–2844.
- [16] Die Änderung der Anordnung wird durch den sterischen Druck des  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden begünstigt (ähnlich zu **3**, wo an das überdachende Atom der Schmetterlingsanordnung ebenfalls  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen gebunden sind).
- [17] Die SENs für Bindungen sind ein verlässliches Maß für die Stärke einer kovalenten Bindung. Beispielsweise beträgt die SEN für die Sn-Sn-Einfachbindung in  $[(\text{SiH}_3)_3\text{Sn-Sn}(\text{SiH}_3)_3]$  1.11 und für die Doppelbindung in  $[(\text{SiH}_3)_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{SiH}_3)_2]$  1.48.
- [18] B. O. Roos, P. R. Tylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1980**, 48, 157–173.
- [19] C. Schenk, A. Kracke, K. Fink, A. Kubas, W. Klopper, M. Neu-maier, H. Schnöckel, A. Schnepf, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2518–2524.
- [20] Im Folgenden wird für die Besetzungszahl des energetisch günstigeren natürlichen Orbitals 1 die Bezeichnung  $n_1$  verwendet. Das zweite natürliche Orbital hat die Besetzungszahl  $n_2 = 2 - n_1$ .
- [21] Der vergleichbare Ge-Ge-C-Winkel  $\alpha$  in **4** ( $216^\circ$ ) liegt nicht in der Nähe des Übergangs vom Bereich II zu Bereich III.
- [22] Ähnliche Ergebnisse wurden kürzlich für eine bicyclische [2.2.0]-Germaniumverbindung erhalten. Allerdings wurden in diesen Rechnungen die in Abbildung 3 gezeigten Übergänge nicht untersucht; X. Wang, Y. Peng, Z. Zhu, J. C. Fettinger, P. P. Power, J. Guo, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4697–4701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4593–4597.
- [23] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2005**, S. 24–26.
- [24] Die genaue Analyse der Kristallstruktur zeigt, dass die größten Restelektronendichten (1.3 und 1.1  $\text{e} \text{\AA}^{-3}$ ) nahe den Zinnatomen mit Koordinationszahl drei gefunden werden. Der Abstand zwischen diesen Maxima der Restelektronendichte beträgt 260 pm und ist damit vergleichbar dem Sn-Sn-Abstand im „gebundenen“ Bereich II. Weitere Untersuchungen unter Verwendung von Synchrotronstrahlung sind geplant, um einen tieferen Einblick zu gewinnen und um festzustellen, ob beide Isomere, d.h. Singulett-Biradikaloid und klassische Form mit 2c2e-Bindung, nebeneinander im Kristall vorliegen.
- [25] R. Köppe, A. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2914–2918.
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [27] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [28] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563–2569.
- [29] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–60; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124; F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [30] ORCA V2.7.0, ein Ab-Initio, DFT- und semiempirisches Programm paket zur Bestimmung der elektronischen Struktur, entwickelt von Frank Neese, Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Deutschland; verfügbar von <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Version 5.1, Bruker AXS, **1998**.