

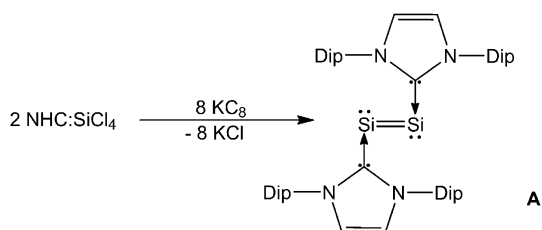
Ein stabiles biradikaloides Singulett-Siladicarben: (L)₂Si**

Kartik Chandra Mondal, Herbert W. Roesky,* Martin C. Schwarzer, Gernot Frenking,*
Benedikt Niepötter, Hilke Wolf, Regine Herbst-Irmer und Dietmar Stalke*

Professor Cameron Jones zum 50. Geburtstag gewidmet

Silicium, das höhere Homologe des Kohlenstoffs, zeigt häufig im Vergleich zu seinem Schwisterelement eine völlig andere Reaktivität. So favorisiert Silicium eine positive Ladung, wenn es an elektronegativere Atome bindet. Verbindungen, die das Silicium in niederen Oxidationsstufen enthalten, stellen eine besonders wichtige Verbindungsklasse dar. Sie ermöglichen die Aktivierung kleiner organischer Moleküle, die mit Übergangsmetallen nicht aktivierbar sind.

2008 berichteten Robinson et al.^[1] über das Addukt zweier N-heterocyclischer Carbene (NHC) mit einem Disilicium **A** (Schema 1). Sie stellten dieses außergewöhnliche



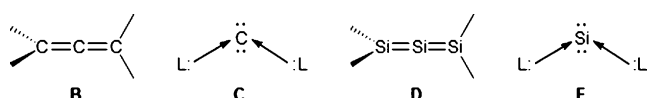
Schema 1. Synthese von NHC:Si=Si:NHC (**A**). NHC = N-heterocyclisches Carben. Dip = 2,6-Diisopropylphenyl.

Molekül durch Reduktion des Addukts von NHC mit SiCl₄ unter Verwendung von KC₈ her. Die Siliciumatome liegen hier in der formalen Oxidationsstufe null vor. Die Struktur von **A** wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall

untersucht. Das C→Si=Si←C-Grundgerüst von **A** weist einen Si=Si←C-Winkel von 93.37(5)° sowie außergewöhnlich lange Si-C-Bindungen von 1.9271(15) Å auf (Schema 1).

Kira et al.^[2,3] synthetisierten das erste Trisilaallen mit einem Si=Si=Si-Winkel zwischen 136.49(6) und 135.46(5)°. Die Röntgenstrukturuntersuchungen an diesem hochflexiblen Molekül zeigen sogar bei tiefen Temperaturen eine dynamische Fehlordnung des Moleküls.^[4] Trisilaallene haben eine gewinkelte Struktur und unterscheiden sich deutlich von ihren Kohlenstoffanaloga. Erklärungen zu diesen Unterschieden wurden von Frenking et al.^[5,6] veröffentlicht.

In kürzlich veröffentlichten Artikeln von Bertrand et al.,^[7,8] Fürstner et al.^[9] sowie Frenking et al.^[10–12] konnten diese sowohl anhand experimenteller Untersuchungen als auch durch DFT-Rechnungen zeigen, dass das allenartige Molekül **B** (Schema 2) ebenso in der Struktur der Form **C**



Schema 2. Strukturen eines Allens (**B**), eines Carbons (**C**), eines Trisilaallens (**D**) und eines Silylons (**E**).

erhalten werden kann, wenn das zentrale C⁰-Atom an Liganden **L** gebunden wird, die als Donorliganden fungieren können. Beispiele für diese Liganden sind Phosphorane oder auch NHCs. Verbindung **C** mit der allgemeinen Formel C(L)₂, die zwei freie Elektronenpaare aufweist, wird in Analogie zu den Carbenen, die nur ein freies Elektronenpaar aufweisen, als Carbon bezeichnet.^[10–12] Handelt es sich bei dem Liganden **L** um ein Carben, so wird die Verbindung gemeinhin als Carbodicarben bezeichnet.^[10,11] Auch für den Fall der Siliciumanaloga des Allens ist eine äquivalente Bindungssituation **D** vorstellbar. So legen theoretische Studien von Frenking et al.^[5,6] die Vermutung nahe, dass das von Kira et al.^[3] synthetisierte Trisilaallen eher als Silylon Si(L)₂ **E** angesehen werden sollte. Dies würde den geringen Si-Si-Si-Bindungswinkel sowie die Tatsache, dass die terminalen Siliciumatome nicht in der für Allene typischen orthogonalen Position zueinander stehen, erklären.

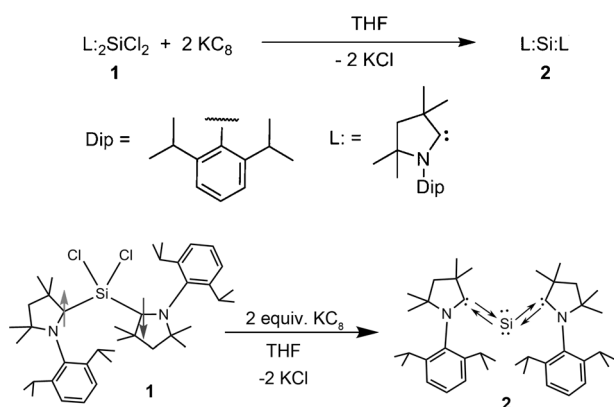
Ausgehend von diesen höchst interessanten Ergebnissen begannen wir eine Verbindung mit einem alternierenden C-Si-C-Grundgerüst herzustellen, in dem das Siliciumatom zentral in einer allenartigen Einheit steht. Als Ausgangssubstanz verwendeten wir dabei (L)₂SiCl₂ (**1** in Schema 3).^[13] Die Verbindung wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie X-Band-EPR-Untersuchungen charakterisiert. Es

[*] Dr. K. C. Mondal, Prof. H. W. Roesky, B. Niepötter, H. Wolf, Dr. R. Herbst-Irmer, Prof. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: hroesky@gwdg.de
dstalke@chemie.uni-goettingen

M. C. Schwarzer, Prof. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] H.W.R. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG RO224/60-1) für die Unterstützung. Die Autoren danken Prof. Dr. Marina Bennati, Dr. Igor Tkach und Dr. Claudia Stückl für die EPR-Messungen und Felix Klink für UV/Vis-Messungen. D.S. dankt dem DFG-Schwerpunktprogramm 1178 und dem DNRG-geförderten Centre of Materials Crystallography (CMC) für Unterstützung sowie dem Land Niedersachsen für ein Stipendium im Rahmen des PhD-Programms Catalysis for Sustainable Synthesis (CaSuS).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208307> zu finden.



Schema 3. Syntheseroute zur Herstellung von **2** aus **1** durch Reduktion mit KC_8 .

stellte sich heraus, dass es sich dabei um ein Molekül handelt, dass in zwei Polymorphen mit gepaarten und zwei ungepaarten, an den Carbenkohlenstoffatomen lokalisierten Elektronen vorkommt.^[13] Bei dem Liganden **L**: handelt es sich um ein cyclisches Alkylaminocarben (cAAC).^[7,8] Das Siliciumatom in **1** weist eine verzerrte Tetraedergeometrie auf. Während der Reaktion wurde **1** mit zwei Äquivalenten KC_8 zu Verbindung **2** reduziert, die nunmehr lediglich das zentrale Siliciumatom mit zwei koordinierten cAAC-Liganden **L**: enthält. Über eine solche Verbindung eines einzelnen Siliciumatoms, das durch zwei Carbenkohlenstoffatome koordiniert wird, wurde unseres Wissens bisher noch nicht berichtet.^[14] Frenking et al.^[5,6] berechneten lediglich die theoretische Struktur des ähnlich gebauten Siladicarbens $\text{Si}(\text{L})_2$ mit zwei NHC-Liganden **L**: Die chemische Synthese der Verbindung **2** ist von größtem Interesse (Schema 3).

$[(\text{L})_2\text{Si}]\cdot 0.5(n\text{-Hexan})$ (**2**) wurde aus einer 1:2-Mischung von $(\text{L})_2\text{SiCl}_2$ (**1**)^[13] und KC_8 in Tetrahydrofuran hergestellt. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend filtriert. Das königsblaue Filtrat wurde getrocknet und mit *n*-Hexan gewaschen. Aus der eingeeengten dunkelblauen Lösung konnten durch Aufbewahrung bei 0 °C blau-schwarze Nadeln in einer Ausbeute von 95 % erhalten werden.

Die Kristalle von **2** sind etwa einen Tag lang luftstabil. Verbindung **2** schmilzt bei 194–195 °C und zerfällt bei 202–203 °C. UV-Absorptionsbanden bei 270, 327, 392, 570 und 611 nm konnten beobachtet werden. Diese sind vergleichbar mit denen im L_2SiCl_2 (**1**) (321, 350, 400 und 570 nm). Das Trisilaallen ($\text{R}_2\text{Si}=\text{Si}=\text{SiR}_2$) von Kira et al.^[2,3] weist eine ähnliche thermische Stabilität auf. Das UV/Vis-Spektrum zeigt jedoch lediglich bei 390 und 584 nm Absorptionen.^[2] Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **2** weist im Vergleich zum Ausgangsmaterial $(\text{L})_2\text{SiCl}_2$ ($\delta = 4.13$ ppm)^[13] ein tieffeldverschobenes Singulett bei 66.71 ppm auf. Die chemische Verschiebung des Siliciumatoms im Trisilaallen^[2,3] beträgt 157 ppm. Dies lässt auf eine im Vergleich zum $\text{R}_2\text{Si}=\text{Si}=\text{SiR}_2$ veränderte räumliche Orientierung der Elektronendichte in **2** schließen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** zeigte Verbreiterungen dreier Resonanzen (73, 67 und 58 ppm) des fünfgliedrigen Rings.^[13] Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** wies diese Verbreiterung der Resonanzen bei 68.7, 57.7 und 48.5 ppm jedoch nicht auf (die

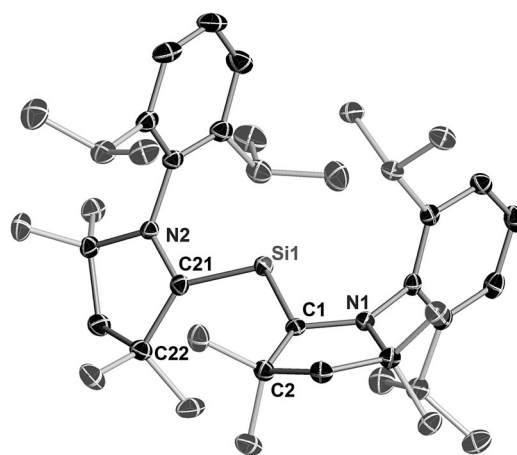


Abbildung 1. Molekülstruktur eines Moleküls der asymmetrischen Einheit von **2**. Die Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] [mit M05-2X/SVP berechnete Singulett-; Triplett-Bindungen]: Si1–C1 1.8411(18) [1.849; 1.886], Si1–C21 1.8417(17) [1.850; 1.877], N1–C1 1.378(2) [1.367; 1.398], N2–C21 1.378(2) [1.368; 1.378], C1–Si1–C21 117.70(8) [117.9; 115.8].

entsprechenden Resonanzen des Liganden **L**: betragen 82.5, 57.7, 50.3 ppm).^[8]

Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei nahezu identischen Molekülen und einem Hexan-Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 1). Die molekulare Struktur von **2** weist ein zweifach koordiniertes Siliciumatom im Zentrum auf, das an die Carbenkohlenstoffatome der zwei cAAC-Liganden (**L**:) koordiniert.^[7,8] Die geometrische Struktur am Siliciumatom ist dabei deutlich abgewinkelt. Die C–Si–C–Winkel der voneinander symmetrieunabhängigen Moleküle betragen 117.18(8)° (C41–Si2–C61) und 117.70(8)° (C1–Si1–C21) und sind somit kleiner als in **1** (122.9(7)°). Die Bindungswinkel in den allenartigen $\text{Si}=\text{Si}=\text{Si}$ ^[2,3] bzw. $\text{C}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{C}$ -Molekülen^[11c] sind im Vergleich dazu größer. Sie betragen ca. 135°.

Die Winkelsumme an den Carbenkohlenstoffatomen von **2** beträgt im Mittel 357.7° (358.1°, **1**), was auf eine leichte Abweichung von der trigonal planaren Geometrie hindeutet.

Die Si–C-Bindungslängen in **2** (Si1–C1 1.8411(18), Si1–C21 1.8417(17) Å) sind vergleichbar mit denen in **1** (1.8455(16) und 1.8482(17) Å)^[13] und somit deutlich kürzer als im dreifachkoordinierten $\text{NHC}:\text{SiCl}_2$ (Si–C 1.985(4) Å).^[15] Verglichen mit einer typischen Si–C_{Aryl}-Einfachbindung sind die Bindungen in **2** ein wenig kürzer (1.879 Å),^[16a] im Vergleich zu kürzlich veröffentlichten Bindungslängen von Si–C_{sp}-Systemen (1.8174(14) Å)^[16b] jedoch länger. Eine Si=C-Doppelbindung hingegen ist deutlich kürzer als die Si–C-Bindung in **2** (1.702–1.775 Å).^[16c] Die berechnete Bindungslänge für das $\text{Si}(\text{NHC})_2$ -Silylon beträgt (1.869 Å)^[5,6] und ist somit ein wenig kürzer als der in **2**. Die C–N-Abstände zu den Carbenkohlenstoffatomen in **2** sind nahezu identisch mit denen in **1**. Die Orientierung der zwei cAAC-Liganden ist hingegen völlig anders als in **1**. Der Mittelwert der N–Si–N-Winkel in **2** beträgt etwa 170° und ist somit deutlich weiter als in **1** (ca. 132°). Eine

Superposition beider Strukturen beider Moleküle der asymmetrischen Einheit sowie weitere Bindungslängen und -winkel sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Ein X-Band-EPR-Spektrum von **2** wurde aufgenommen. Dieses zeigte keine Resonanz, was auf einen Singulett-Grundzustand von **2** schließen lässt. Die dunkelblaue Farbe der Verbindung deutet jedoch auf eine eher geringe HOMO-LUMO-Lücke hin, was einen biradikaloiden Charakter der Verbindung ermöglichen könnte.

Es wurden zudem DFT-Rechnungen auf dem M05-2X/SVP-Niveau sowohl für die Triplett- als auch für die Singulett-Struktur von **2** vorgenommen.^[17–19] Die berechneten Bindungslängen und -winkel sind in der Legende zur Abbildung 1 angegeben und zeigen, dass die Werte des Singulett-Zustands in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sind. Die Werte des Triplett-Zustands zeigen eine schlechtere Übereinstimmung. Die Superposition der Strukturen aus der Röntgenstrukturuntersuchung und den DFT-Rechnungen zeigt somit eine nahezu perfekte Übereinstimmung für den Singulett-Zustand, während sich in der Superposition des Triplets signifikant größere Abweichungen ergeben (S1, Hintergrundinformationen).

Theoretische Studien auf unterschiedlichem Niveau unter Verwendung von M05-2X/SVP zur Strukturoptimierung lassen darauf schließen, dass der Triplett-Zustand energetisch zwischen 17.2 kcal mol^{−1} (M05-2X/TZVPP) und 18.5 kcal mol^{−1} (B3LYP/TZVPP/M05-2X/SVP) höher in der Energie liegt als der Singulett-Zustand. Die Berechnungen stützen die Beobachtungen der EPR-Untersuchung, dass es sich bei **2** nicht um einen Triplett-Zustand handelt.

Abbildung 2 gibt die Form des HOMO und des HOMO−1 des Singulett-Zustands von **2** wieder. Es zeigt die typischen Merkmale eines Silylons SiL₂.^[10–12] Das HOMO−1

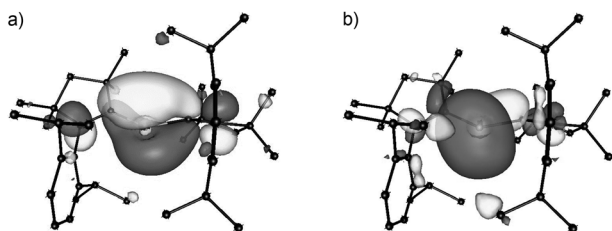
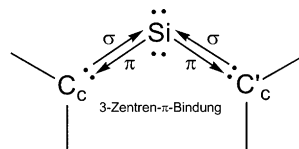


Abbildung 2. Darstellung des HOMO (a) und HOMO−1 (b) von **2**.

bildet ein σ -Orbital des freien Elektronenpaars am Silicium, während das HOMO ein π -Orbital ist, mit der größten Ausdehnung am Silicium. Es zeigt jedoch ebenfalls deutliche Anzeichen eines signifikanten Si-C- π -Bindungsanteils. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Si-C-Bindungslängen von **2** (1.849 Å und 1.850 Å), die im Vergleich zu denen im Si(NHC)₂ ein wenig verkürzt sind (1.869 Å).^[10–12] Dies ist dadurch zu erklären, dass die cAAC-Liganden bessere π -Akzeptoren sind als die NHCs,^[8] da das divalente Kohlenstoffdonoratom im NHC von zwei Stickstoffatomen koordiniert wird, im cAAC jedoch nur von einem. Somit liegt eine geringere N→C- π -Donorstärke im Fall des cAAC vor.

Die NBO-Analyse von **2**, die mit der Option einer Mehrzentrenbindung durchgeführt wurde, ergab ein σ -Orbital eines freien Elektronenpaars sowie ein Drei-Zentren-C-Si-C- π -Orbital mit 40 % Lokalisierung am Si und je 30 % an den Carbenkohlenstoffatomen. Die bestmögliche Beschreibung dieser Bindungssituation ist in Schema 4 zu sehen. Als



Schema 4. Bindungsverhältnisse in **2**.

weitere Möglichkeit der Klassifizierung von **2** als Silylon berechnet wir die ersten und zweiten Protonenaffinitäten (PAs), die als Indikatoren für den ylidischen Charakter von EL₂-Verbindungen vermutet werden.^[5] Die berechneten Werte auf RI-BP86/SVP-Niveau betragen PA(1) = 272.2 kcal mol^{−1} und PA(2) = 186.7 kcal mol^{−1}. Besonders der sehr hohe Wert der PA(2) stützt dabei die Annahme eines Silylons für **2**.

Wir führten CASSCF(2,2)/SVP-Rechnungen auf Grundlage der mit M05-2X/SVP optimierten Geometrie durch, um zu untersuchen, ob **2** einen biradikalischen Charakter aufweist. Die Berechnung ergab Koeffizienten von 0.96 für die geschlossenschalige 2,0-Konfiguration, −0.28 für die 1,1-Konfiguration und 0.0 für die geschlossenschalige 0,2-Konfiguration. Folglich besitzt Verbindung **2** einen geschlossenschaligen Singulett-Zustand, der einen nicht unerheblichen Anteil eines geringfügig angeregten Zustandes aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass das Molekül einen gewissen biradikaloiden Charakter und eine geringe elektronische Anregungsenergie aufweist. Berechnungen auf dem TDDFT-B3LYP/SVP/M05-2X/SVP-Niveau ergaben, dass die erste Anregung bei 550 nm mit einer Schwingungsamplitude von 0.157 erfolgt. Die zweite Bande wurde für 543 nm berechnet. Sie weist eine Schwingungsamplitude von 0.066 auf. Dies ist in annehmbar guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Banden bei 611 und 570 nm.

Im Vergleich hierzu lassen die Rechnungen zum R₂Si=Si=SiR₂^[2,3] auf eine zwitterionische Natur der zugehörigen energieminierten Konformationen schließen. Das HOMO von R₂Si=Si=SiR₂ ist ein π -Orbital, während das HOMO−1 ein σ -Orbital eines einsamen Elektronenpaares ist, die dem HOMO und HOMO−1 von **2** sehr ähnlich sind.^[2] Somit ist die Bindungssituation in **2** derjenigen im R₂Si=Si=SiR₂ von Kira^[2] sehr ähnlich. Eine Bezeichnung des R₂Si=Si=SiR₂ als Siladisilylen ist der des Trisilaallens vorzuziehen.^[5b]

Vor dem Hintergrund der biradikalischen Struktur des Edukts **1** stellt sich die Frage, ob Verbindung **2** besser als Silylen (z. B. Si^{II}-Verbindung) beschrieben werden könnte, das zwei Radikalsubstituenten mit zwei ungepaarten Elektronen im π -HOMO aufweist (Abbildung 2). Theoretische Studien stützen jedoch die Auffassung von **2** als Si⁰-Spezies. Wir berechneten Si(Me)₂ als Modell-Silylen und verglichen dieses mit **2**. Der Gleichgewichtsbindungswinkel des C-Si-C

im $\text{Si}(\text{Me})_2$ ist mit 91.1° deutlich spitzer als in **2** (117.9°). Der auffälligste Unterschied zwischen den Strukturen ist, dass $\text{Si}(\text{Me})_2$ im Gegensatz zu **2** lediglich ein Proton am Siliciumatom bindet ($\text{PA}(1) = 224.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ein zweites Proton bindet hingegen an einer der Methylgruppen ($\text{PA}(2) = 151.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). NBO-Rechnungen belegen, dass die Elektronendichte am Silicium in **2** ($q = 0.55 \text{ e}$) größer ist als die im $\text{Si}(\text{Me})_2$ ($q = 0.91$). Die positive Partialladung am Silicium stimmt dabei mit den Elektronegativitäten von Silicium und Kohlenstoff überein. Dies lässt darauf schließen, dass die $\text{Si} \rightarrow \text{C}-\pi$ -Rückbindung größer ist als die $\text{Si} \leftarrow \text{C}-\sigma$ -Donorstärke.^[25] Letztlich zeigt das π -HOMO von **2** seine größten Koeffizienten am zentralen Siliciumatom, wodurch es sinnvoller erscheint, das π -Orbital der zentralen Einheit für die $\text{C} \leftarrow \text{Si} \rightarrow \text{C}$ -Donorstärke zu diskutieren als die $\text{C} \rightarrow \text{Si} \leftarrow \text{C}$ -Wechselwirkungen. Somit erscheint uns die Beschreibung von **2** als Silylon besser als die eines Silylens.

Zusammenfassend gelang uns die Synthese eines unter Inertgasatmosphäre stabilen königsblauen biradikaloiden Singulett-Siladicarbon (L_2Si) mit zweifach koordiniertem Silicium. Dies ist das erste Beispiel einer Verbindung, die ein Siliciumatom der formalen Oxidationsstufe null enthält, das durch zwei Carbenmoleküle stabilisiert wird. Das amorphe Pulver von $(\text{L})_2\text{Si}$ ist etwa eine Stunde lang stabil, während die Kristalle der Verbindung einen Tag lang luftstabil sind. Die Synthese dieser Spezies bereitet den Weg für Biradikaloide unerwarteter Stabilität. Die berechneten Bindungslängen und -winkel der Singulettstruktur sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Die Berechnungen auf unterschiedlichem Theorieniveau zeigen, dass der Triplett-Zustand eine 17.2 bis 18.5 kcal mol^{-1} höhere Energie aufweist als der Singulett-Zustand. Dies wird ebenfalls durch die Ergebnisse der X-Band-EPR-Experimente gestützt. Der cAAC-Ligand in **2** ist ein besserer π -Akzeptor als ein NHC,^[8] da es im Fall des divalenten Kohlenstoffdonoratoms im NHC durch zwei Stickstoffatome zu π -Donorbindungen kommt, im Fall des cAAC jedoch nur durch eine derartige Bindung. Dies erklärt die im Vergleich zum $\text{Si}(\text{NHC})_2$ leicht verkürzte Bindung. Die NBO-Analyse von **2**, die unter Erwägung von Mehrzentrenbindungen durchgeführt wurde, ergab ein σ -Orbital eines freien Elektronenpaares sowie ein Drei-Zentren-C-Si-C- π -Orbital mit 40 % am Silicium und je 30 % an den Kohlenstoffatomen.

Die bestmögliche Darstellung der Bindungsverhältnisse ist in Schema 4 gegeben. Weitere Berechnungen zu einem möglichen biradikalischen Charakter von Verbindung **2** zeigten, dass **2** einen geschlossenschaligen Singulett-Zustand mit einem nicht unerheblichen Anteil eines geringfügig angeregten Zustands aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass das Molekül einen gewissen biradikaloiden Charakter und eine geringe elektronische Anregungsenergie hat. Berechnungen auf dem TDDFT-B3LYP/SVP//M05-2X/SVP-Niveau ergaben die geringste Anregung bei 550 nm mit einer Schwingungsamplitude von 0.157. Die zweite Bande wurde für 543 nm berechnet. Sie weist eine Schwingungsamplitude von 0.066 auf.

Experimentelles

Synthese von **2**: Tetrahydrofuran (85 mL) wurde auf -78°C gekühlt und zu einer 1:2-Mischung von $(\text{L})_2\text{SiCl}_2$ (**1**) (3 mmol, 2007 mg) und KC_8 (6 mmol, 810 mg) gegeben. Die Mischung wurde langsam (15–20 min) auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 14 h gerührt und dann filtriert. Das königsblaue Filtrat wurde getrocknet und mit 90 mL *n*-Hexan extrahiert. Die resultierende Lösung wurde unter Vakuum auf 20–30 mL eingengt. Aus der konzentrierten dunkelblauen Lösung kristallisierten bei 0°C blau-schwarze Nadeln von **2** in 95 % Ausbeute. Die Kristalle von **2** sind einen Tag lang luftstabil. Schmelzbereich $194\text{--}195^\circ\text{C}$, Zerfallsbereich $202\text{--}203^\circ\text{C}$; UV/Vis-Banden: 570 und 611 nm. ^1H -NMR (C_6D_6 , 298°C , 500.133 MHz): $\delta = 7.31\text{--}7.19$ (d, 2 H_{ar} , *m*-H), 7.14–7.06 (d, 2 H_{ar} , *m*-H), 7.07–7.04 (m, 2 H_{ar} , *p*-H), 3.17 (m, 2 H, CHMe_2), 2.68 (m, 2 H, CHMe_2), 1.91 (s, 2 H, CH_2), 1.86 (s, 2 H, CH_2), 1.75 (s, 6 H, NCMe_2), 1.74 (s, 6 H, NCMe_2), 1.50 (d, 6 H, CHMe_2), 1.31 (d, 6 H, CHMe_2), 1.25 (d, 6 H, CHMe_2), 1.07 (d, 6 H, CHMe_2), 1.0 (s, 6 H, CHMe_2), 0.90 ppm (s, 6 H, CHMe_2); ^{13}C (NMR): $\delta = 210.9$ (Carben), 136.2, 128.9, 125.4, 124.8, 68.7, 57.7, 48.5, 36.0, 31.9, 31.3, 30.1, 29.8, 29.4, 28.3, 27.9, 25.1 ppm; ^{29}Si (NMR): $\delta = 66.71$ ppm.

Kristalldaten von **2**: L_2Si ($\text{L} = \text{:C}(\text{CH}_3)(\text{CMe}_2)_2\text{N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), $M = 642.09 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 9.145(2)$, $b = 19.347(3)$, $c = 24.566(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 112.00(3)$, $\beta = 98.33(2)$, $\gamma = 91.71(2)^\circ$, $V = 3970.6(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.089 \text{ mm}^{-1}$, $T = 101(2) \text{ K}$, 87 462 Reflexe gemessen, 16 274 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0629$, 916 Parameter verfeinert, $R1$ (alle Daten) = 0.0728, $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0457$, $wR2$ (alle Daten) = 0.1108, $wR2 [I > 2\sigma(I)] = 0.0980$, GOF = 1.020, Differenzelektronendichte 0.379 und $-0.304 \text{ e \AA}^{-3}$. CCDC 896896 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 erhältlich.

Details der theoretischen Studien: Die Geometrieoptimierungen von **2** wurden unter Verwendung der DFT-Funktionale BP86^[17] und M05-2X^[18] mit dem Basissatz def2-SVP durchgeführt.^[19] Die RI-Approximation wurde durchgeführt soweit dies möglich war.^[20] Die optimierten Geometrien wurden durch Analyse der berechneten Schwingungsfrequenzen als Minima auf den Potentialenergieflächen auf dem RI-BP86/SVP-Niveau (AOFORCE) verifiziert.^[21] Verbesserte Energien wurden unter Verwendung von M05-2X und RI-B3LYP mit den größeren def2-TZVPP-Basissätzen^[22] auf der Grundlage der mit M05-2X/SVP optimierten Geometrien berechnet. Die Berechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian09^[23] und Turbomole^[24] durchgeführt.

Eingegangen am 16. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 10. Januar 2013

Stichwörter: Biradikale · DFT-Rechnungen ·

Einkristallröntgenstrukturanalyse · Niedrige Oxidationsstufen · Silicium

- [1] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [2] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. A. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725–727.
- [3] M. Kira, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2893–2903.
- [4] M. Kira, T. Iwamoto, S. Ishida, T. Abe, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17135–17144.
- [5] a) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593–8604; b) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448–3456.
- [6] N. Takagi, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1772–1780.

- [7] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [8] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [9] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301.
- [10] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695–8698.
- [11] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289; c) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209.
- [12] R. Tonner, G. Frenking, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614.
- [13] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201204487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201204487.
- [14] a) G. Fritz, E. Matern, H. Bock, G. Brähler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *439*, 173–182; b) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006–4011; c) C. Riplinger, J. P. Y. Kao, G. M. Rosen, V. Kathirvelu, G. R. Eaton, S. S. Eaton, A. Kutateladze, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10092–10106.
- [15] a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; b) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682; c) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016–6041; d) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. A. Frenking, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5486–5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374–5378.
- [16] a) M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 5; b) T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5773–5775; c) Ya V. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**, Kap. 5.
- [17] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [18] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103–161107.
- [19] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [20] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119–5121.
- [21] a) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538; b) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518; c) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [22] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [23] Gaussian09, Revision C.1, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. Siehe Hintergrundinformationen für eine vollständige Literaturangabe.
- [24] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [25] Eine ähnliche Situation wurde für den analogen (BH)(cAAC)₂-Komplex berichtet. Die Partialladung von $q(\text{BH}) = 0.05$ e lässt den Schluss zu, dass die (BH)→C- π -Rückbindung ein wenig größer ist als die (BH)←C- σ -Donorstärke. Das Boran (BH)(Me)₂ trägt hingegen eine größere Partialladung von $q(\text{BH}) = 0.61$ e: R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.