

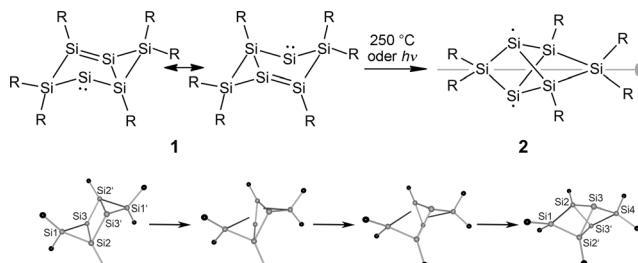
# Experimentelle Elektronendichitestudie zweier Hexasilabenzol-Isomere\*\*

Daniel Kratzert, Dirk Leusser, Julian J. Holstein, Birger Dittrich, Kai Abersfelder, David Scheschkewitz und Dietmar Stalke\*

Prof. Manfred Weidenbruch zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Kohlenstoff und seinem höheren Homologen Silicium bieten viele interessante Syntheseziele, vor allem bei Systemen mit Doppelbindungen. Die erste stabile Verbindung mit einer Si-Si-Doppelbindung geht auf West et al. im Jahre 1981<sup>[1]</sup> zurück, und Moleküle mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen wurden erstmals 1997 von Weidenbruch et al. berichtet.<sup>[2]</sup> Ob Silicium-Analoga des Benzols aromatische Eigenschaften aufweisen können ist auch heute noch nicht endgültig geklärt.<sup>[3]</sup> Die aromatischen Eigenschaften des Silabenzols wurden bereits früh theoretisch untersucht,<sup>[4]</sup> aber die erste Synthese eines Silabenzols gelang erst Tokitoh et al. mit dem sterisch anspruchsvollen 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl-substituierten Monosila-Derivat.<sup>[5]</sup> Unabhängig davon berichteten Ando et al. zur selben Zeit die Synthese eines 1,4-Disila-(Dewar)-Benzols.<sup>[6]</sup> Nur zwei Jahre später synthetisierten Sekiguchi et al. 1,2-Disilabenzol durch Reaktion von  $\text{RSi} \equiv \text{SiR}$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{iPr})$ ) mit  $\text{PhC} \equiv \text{CH}$  in einer formalen [2+2+2]-Cycloaddition.<sup>[7]</sup> Vor kurzem haben wir in Kooperation mit dem Arbeitskreis Roesky über die Synthese eines 1,4-Disilabenzols durch Umsetzung von  $[(\text{PhC}(Nt\text{Bu})_2\text{Si})_2]$  mit Diphenylalkin berichtet.<sup>[8]</sup> Auf dem Gebiet der homonuklearen Systeme hat die Gruppe von Scheschkewitz vor kurzem bahnbrechende Fortschritte mit der Isolierung eines Ring-<sup>[9]</sup> und Käfigisomers<sup>[10]</sup> des Hexasilabenzols erzielen können (Schema 1). Diese Verbindungen sind nun Bestandteil dieser Elektronendichitestudie.

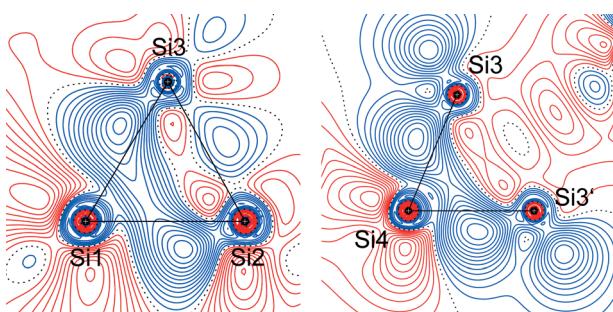
Das tief-dunkelgrüne Sechsringssystem **1** reagiert bei Erhitzen oder unter UV-Bestrahlung zum roten Käfigisomer **2** mit der Struktur eines verbrückten Propellans.<sup>[10]</sup> Über eine analoge Transformation durch Bestrahlung einer vollständig gesättigten Siliciumverbindung wurde von Kira et al. berichtet.<sup>[11]</sup> Wir vermuten, dass der Übergang von **1** zu **2** über den



**Schema 1.** Zwei Hexasilabenzolisomere ( $\text{R} = \text{Tip}$ ; 2,4,6-Triisopropylphenyl) und ihre vermutete Umwandlung.

Reaktionsweg in Schema 1, unten, verlaufen könnte. Die Transformation verläuft über das Aufbrechen der  $\text{Si}_1\text{-Si}_3$ - und  $\text{Si}_2\text{-Si}_4$ -Bindungen in **1**, während sich der viergliedrige Siliciumring in der Mitte etwas verdreht, und die anschließende Knüpfung der  $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ - und  $\text{Si}_3\text{-Si}_4$ -Bindungen (siehe Schema 1 und ein Video in den Hintergrundinformationen).

Im Folgenden werden wir die Bindungssituation im Ring-**(1)** und Käfigisomer (**2**) des Hexasilabenzols ( $\text{TipSi}_6$ ) auf der Basis experimenteller Elektronendichteuntersuchungen vorstellen (Abbildung 1). Dafür wurden hochauflöste Röntgenbeugungsdaten mit  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1.11$  von **1** und  $1.16 \text{ \AA}^{-1}$  von **2** auf einem Diffraktometer mit Drehanodengenerator bei 100 K aufgenommen. Die Strukturen wurden nach dem Multipolmodell von Hansen und Coppens verfeinert<sup>[12]</sup> und anschließend die Elektronendichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  topologisch nach Baders „Quantum Theory of Atoms In Molecules“ (QTAIM) analysiert.<sup>[13]</sup> Die Wechselwirkung zweier Atome erzeugt einen Bindungspfad (BP) lokal-maximaler Elektronendichte zwischen ihnen. An dem Punkt minimaler Dichte



**Abbildung 1.** Konturdigramm der statischen Deformationsdichte von **1** (links) und **2** (rechts). Konturlinien auf Intervallen von  $\pm 0.015, 0.03, \dots \text{ e \AA}^{-3}$ . Blau: positiv, rot: negativ.

[\*] D. Kratzert, Dr. D. Leusser, Dr. J. J. Holstein, Dr. B. Dittrich, Prof. Dr. D. Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)  
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de

K. Abersfelder, Prof. Dr. D. Scheschkewitz  
Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie  
Universität des Saarlandes  
66125 Saarbrücken (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der DFG für die Finanzierung des Schwerpunktprogrammes 1178 („Experimental Electron Density as a Key to Understand Chemical Interactions“) und dem CMC.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209906> zu finden.

auf diesem Pfad, an dem die beiden Atombassins angrenzen, befindet sich der bindungskritische Punkt (BCP). Die topologischen Eigenschaften dieses (3, -1)-kritischen Punktes beschreiben unter anderem den Charakter und die Stärke einer chemischen Bindung (Abbildung 5). Wenn die Laplace-Verteilung  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = L(\mathbf{r})$  am BCP negativ ist, dann ist die Elektronendichte lokal konzentriert und übt eine Anziehung auf die Kerne der gebundenen Atome aus (Abbildung 2).

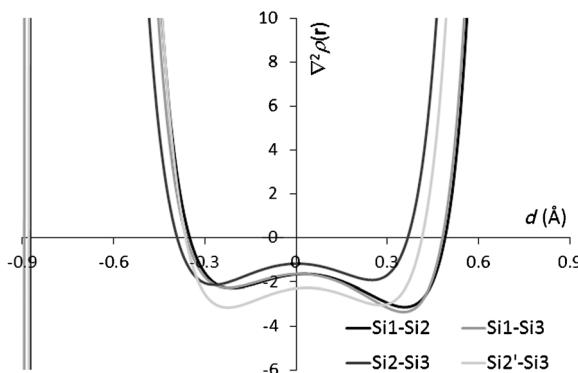


Abbildung 2.  $L(\mathbf{r})$  entlang ausgewählter Bindungspfade in 1.

Dieser Umstand kann helfen, verschiedene Bindungstypen zu unterscheiden. Negative Werte von  $L(\mathbf{r})$  in Verbindung mit hoher Elektronendichte am BCP werden üblicherweise als eine kovalente Bindung bezeichnet, wohingegen deutlich positive Werte von  $L(\mathbf{r})$  in Verbindung mit niedriger Elektronendichte am BCP in ionischen, koordinativen und Metall-Metall-Bindungen zu finden sind.<sup>[14]</sup> Es ist aber auch bekannt, dass diese strikte Einteilung für sehr polare Bindungen nicht immer gültig ist, dennoch sehr gut zum Vergleich ähnlicher Bindungen untereinander herangezogen werden kann.<sup>[15]</sup> Zusätzliche Information kann aus dem Wert der Elliptizität einer Bindung gewonnen werden,<sup>[16]</sup>  $\varepsilon(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = (\lambda_1/\lambda_2 - 1)$ , wobei die  $\lambda$ -Werte die Eigenwerte der Hesse-Matrix rechtwinklig zum Bindungsvektor darstellen.  $\varepsilon$  beschreibt die Abweichung von rotationssymmetrischer Dichteverteilung entlang eines BP. Solch eine Abweichung würde man z. B. für eine aromatische  $\pi$ -Bindung erwarten. Ein weiterer topologischer Parameter um Bindungstypen zu klassifizieren ist  $\eta(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = |\lambda_1|/\lambda_3$ . Der Wert von  $\eta(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$  ist  $< 1$  bei ionischen Wechselwirkungen, erhöht sich mit der Bindungsstärke und wird durch ionische Beiträge in kovalenten Bindungen abgeschwächt. Zusätzlich haben wir die experimentell gewonnenen Werte mit theoretischen Werten [in eckigen Klammern] verglichen. Letztere wurden durch Multipolverfeinerung gegen berechnete Streufaktoren gewonnen, die durch Fourier-Transformation mit dem Programm TONTO<sup>[17]</sup> berechnet wurden, welches vorher berechnete Einzelpunkt-Wellenfunktionen (aus Gaussian<sup>[18]</sup> auf  $\omega$ B97XD/6-311G-(d,p)-Niveau) verwendete.<sup>[9a, 10]</sup> Aus diesen Multipolverfeinerungen gegen theoretische Daten wurde eine lokale Streufaktordatenbank mit dem Programm InvariomTool<sup>[19]</sup> generiert (siehe *Experimentelles*).

Das Isomer **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit dem Mittelpunkt des zentralen Siliciumrings

auf einem Inversionszentrum (Schema 1). Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül und zusätzlich ein Benzolmolekül. Die zentrale Einheit von **1** besteht aus einer tricyclischen Anordnung von Siliciumatomen in einer Sesselkonformation, ähnlich der vollständig gesättigten Verbindung von Kira et al.<sup>[11]</sup> Zwei davon sind mit zwei Tip-Liganden verbunden, zwei mit einem und zwei sind mit keinem, sondern nur von drei Siliciumatomen umgeben. An den letzteren fanden wir eine deutliche Valenzschalenladungskonzentration (VSCC) von  $-2.08$  [ $-1.39$ ]  $e\text{\AA}^{-5}$  in der Position, wo man das freie Elektronenpaar am Silicium(0)-Atom in der Valenzstrichformel erwarten würde (Si3, Abbildung 3). Formal

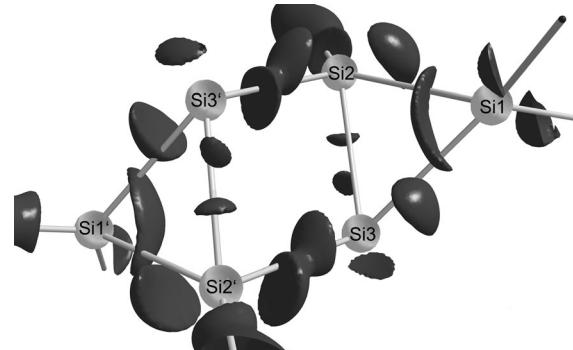


Abbildung 3. Laplace-Verteilung um die Siliciumatome in **2** für  $-1.9 e\text{\AA}^{-5}$ . Si3-Si3'-Abstand:  $2.70638(16)\text{\AA}$ .

könnte man Si1 eine Oxidationszahl von + II, Si2 von + I und Si3 von null zuordnen. Wir haben ähnliche Bader-Ladungen von  $+1.6 e$  [ $+1.4 e$ ],  $+0.6 e$  [ $+0.6 e$ ],  $-0.3 e$  [ $-0.1 e$ ] durch die Integration der Elektronendichte in den Atombassins gefunden. Dies zeigt die sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie. Die unterschiedlichen Ladungen zeigen, dass der Siliciumring polarisiert ist: Die höhere Elektronegativität der angrenzenden Kohlenstoffatome lassen vor allem in den Si-C-Bindungen eine Polarisation vermuten. Der Wert von  $\rho(\mathbf{r})$  am BCP der Si1-Si2 und Si1-Si3-Bindungen sind mit  $0.537(5)$  [ $0.524$ ] und  $0.545(6)$  [ $0.518$ ]  $e\text{\AA}^{-3}$  ähnlich, wohingegen die transannulare Si2-Si3-Bindung nur  $0.466(7)$  [ $0.484$ ]  $e\text{\AA}^{-3}$  akkumuliert. Der höchste  $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ -Wert wurde in der Si2-Si3'-Bindung mit  $0.595(11)$  [ $0.537$ ]  $e\text{\AA}^{-3}$  gefunden. Dasselbe gilt für die  $L(\mathbf{r})$ -Werte. Zwischen Si1-Si2 und Si1-Si3 ist  $L(\mathbf{r})$  mit  $-1.645(8)$  [ $-1.798$ ]  $e\text{\AA}^{-5}$  und  $-1.628(8)$  [ $-1.616$ ]  $e\text{\AA}^{-5}$  relativ ähnlich, während die transannulare Si2-Si3-Bindung einen wesentlich positiveren  $L(\mathbf{r})$ -Wert von  $-1.164(9)$  [ $-0.940$ ]  $e\text{\AA}^{-5}$  zeigt. Der negativste  $L(\mathbf{r})$ -Wert am BCP einer Si-Si-Bindung in **1** wurde in der Si2-Si3'-Bindung mit  $-2.285(12)$  [ $-1.798$ ]  $e\text{\AA}^{-5}$  gefunden. Die qualitative Vergleichbarkeit der  $L(\mathbf{r})$ -Werte ist bemerkenswert gut, bis auf den Wert für die Si1-Si3-Bindung (Abbildung 2 und Abbildung SI16). Dennoch ist die schwächste Bindung die transannulare Bindung zwischen Si2 und Si3 und die stärkste die auf der Außenseite des viergliedrigen Ringes zwischen Si2' und Si3. Dies passt zu der  $\pi$ -Bindung im Lewis-Diagramm während die Si1-Si3-Einfachbindung im tricyclischen Ring dazwischen liegt.

Hervorzuheben ist, dass kein BP für eine mögliche Bindung zwischen Si3 und Si3' gefunden wurde. Das Dreieck aus Si1-Si2-Si3 (Abbildung 1) ist ein schönes Beispiel für gespannte Ringsysteme mit gebogenen Bindungen.<sup>[13,20]</sup> Die Maxima der Elektronendichte liegen deutlich außerhalb der Kernverbindungsline und die BPs sind deutlich gekrümmt (Abbildung 5). Im Vergleich zu den kovalenten Silicium-Silicium-Bindungen sind die Silicium-Kohlenstoff-Bindungen viel stärker polarisiert (Abbildung SI15). Nahe am Siliciumatom erreicht  $L(\mathbf{r})$  ein Maximum von  $+600 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$  und geht fast auf null am BCP mit einem Plateau von leicht negativen Werten und hat sein Minimum nahe dem Kohlenstoffatom. Diese Verteilung resultiert aus dem stark polaren Charakter dieser Bindungen. Die Verteilung von  $L(\mathbf{r})$  erklärt auch die Abweichung der Werte zwischen Experiment und Theorie am BCP.

Der ionische Charakter der Si-C-Bindungen zeigt sich auch in den  $\eta$ -Werten an den BCPs (Tabelle SI8). Während  $\eta(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$  bei den Si-Si-Bindungen eins oder höher ist, und somit kovalenter Charakter zeigt, ist  $\eta(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$  unter 0.5 in den Si-C-Bindungen. Die Si-C-Bindungen in **1** zeigen ähnliche Eigenschaften wie Si-C-, Si-N- und Si-O-Bindungen aus früheren Studien.<sup>[15e,21]</sup>

Das zweite Hexasilabenzol-Isomer (**2**) kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit Si1 und Si4 auf einer zweizähligen Drehachse (Schema 1). Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül und 1.5 THF-Moleküle. Das verbrückte, propellanähnliche **2** zeigt eine Käfigstruktur aus sechs Siliciumatomen. Wie in **1** sind an zwei Eckpunkte jeweils zwei Tip-Liganden gebunden, zwei tragen nur einen und zwei haben ausschließlich Siliciumatome als Bindungspartner. Im Gegensatz zu kohlenstoffbasierten [1.1.1]-Propellanen ist hier keine Akkumulation von Elektronendichte (Abbildung 1, rechts) und kein Si-Si-BP zwischen den Brückenkopfatomen Si3...Si3' am zentralen Punkt der Silapropellaneinheit zu finden.<sup>[22]</sup> Wie schon in **1** wurde eine ausgeprägte VSAC in der nichtbindenden Umgebung von Si3 gefunden ( $-4.00 [-1.15] \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ ), welches vom Siliciumkäfig weg zeigt. Dies passt zum Bild des Lewis-Diagramms und kann alternativ als Ladungsverschiebungsbinding („charge shift bond“) beschrieben werden (Abbildung 4).<sup>[23]</sup> Die Abwesenheit eines Brückenkopfbindungsfpades unterstützt die Annahme eines substanzialen biradikaloiden Charakters, aber die Nähe des

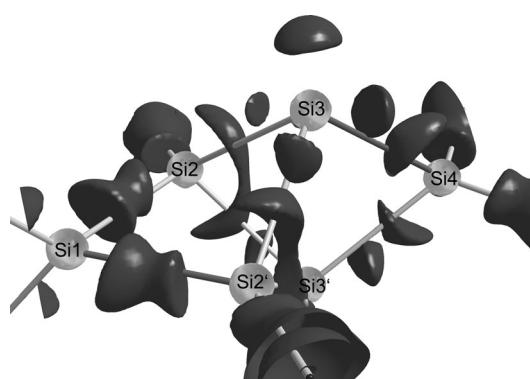


Abbildung 4. Laplace-Verteilung um die Siliciumatome in **2** für  $-1.9 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ . Si3-Si3'-Abstand:  $2.64173(12) \text{ \AA}$ .

ringkritischen Punktes zum potentiellen bindungskritischen Punkt bestätigt auch, dass nur leichte Veränderungen in der Elektronendichte dieser Systeme einen Brückenkopfbindungsfpad verhindern oder erzeugen können.<sup>[24]</sup>

Da es bei der Umorganisation von **1**→**2** keiner Lageveränderung der Liganden bedarf, sind auch in **2** die formalen Oxidationsstufen + II für Si1 und Si4, + I für Si2 und null für Si3 zu erwarten. Wir haben auch hier ein ähnliches Muster mit kleinen Abweichungen in der Theorie für die Bader-Ladungen erhalten. Si1 und Si4 unterscheiden sich mit 1.06 [1.45] e (Si1) und 1.55 [1.41] e (Si4) deutlich in ihrem experimentell gefundenen Wert. Tatsächlich stimmen die unterschiedlichen Ladungen besser mit der beobachteten chemischen Reaktivität als mit den Ergebnissen unserer Rechnungen überein. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass Si1 und Si4 in **2** tatsächlich unterschiedliche Reaktivität zeigen.<sup>[25]</sup> Die höhere integrierte Ladung von Si4 passt auch zur bereits publizierten, ungewöhnlichen Tieffeldresonanz von  $\delta = 174.6 \text{ ppm}$  im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **2** und kann durch magnetisch induzierte Clusterströme erklärt werden.<sup>[10]</sup> Si2 und Si3 haben viel geringere Bader-Ladungen ( $+0.73 [+0.64]$  und  $-0.30 [-0.15]$ ). Die Elektronendichtewerte am BCP der Si1-Si2-Bindung sind nach dem Übergang von **1** zu **2** mit  $0.580 [0.575] \text{ e} \text{\AA}^{-3}$  die höchsten Werte in **2**, gefolgt von Si2-Si3' und Si2-Si3 mit jeweils  $0.555 [0.538]$  und  $0.512 [0.532] \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ . Die Si3-Si4-Bindung liegt mit  $0.527 [0.519] \text{ e} \text{\AA}^{-3}$  dazwischen. In Bezug auf die Bindungsstärke ist dies konsistent mit  $L(\mathbf{r})$  am BCP. Si1-Si2 ist die stärkste Wechselwirkung mit  $-2.942 [-2.580] \text{ e} \text{\AA}^{-5}$  während die Si2-Si3-Bindung mit  $-1.8 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$  am BCP eine deutlich schwächere Wechselwirkung zeigt (Abbildung 5).

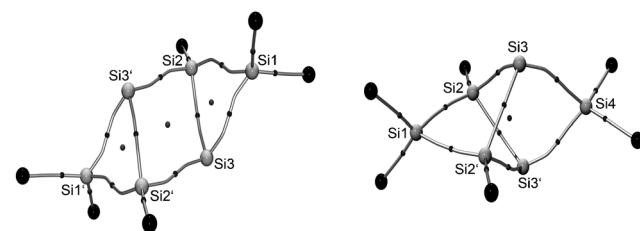


Abbildung 5. Gekrümmte Bindungspfade von **1** (links) und **2** (rechts) mit bindungskritischen und ringkritischen Punkten.

Die qualitative Gestalt der  $L(\mathbf{r})$ -Kurven von **2** ist zwar ähnlicher zueinander aber vergleichbar mit **1**. Die Silicium-Kohlenstoff-Bindungen in **2** zeigen ebenfalls die starke Polarisierung hin zu den Kohlenstoffatomen (Abbildung SI19) mit niedrigem  $\eta$ -Wert und starken ionischen Beiträgen.<sup>[15e,21b]</sup> Die  $\epsilon$ -Werte entlang der Si-C-BPs in **2** sind ähnlich denen in **1**, wobei Si2-C16 und Si4-C31 am stärksten von den theoretischen Werten abweichen (siehe die Hintergrundinformationen). Dies ist konsistent mit  $\epsilon$  in der Si2-Si3- und der Si3-Si4-Bindung, wo die Abweichung am stärksten ist. Die generelle qualitative Vergleichbarkeit von  $\epsilon$  in **2** ist wesentlich besser in **1** und die Elliptizitäten sind größer. Die Elliptizität der Si1-Si2-Bindung ist außergewöhnlich niedrig wohingegen die der Silapropellaneinheit deutlich höher sind. Dies passt zu der Beobachtung, dass der Silapropellanteil von **2**, wie in Abbildung 1, rechts, zu sehen ist, auch gebogene Bindungen zeigt.

Die anderen Silapropellanflügel und die verbrückende Bindung zu Si1 sind in Abbildung SI27 zu sehen.

Vergleicht man **1** und **2**, so können wir uns beide als positiv geladene Metallkäfige aus Siliciumatomen denken, die in sich nur gering polarisiert sind und von negativ geladenen Kohlenstoffatomen umgeben sind. Die Si-Si-Bindungen sind, bis auf die wesentlich schwächere transannulare Si2-Si3-Bindung in **1**, alle relativ ähnlich in ihrer Stärke. Dies unterstützt das Bild der delokalisierten Bindungsdichte mit der Resonanzstruktur aus Schema 1. Die Si1-Si2-Bindung ist stärker und weniger elliptisch und akkumuliert weniger delokalisierte Bindungsdichte als die anderen Bindungen. Die Verteilung von  $L(\mathbf{r})$  entlang der Si-Si-BPs weichen in ihren Absolutwerten nicht weit voneinander ab, sind aber leicht in Richtung Si3 polarisiert. Die Verteilung der theoretischen Werte ist wesentlich symmetrischer. Während die absoluten Werte für  $\varepsilon$  aus der Theorie und dem Experiment unterschiedlich sind, zeigen die Werte der Si-Si-Bindungen in **2** eine stärkere Tendenz zur Delokalisation als in **1**, dies auch obwohl die Bindungslängen des Propellanteils im Bereich von Einfachbindungen liegen und das verbrückende Si1 an seine angrenzenden Siliciumatome eher  $\sigma$ -gebunden ist (Abbildung SI17).

Zusammenfassend zeigt unsere experimentelle Elektronendichtheundersuchung, dass die Annahme von Aromatizität im Ringisomer des Hexasilabenzols **1** berechtigt ist. In der nichtbindenden, apikalen Region des Silicium(0) befindet sich jeweils ein VSCLC. Des Weiteren zeigen die transannularen VSCLCs der gegenüberliegenden Siliciumatome, dass hier eine Bindung vorliegt.

Eine Diskussion der Bindungslängen allein aus einer „independent atom model“-Verfeinerung wäre unzureichend, weil alle Si-Si-Bindungslängen ähnlich sind. Eine Bindung zwischen den Silicium(0)-Brückenkopfatomen im Käfigisomer **2** wurde nicht gefunden, obwohl eine solche im ähnlich angeordneten Kohlenstoff-Propellan gefunden wurde. Es ist interessant, dass die Bader-Ladungen gut mit den drei verschiedenen Oxidationszuständen der Siliciumatome korrelieren und sogar auf die veränderte chemische Umgebung in **2** ansprechen.

## Experimentelles

Für die hochaufgelösten Röntgen-Daten der Multipolverfeinerungen wurden Kristalle in Inertöl unter Kühlung mit der X-Temp2-Apparatur<sup>[26]</sup> ausgesucht und nach Schockkühlung auf einem BRUKER Smart APEX II Ultra mit INCOATEC-Spiegelloptik ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und einer Bruker-Kryoflex2-Kristallkühlung gemessen.

Kristallographische Daten von **1**:  $\text{C}_{102}\text{H}_{150}\text{Si}_6$ ,  $M = 1544.76 \text{ g mol}^{-1}$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.644(2)$ ,  $b = 26.368(5)$ ,  $c = 15.206(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.183(3)^\circ$ ,  $V = 4843.3(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.059 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.129 \text{ mm}^{-1}$ , 731646 gemessen. Reflexe, davon 55651 unabhängig,  $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0299$ ,  $wR2(I > 2\sigma(I)) = 0.0643$ ,  $\text{GoF} = 2.226$  nach Multipolverfeinerung. Kristallographische Daten von **2**:  $\text{C}_{102}\text{H}_{162}\text{O}_3\text{Si}_6$ ,  $M = 1604.86 \text{ g mol}^{-1}$ , monokline Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 21.505(6)$ ,  $b = 17.375(5)$ ,  $c = 25.979(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.554(10)^\circ$ ,  $V = 9676.3(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.102 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.134 \text{ mm}^{-1}$ , 618471 gemessene Reflexe, davon 55022 unabhängig,  $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.022$ ,  $wR2(I > 2\sigma(I)) = 0.056$ ,  $\text{GoF} = 2.63$  nach Multipolverfeinerung. Die Messstrategien für **1** und **2** wurde mit COSMO

berechnet, um hohe Multiplizität und Vollständigkeit bis zur vollständigen Auflösung zu erreichen. Die Datenreduktion wurde mit SAINT und die Absorptionskorrektur mit SADABS durchgeführt. Das Promolekül wurde mit SHELLXL97<sup>[27]</sup> und ShelXle<sup>[28]</sup> verfeinert. Die Multipolverfeinerungen wurden mit XD2006<sup>[29]</sup> und MolecoolQT<sup>[30]</sup> durchgeführt. CCDC-915313 (**1**) und -915312 (**2**) enthalten 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.

Bevor wir die Eigenschaften von **1** und **2** untersuchen konnten, mussten einige strukturinhärente Probleme gelöst werden. Große Moleküle sind im Festkörper fast immer fehlgeordnet.<sup>[31]</sup> Dadurch wird die Streukraft der Röntgenstrahlung bei der Messung, und somit die erreichbare Auflösung, stark herabgesetzt.<sup>[32]</sup> Zusätzlich ist es nicht üblich, Fehlordnungen bei der Multipolverfeinerung gegen experimentelle Röntgendiffraktionsdaten zu beschreiben. Trotz der Fehlordnungen von Lösungsmitteln und Teilen der Ligandperipherie zeigten **1** und **2** aber genug Streukraft für eine Ladungsdichteuntersuchung. Das Multipolmodell, das für beide Strukturen verwendet wurde, ist nicht entwickelt worden, um fehlgeordnete Strukturen zu verfeinern.<sup>[28]</sup> Trotzdem wurde eine gute Näherung in den fehlgeordneten Bereichen durch Verwendung einer vorher mit dem Programm Invariom-Tool berechneten Streufaktordatenbank erreicht.<sup>[19]</sup> Dieses Verfahren nutzte den Invariomansatz zur Beschreibung der Dichte.<sup>[19]</sup> Trotzdem haben wir eine experimentelle Elektronendichtheuntersuchung durchgeführt, da der Kern der Moleküle frei verfeinert wurde und nur die fehlgeordneten Bereiche festgehalten wurden (siehe auch die Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 11. Dezember 2012,  
veränderte Fassung am 22. Januar 2013  
Online veröffentlicht am 14. März 2013

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Elektronendichthe · Gebogene Bindungen · QTAIM-Rechnungen · Silicium

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [2] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612–2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504.
- [3] a) P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115–1117; b) P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433–3435; c) E. Matito, J. Poater, M. Sola, P. von R. Schleyer, *Aromaticity and Chemical Reactivity* (Hrsg.: P. K. Chattaraj), Taylor and Francis/CRC, Boca Raton, **2009**, S. 419–438.
- [4] a) G. Raabe, J. Michl, *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1102–1108; b) Y. Apeloig, M. Karni, *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 151–166; c) A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 71–158; d) P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670; e) *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Part II* (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1998**; f) K. K. Baldrige, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1477–1487.
- [5] K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 648–650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 634–636.
- [6] Y. Kabe, K. Ohkubo, H. Ishikawa, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3775–3776.
- [7] a) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766–7767; b) H.-X. Yeong, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12956–12961.
- [8] S. S. Sen, H. W. Roesky, K. Meindl, D. Stern, J. Henn, A. C. Stückl, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5873–5875; b) J. S.

- Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9238–9240.
- [9] a) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkeiwitz, *Science* **2010**, 327, 564–566; b) R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkeiwitz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10203–10206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10006–10009.
- [10] K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkeiwitz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8082–8086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7936–7939.
- [11] T. Iwamoto, K. Uchiyama, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 368–369.
- [12] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, 34, 909–921.
- [13] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [14] a) P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**; b) D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9264–9278; c) U. Flierler, D. Stalke, L. J. Farrugia, *Modern Charge-Density Analysis* (Hrsg.: C. Gatti, P. Macchi), Springer, Heidelberg, **2012**, S. 435–467; d) „Electron Density and Chemical Bonding I (Experimental Charge Density Studies) and II (Theoretical Charge Density Studies)“ in *Struct. Bonding*, Vol. 146 (Hrsg.: D. Stalke), Springer, Berlin, **2012**.
- [15] a) D. Leusser, B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2183–2186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2079–2082; b) S. L. Hinchley, P. Trickey, H. E. Robertson, B. A. Smart, D. W. H. Rankin, D. Leusser, B. Walfort, D. Stalke, M. Bühl, S. J. Obrey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4607–4616; c) D. Leusser, J. Henn, N. Kocher, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1781–1793; d) N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3622–3631; e) N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kalikhman, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1777–1793; f) J. Henn, D. Ilge, D. Leusser, D. Stalke, B. Engels, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9442–9452; g) M. S. Schmøkel, S. Cenedese, J. Overgaard, M. R. V. Jørgensen, Y.-S. Chen, C. Gatti, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8607–8616; h) D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9559–9573.
- [16] J. R. Cheeseman, M. T. Carroll, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 450–458.
- [17] D. Jayatilaka, D. J. Grimwood, *Comput. Sci. ICCS* **2003**, 4, 142–151.
- [18] Gaussian09 (Revision C.01), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**; siehe die Hintergrundinformationen.
- [19] B. Dittrich, T. Koritsanszky, P. Luger, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2773–2776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2718–2721.
- [20] a) C. A. Coulson, W. E. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **1947**, 15, 151; b) T. Koritsanszky, J. Buschmann, P. Luger, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10547–10553; c) M. Messerschmidt, S. Scheins, L. Grubert, M. Pätz, G. Szeimies, C. Paulmann, P. Luger, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3993–3997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3925–3928.
- [21] a) K. L. Geisinger, M. A. Spackman, G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3237–3244; b) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2324–2334; c) G. V. Gibbs, A. E. Whitten, M. A. Spackman, M. Stimpfl, R. T. Downs, M. D. Carducci, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12996–13006; d) Y. Yang, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 13257–13267.
- [22] D. Nied, R. Köppé, W. Klopper, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10264–10265.
- [23] W. Wu, J. Gu, J. Song, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1435–1438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1407–1410.
- [24] a) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007–1043, zit. Lit.; b) R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, *Rep. Prog. Phys.* **1981**, 44, 893–9051.
- [25] K. Abersfelder, A. Russell, H. S. Rzepa, A. J. P. White, P. R. Haycock, D. Scheschkeiwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16008–16016.
- [26] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615–619; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171–178.
- [27] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [28] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [29] a) A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2006*, **2006**; b) T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1583–1627.
- [30] C. B. Hübschle, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 238–240.
- [31] K. Meindl, J. Henn, N. Kocher, D. Leusser, K. A. Zachariasse, G. M. Sheldrick, T. Koritsanszky, D. Stalke, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 9684–9691.
- [32] D. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 491–522.