

## Experimentelle Elektronendichteuntersuchung eines Silylons\*\*

Benedikt Niepötter, Regine Herbst-Irmer, Daniel Kratzert, Prinson P. Samuel, Kartik Chandra Mondal, Herbert W. Roesky,\* Paul Jerabek, Gernot Frenking\* und Dietmar Stalke\*

In memoriam Daniel Kost

**Abstract:** Untersuchungen der experimentell sowie theoretisch bestimmten Elektronendichte zeigen, dass die Interpretation der Bindungssituation des  $(cAAC)_2Si$  als die eines Silylones korrekt ist. In der Analyse der Elektronendichte konnten zwei deutlich voneinander separierte und in keinerlei Bindungen involvierte VSCCs gefunden werden, was als Zeichen für zwei freie Elektronenpaare genommen werden kann. Im Experiment zeigen sich deutliche Unterschiede sowohl in den Bindungslängen als auch in den Elliptizitäten der Si-C-Bindungen. Periodische Festkörperrechnungen zeigen, dass sich dies auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen zurückführen lässt. Die Stickstoff-Carbenkohlenstoff-Bindungen weisen einen erhöhten Doppelbindungsanteil auf, was auf ein Singulett-Carben schließen lässt, das für das Vorliegen einer Donor-Akzeptor-Bindung nötig ist. Folglich ist die Winkelsumme an den Stickstoffatomen ein guter Anhaltspunkt für die Entscheidung, ob ein Singulett- oder Triplet-Zustand bei cAACs vorliegt.

Trotz ihrer unmittelbaren Nähe in derselben Gruppe des Periodensystems der Elemente zeigen niedervalente Silicium- und Kohlenstoffverbindungen hinsichtlich ihrer Stabilität beträchtliche Unterschiede. Beiden Spezies gemeinsam ist jedoch ihre bemerkenswerte elektronische Struktur, die es ermöglicht, Kleinmoleküle zu aktivieren, wie es sonst häufig nur Übergangsmetallkomplexe können.

Die Strukturklasse der Carbone wurde erstmals von Frenking et al.<sup>[1]</sup> beschrieben. Die Autoren kamen aufgrund von Berechnungen zu der Annahme, dass die extrem gewinkelte Struktur einiger Allene auf das Vorliegen von Donor-

Akzeptor-Bindungen anstelle von Doppelbindungen zurückzuführen sei.<sup>[2]</sup> Wenig später konnten auch erste experimentelle Befunde von Bertrand et al.<sup>[3]</sup> sowie Fürstner et al.<sup>[4]</sup> diese These stützen. Dennoch blieb die Bindungssituation in Carbonen ein Gegenstand des wissenschaftlichen Diskurses.<sup>[5]</sup> Analog zu den Carbonen bezeichnet man die Strukturklasse von Molekülen mit niedervalentem Siliciumatomen der formalen Oxidationsstufe 0 als Silylone.<sup>[6]</sup> Seine Stabilität erhält das niedervalente Siliciumatom, das formal zwei freie Elektronenpaare trägt, hier durch Donor-Akzeptor-Bindungen zu beispielsweise N-heterocyclischen Carbenen. Wissenschaftliche Ergebnisse über ein solches Silylon gab es jedoch lange Zeit nicht. Zwar berichteten Kira et al.<sup>[7]</sup> im Jahr 2003 über ein Trisilaallen mit einem Si=Si=Si-Bindungswinkel von 136.49°, über die Art der vorliegenden Bindungen herrscht jedoch Uneinigkeit. Neben diesem Silaallen wurde seither nur ein weiteres Silaallen beschrieben.<sup>[8]</sup> Berechnungen von Frenking et al.<sup>[6]</sup> legten nahe, dass Kiras Trisilaallen besser als Silylon beschrieben werden sollte. Dies begründeten sie mit der Form der HOMO- und HOMO-1-Orbitale sowie der außerordentlich hohen ersten und zweiten Protonenaffinität. Jedoch ließen die Ergebnisse der Berechnungen von Kosa et al. und Veszprémi et al. völlig andere Schlüsse zu.<sup>[9]</sup>

Klar scheint jedoch, dass die Bindungssituation zwischen Donor-Akzeptor-Bindung auf der einen und Doppelbindung auf der anderen Seite einzig und allein von der elektronischen Struktur der Liganden des niedervalenten Siliciums beeinflusst wird.

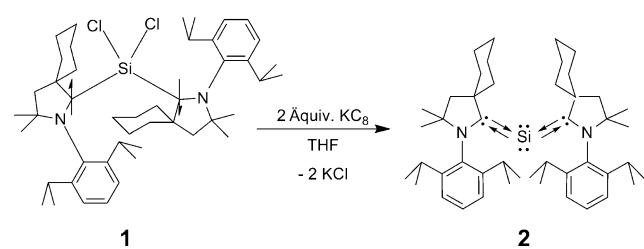
Dass ein experimenteller Zugang zu einer Reihe von NHC-stabilisierten Silylonen möglich sein sollte, zeigten 2009 Frenking et al.<sup>[6,7e]</sup> anhand von Berechnungen. Erst kürzlich gelang es uns, das erste Silylon  $(cAAC)_2Si$  (**2**) herzustellen, das durch zwei cyclische Alkylaminocarbene ( $cAACs$ )<sup>[10]</sup> stabilisiert wird. Die Reaktion hierzu verläuft analog zu Schema 1. Dabei wird das Singulett-Siliciumdichloridiradi-

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

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

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem vom Danish National Research Foundation (DNRF93) geförderten Center for Materials Crystallography (CMC) für ihre Unterstützung. H.W.R. dankt der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG RO 224/60-1) für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308609> zu finden.



**Schema 1.** Synthese des Silylons **2** aus **1** durch Reduktion mit  $KC_8$ .

kal<sup>[11]</sup> (**1**) zum Silylon reduziert. Driess et al.<sup>[12]</sup> berichteten kürzlich über die Synthese eines weiteren Silylons.

Das Vorliegen der für ein Silylon typischen Oxidationsstufe 0, die durch Donor-Akzeptor-Bindungen der cAACs stabilisiert wird, wurde im Fall des ersten Silylons durch die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen sowie durch die nähere Untersuchung der Geometrie der cAACs in Röntgenbeugungsexperimenten basierend auf dem „Independent Atom Model“ (IAM) gestützt.<sup>[13]</sup> Doch obwohl bis jetzt eine Reihe Studien zu Verbindungen mit niedervalentem Silicium veröffentlicht wurden, befindet sich unter diesen bislang keine zur experimentellen Elektronendichtebestimmung eines Silylons.<sup>[14]</sup>

Im Folgenden möchten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchung der Bindungssituation in **2** berichten. Mithilfe des Multipolmodells von Hansen und Coppens<sup>[15]</sup> wurde ein Strukturmodell durch Verfeinerung gegen hochauflöste Röntgenbeugungsdaten erstellt. Die Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  dieses Modells wurde anschließend einer topologischen Untersuchung nach Baders „Quantum Theory of Atoms In Molecules“ (QTAIM)<sup>[16]</sup> unterzogen. Diese ermöglicht es gleichermaßen, genaue Aussagen über die Natur von Bindungen zu treffen, als auch Atomladungen zu bestimmen. Ein Atom ist nach Bader über eine Fläche definiert, auf der der Fluss von  $\rho(r)$  verschwindet ( $\nabla\rho(r)n(r)=0$ ). Die Integration der Elektronendichte (ED) in dem so erhaltenen Bassin ergibt die so genannte Bader-Ladung. Eine genauere Charakterisierung von chemischen Bindungen ist beispielsweise möglich, indem man die Eigenschaften der Elektronendichtevertteilung entlang des Bindungspfades und am bindungskritischen Punkt (BCP) betrachtet. Als bindungskritischen Punkt bezeichnet man dabei den kritischen Punkt der Elektronendichtevertteilung, an dem die Elektronendichte entlang des Bindungspfades ihr Minimum erreicht.

Ein negativer Laplace-Operator  $\nabla^2\rho(r_{BCP})$  zeigt eine lokale Konzentration der Elektronendichte an. Zusammen mit einer hohen Elektronendichte ist ein hoher Laplace-Operator demnach ein Indikator für den kovalenten Charakter einer Bindung. Liegen hingegen am BCP ein leicht positiver Laplace-Operator sowie eine geringe Elektronendichte vor, weist dies auf eine geschlossenschalige Wechselwirkung der beteiligten Atome hin. Diese strikte Trennung zwischen offen- und geschlossenschaliger Bindung kann zwar nicht unmittelbar auf extrem polare Bindungen übertragen werden, dennoch sind diese Werte nützlich, um Bindungen vergleichen zu können. Weitere Werte zur Charakterisierung einer Bindung können bei näherer Betrachtung der Eigenwerte ( $\lambda_i$ ) der Hesse-Matrix von  $\rho(r)$  erhalten werden. So quantifiziert die Elliptizität  $\epsilon_{BCP}=\lambda_1/\lambda_2-1$  einer Bindung die Abweichung der Bindungsdichte von der zylindrischen Form, verursacht z. B. durch einen höheren  $\pi$ -Anteil der Bindung. Zusätzliche Informationen können auch durch  $\eta=|\lambda_1|/\lambda_3$  erhalten werden. Dieser Wert ist  $<1$  für geschlossenschalige Wechselwirkung und wird mit zunehmendem kovalenten Charakter einer Bindung größer. Durch die Betrachtung des Laplace-Operators ist es zudem möglich, Informationen über Elektronenpaare zu erhalten. (3,-3)-kritische Punkte in der zweiten Ableitung der Elektronendichtevertteilung, so genannte Valenzschalenladungskonzentrationen (VSCCs),

weisen auf bindende oder nichtbindende Elektronenpaare hin. Sie sollten jedoch keineswegs mit Lewis-Elektronenpaaren gleichgesetzt werden.<sup>[17]</sup> Neben der QTAIM-Analyse der experimentellen Elektronendichtevertteilung werden im Folgenden zu Vergleichszwecken ebenso Werte einer QTAIM-Analyse für eine Elektronendichtevertteilung aus theoretischen Berechnungen angegeben. Diese Werte werden jeweils in eckigen Klammern angegeben.

Die Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Silylonmolekül sowie einem halben Hexanmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur zeigt ein zentrales Siliciumatom, das lediglich Bindungen zu den zwei cAACs aufweist. Der Bindungswinkel C1-Si1-C24 von  $119.10(1)^\circ$  zeigt eindeutig, dass es sich keineswegs um eine lineare Bindungssituation am Silicium handelt. Zwei VSCCs mit einem Laplace-Operator von  $-2.82$  bzw.  $-2.80 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$  konnten exakt dort gefunden werden, wo man freie Elektronenpaare am Siliciumatom eines Silylons erwarten würde (Abbildungen 1 und 2).<sup>[18]</sup> Vor dem Hintergrund, dass diese in keinerlei chemische Bindung involviert sind, kann man sie somit als potenzielle freie Elektronenpaare auffassen.<sup>[19]</sup>

Die Integration der Atombassins ergab eine Bader-Ladung von  $1.44$  [ $1.27$ ] e für Silicium sowie  $-0.51$  [ $-0.31$ ] e für

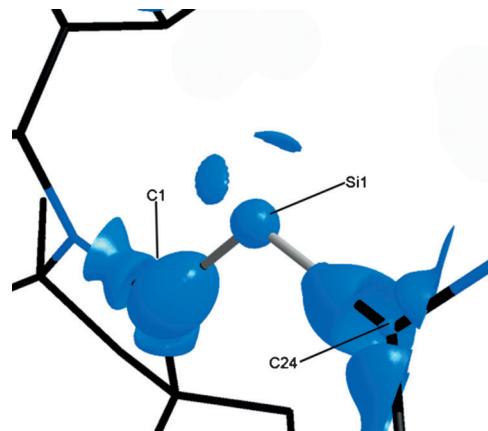


Abbildung 1. Laplace-Operator-Verteilung in Umgebung des Siliciumatoms in **2** auf einem Isoniveau von  $-2.5 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ .

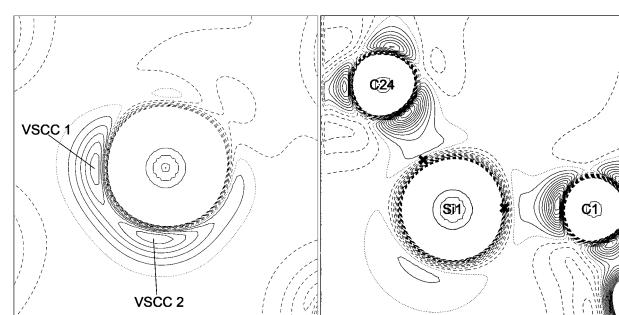


Abbildung 2. Laplace-Operator-Verteilung orthogonal zum C1-C24-Vektor (links) und in der C1-Si1-C24-Ebene (rechts). Konturlinien bei  $\pm 0.5, 1.0, 1.5, \dots \text{ e} \text{\AA}^{-5}$  (links) und  $\pm 2, 4, 6, \dots \text{ e} \text{\AA}^{-5}$  (rechts). Durchgezogene Linie: Ladungskonzentration; gestrichelte Linie: Ladungsverarmung. Die BCPs sind als Kreuze dargestellt.

C1 und  $-0.37$  [ $-0.26$ ] e für C24. In einer kürzlich veröffentlichten NBO-Analyse<sup>[11a]</sup> einer sehr ähnlichen Substanz ergab sich eine Delokalisierung eines der freien Elektronenpaare über eine Drei-Zentren- $\pi$ -Bindung mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40% an jedem Carbenkohlenstoffatom sowie 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Siliciumatom. Folglich würde sich eine zu erwartenden Bader-Ladung von 1.2 e für Silicium sowie  $-0.6$  e für jedes Carbenkohlenstoffatom ergeben. Unter Berücksichtigung dieser früheren Ergebnisse erscheinen die integrierten Bader-Ladungen also mit den Erwartungen ziemlich gut übereinzustimmen.

Wie wir kürzlich zeigten, können anhand der Geometrie der Stickstoffatome sehr gute Aussagen über die Bindungssituation in (cAAC)<sub>2</sub>X-Spezies (X = SiCl<sub>2</sub>, Si, BH) getroffen werden.<sup>[12]</sup> Weicht diese Geometrie am Stickstoffatom deutlich von einer planaren Umgebung wie im Fall des freien Carbens ab, so handelt es sich um eine kovalente Bindung. Im Fall von cAAC-X-Donor-Akzeptor-Bindungen zeigt sich hingegen keine solche Abweichung. Die Geometrie am Stickstoff ist nahezu planar. Zu erklären sind diese unterschiedlichen Geometrien am Stickstoff durch die Multiplizität des Carbens. Um eine Donor-Akzeptor-Bindung eingehen zu können, muss das Carben im Singulettzustand vorliegen. Folglich ist das p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms nicht besetzt, und Elektronendichte des freien Elektronenpaares des Stickstoffs kann in dieses p-Orbital doniert werden. Hieraus ergibt sich ein erhöhter  $\pi$ -Charakter der C-N-Bindung. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn es sich, wie im Fall einer kovalenten Bindung, um ein Tripletcarben handelt. Für das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ist es somit nicht mehr möglich, in das p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms zu donieren. Es kommt zu einem höheren s-Anteil des Orbitals des freien Stickstoffelektronenpaares, wodurch sich die Geometrie hin zu einer pyramidalen Struktur verändert. Somit können bereits aus dem IAM mithilfe der Summe der Bindungswinkel am Stickstoff Rückschlüsse auf die Multiplizität des Carbens gezogen werden.

Die Ergebnisse der experimentellen Elektronendichteuntersuchung unterstützen diese These. Wir konnten in 2 eine nahezu ideal  $C_{3h}$ -symmetrische Verteilung des Laplace-Operators beider Stickstoffatome feststellen (Abbildung 3). Die ED sowie der Laplace-Operator an den bindungskritischen Punkten der Stickstoff-Carbenkohlenstoffatom-Bindungen (N1-C1 und N2-C24) sind jeweils deutlich erhöht verglichen mit den Werten der anderen BCPs. Zudem zeigt sich lediglich bei diesen beiden Bindungen eine signifikante Elliptizität (Tabelle 1).<sup>[20]</sup>

Die Elektronendichte der Heteroatome koppelt somit mit der der donierenden Kohlenstoffatome und deren Ladungsverteilung zeigt hauptsächlich den Charakter eines Singulettcarbens. Dies wird zusätzlich durch die Ergebnisse der X-Band-EPR-Experimente gestützt.<sup>[11a]</sup>

Im Verlauf des Laplace-Operators entlang der Si1-C1 und Si1-C24 Bindungspfade zeigen sich nur geringe Unterschiede. Der Laplace-Operator am BCP ist leicht positiv. Ihr Minimum erreichen die Verläufe nahe der Carbenkohlenstoffatome bei einem Wert von  $-30$  e $\text{\AA}^{-5}$  (Abbildung 4). Die geringe ED am BCP sowie der Verlauf des Laplace-Operators entlang des Bindungspfades zeigen deutlich den stark

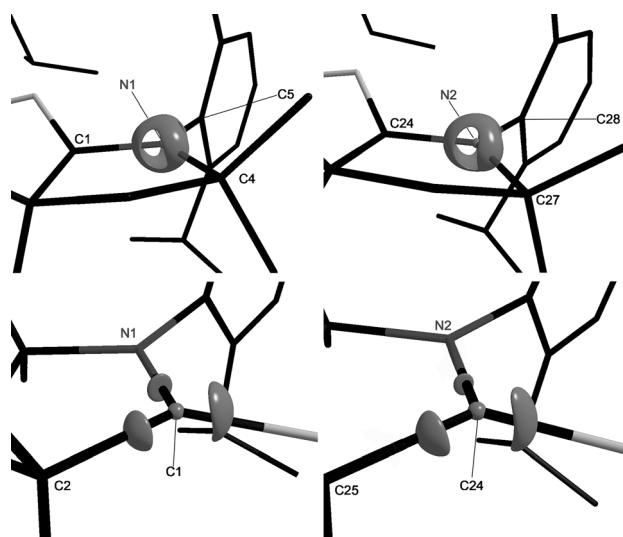


Abbildung 3. Laplace-Operator-Verteilung um N1 (oben links) und um N2 (oben rechts) dargestellt auf einem Isoniveau von  $-30$  e $\text{\AA}^{-5}$  sowie um C1 (unten links) und um C24 (unten rechts) auf einem Isoniveau von  $-15$  e $\text{\AA}^{-5}$ .

Tabelle 1: ED und Laplace-Operator an den N-C-BCPs.

	N1-C1	N1-C4	N1-C5	N2-C24	N2-C27	N2-C28
$\rho$ [e $\text{\AA}^{-3}$ ]	1.981	1.682	1.794	1.986	1.643	1.815
$\nabla^2\rho$ [e $\text{\AA}^{-5}$ ]	-13.156	-10.602	-10.520	-13.287	-12.004	-12.003
$\epsilon$	0.16	0.05	0.03	0.13	0.08	0.04

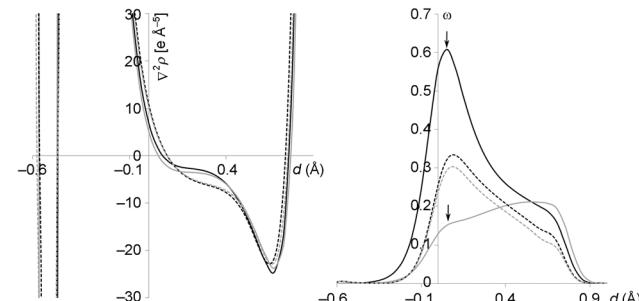


Abbildung 4. Links:  $\nabla^2\rho$  ( $r$ ) entlang des Si1-C1- (schwarz) und Si1-C24-Bindungspfades (grau). Rechts: Elliptizität ( $\epsilon$ ) entlang des Si1-C1- (schwarz) und Si1-C24-Bindungspfades (grau). Die Werte der experimentellen Untersuchung sind als durchgezogene Linien dargestellt, die der theoretischen gestrichelt.

polaren Charakter der Si-C-Bindungen. Für beide Bindungen ist zudem  $\eta < 1$  und sogar kleiner als er in verschiedenen Publikationen für Si-C-, Si-O-, Si-N-<sup>[21,14c]</sup> und S-N-Bindungen<sup>[22]</sup> berichtet wurde (Tabelle 2). Deutliche Unterschiede zeigen sich hingegen in der Elliptizität entlang der Bindungspfade, was möglicherweise von einem unterschiedlichen  $\pi$ -Anteil der Bindungen hervorgerufen wird (Abbildung 4).

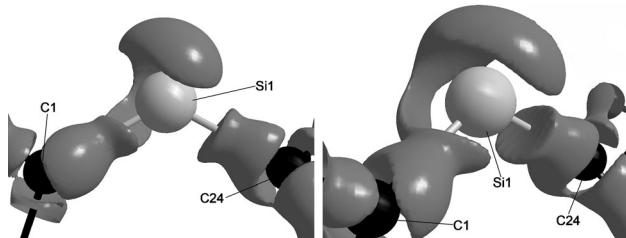
Wie Scherer et al.<sup>[21a]</sup> zeigen konnten, weist eine Schulter im Gradienten von  $\epsilon$  nahe dem BCP auf einen starken  $\pi$ -Anteil innerhalb von Si-C-Bindungen hin. Eine solche Schulter kann in den Verläufen von  $\epsilon$  entlang beider Bindungspfade identifiziert werden. Im Fall der Si1-C1-Bindung

**Tabelle 2:** Eigenschaften der Elektronendichteverteilung an den Si-C BCPs. Berechnete Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

Bindung	$\rho(r_{BCP})$ [e Å <sup>-3</sup> ]	$\nabla^2\rho(r_{BCP})$ [e Å <sup>-5</sup> ]	$d_{BP}$ [Å]	$d1_{BP}$ [Å]	$d2_{BP}$ [Å]	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\epsilon$	$H$
Si1-C1	0.726 [0.742]	6.901 [10.838]	1.8460	0.7256	1.1203	-4.09 [-3.69]	-2.62 [-2.87]	13.62 [17.47]	0.56 [0.29]	0.30 [0.21]
Si1-C24	0.741 [0.762]	5.095 [10.301]	1.8629	0.7292	1.1336	-3.95 [-3.55]	-3.50 [-2.94]	12.54 [16.72]	0.13 [0.21]	0.31 [0.21]

ist das Maximum der Elliptizität hier jedoch noch wesentlich stärker ausgeprägt als das am Carbenkohlenstoffatom. Das Si1-C1-Profil stimmt nahezu perfekt mit dem der Modellverbindung  $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  überein, wohingegen die Si1-C24-Bindung einen deutlichen Anteil der Verlaufs einer  $[\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2]$ -Bindung aufweist.

Unterschiede zwischen den Bindungen können ebenso in anderen Kenngrößen festgestellt werden. So zeigen sich in den Bindungslängen geringe, aber signifikante Unterschiede (Si1-C1 1.8454(2) Å [1.824 Å] und Si1-C24 1.8615(2) Å [1.839 Å]). Der Torsionswinkel zwischen den fünfgliedrigen Ringen und dem Silicium unterscheidet sich um fast 7° (C5-N1-C1-Si1 18.7(1)° [18.2°], C28-N2-C24-Si1 11.5(1)° [12.2]). Die Elektronendichte am BCP der Si1-C1-Bindung (0.726 [0.742] e Å<sup>-3</sup>) ist geringer als die der Si1-C24-Bindung (0.741 [0.762] e Å<sup>-3</sup>). Zudem unterscheiden sich die beiden Carbenkohlenstoffatome in ihrer Bader-Ladung (-0.51 [-0.31] für C1 und -0.37 [-0.26] e für C24; Tabelle 2 und Abbildung 5).

**Abbildung 5:** Laplace-Operator-Verteilung aus verschiedenen Perspektiven um Si1 auf einem Isoneuvel von  $-1 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ .

Unterschiede in Bindungslängen und in den Torsionswinkeln wurden ebenso für ähnliche Germylone berichtet.<sup>[23]</sup> Die Verbindungen mit zwei Methylgruppen anstelle der Cyclohexylgruppe zeigen jedoch weder im Fall der Silylone noch der Germylone diese Unterschiede.<sup>[23,12]</sup> Dies legt den Schluss nahe, dass es sich hierbei um Packungseffekte der Kristallstruktur handelt. Zur näheren Untersuchung dieser Vermutung wurden periodische Festkörperberechnungen durchgeführt. Wie kürzlich von Mata et al.<sup>[24]</sup> gezeigt werden konnte, ermöglichen sie, schwache aber dennoch strukturbestimmende intermolekulare Wechselwirkungen zu modellieren. Durch die Berechnung mehrerer Sphären umgebender Punktladungen, die die Kristallpackung repräsentieren, gelang es ihnen, die Veränderungen in der molekularen Elektronendichte, die durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden, darzustellen. Eine Modellrechnung für ein Molekül der Größe des Silylons **2**

führt beinahe zwangsläufig zu ungenauen Werten, da hier die Grenzen der Methode erreicht werden. Dies spiegelt sich in den Unterschieden zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten wider. Nichtsdestotrotz weisen die Unterschiede in den Werten, die aus der periodischen Festkörperberechnung stammen, allesamt in dieselbe Richtung wie die der experimentellen Daten (Tabelle 2). Eine QTAIM-Analyse der Elektronendichte einer Berechnung mit festgesetzter experimenteller Geometrie ist in den Hintergrundinformationen zu finden.

Zusammenfassend konnten wir mittels experimenteller sowie theoretischer Elektronendichteuntersuchungen beweisen, dass die Interpretation der Bindungsverhältnisse in **2** als die eines Silylons gerechtfertigt ist. Zwei deutlich voneinander getrennte VSSCs konnten in der nichtbindenden Region des Siliciumatoms gefunden werden, in der es keinerlei Wechselwirkungen mit anderen Atomen gibt. Die Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zeigen deutliche Anzeichen für einen erhöhten Doppelbindungsanteil, was wiederum auf das Vorliegen eines Singulettzustands der Carbene hinweist. Dies legt eine Donor-Akzeptor-Bindung der Carbene zum Silicium nahe. Folglich konnte bestätigt werden, dass die Winkelsumme am Stickstoffatom in cAACs eine gute Möglichkeit ist, um zwischen Triplett- und Singulettzustand zu unterscheiden.<sup>[11a]</sup> Es zeigte sich zudem, dass die beiden Kohlenstoff-Silicium-Bindungen signifikante Unterschiede in ihrer Bindungssituation aufweisen. Dies kann möglicherweise auf unterschiedliche  $\pi$ -Bindungsanteile zurückgeführt werden. Durch periodische Festkörperberechnungen konnte gezeigt werden, dass dies durch die unterschiedliche Geometrie der cAACs aufgrund schwacher intermolekularen Wechselwirkungen zustande kommt.

## Experimentelles

Hochaufgelöste Röntgenbeugungsdaten von **2** wurden auf einem Bruker Smart APEX II Ultra Diffraktometer mit D8-Dreikreisgoniometer und einem APEX II CCD sowie einer TXS-Mo-Drehanode mit Incoatec-Helios-Spiegeloptik aufgenommen. Der Einkristall wurde aus perfluoriertem Öl bei tiefen Temperaturen und unter Stickstoffatmosphäre mithilfe einer X-Temp2-Apparatur appliziert.<sup>[25]</sup> Kristallographische Daten für **2**:  $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{Si}\cdot0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $M=722.21 \text{ g mol}^{-1}$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a=9.303(7)$ ,  $b=12.054(8)$ ,  $c=19.881(2)$  Å,  $\alpha=95.53(3)$ °,  $\beta=98.26(3)$ °,  $\gamma=97.27(3)$ °,  $V=173.6(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $2\Theta_{\text{max.}}=104.4$ °, Vollständigkeit = 98 %,  $\rho_{\text{ber.}}=1.107 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu=0.089 \text{ mm}^{-1}$ , 663 790 Reflexe gemessen, 49 177 symmetrieeinabhängige,  $R1(I>1\sigma(I))=0.0249$ ,  $wR2(I>1\sigma(I))=0.0452$ ,  $\text{GoF}=2.6984$ ,  $w\text{GoF}=0.9930$  nach der Multipolverfeinerung.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXT-2013).<sup>[26]</sup> Ein IAM wurde mithilfe von SHELXL-2013<sup>[26]</sup> gegen  $F^2$  verfeinert. Die Multipolverfeinerung wurde mit XD2006<sup>[27]</sup> ebenfalls gegen  $F^2$  mit einem Sigmawert von 1 durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen). Dabei wurden 10 auflösungsabhängige Skalierungsfaktoren verwendet. Einige Atome zeigten Anzeichen anharmonischer Schwingung.<sup>[28]</sup> Diese wurden mittels Gram-Charlier-Koeffizienten bis zu 3. Ordnung verfeinert. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden durch

SHADE<sup>[29]</sup> unter Nutzung eines Reitermodells mit Standardneutronenbindungslängen zu den Kohlenstoffatomen verfeinert. Das Gewichtungsschema wurde unter Zuhilfenahme von Normalverteilungsabbildungen angepasst.<sup>[30]</sup> Alle kristallographischen Daten von 2 können unter der CCDC-Nummer 962955 abgerufen werden.

Das System wurde ausgehend von der Röntgenstruktur unter periodischen Randbedingungen mit dem VASP-Programmpaket (Version 5.2.12) optimiert.<sup>[31]</sup> Als Funktional wurde PBE<sup>[32]</sup> gewählt, welches gemeinsam mit der „Projector-augmented-wave“(PAW)-Methode<sup>[33]</sup> benutzt wurde. Der Grenzwert für die kinetische Energie wurde auf 350 eV festgesetzt. Um die Brillouin-Zone zu beschreiben, wurde ein Gammapunkt-zentriertes  $3 \times 3 \times 3$ -K-Punkt-Gitter mithilfe der Monkhorst-Pack-Methode erstellt. Aus der so erhaltenen optimierten Struktur wurde mit dem Gaussian09-Programmpaket (Rev C.01)<sup>[34]</sup> auf dem BP86/def2-TZVPP-Niveau eine wfx-Datei erstellt. Ebenso wurde mit dem System in der nichtoptimierten Röntgenstruktur verfahren (siehe die Hintergrundinformationen). Die wfx-Dateien wurden verwendet, um mit dem Programm AIMAll<sup>[35]</sup> Analysen nach der QTAIM<sup>[16]</sup> durchzuführen.

Eingegangen am 2. Oktober 2013,  
veränderte Fassung am 31. Oktober 2013  
Online veröffentlicht am 30. Januar 2014

**Stichwörter:** Elektronendichte · Niedere Oxidationszahlen · Silicium · Silylone

- [1] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.
- [2] a) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695–8698; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289; d) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474–1481; e) G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614; f) N. Takagi, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1772–1780.
- [3] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209.
- [4] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301.
- [5] a) M. Christl, B. Engels, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1566–1567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1538–1539; b) M. M. Hänninen, A. Peuronen, H. M. Tuononen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7287–7291; c) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1568–1570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1540–1542; d) D. S. Patel, P. V. Bharatam, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2558–2567; e) A. Guha, B. Konwar, S. Sarmah, A. Phukan, *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1–11.
- [6] 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.
- [7] a) S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725–727; b) M. Kira, T. Iwamoto, S. Ishida, H. Masuda, T. Abe, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17135–17144.
- [8] H. Tanaka, S. Inoue, M. Ichinohe, M. Driess, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2011**, *30*, 3475–3478.
- [9] a) M. Kosa, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10544–10545; b) M. Kosa, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 956–964; c) T. Veszprémi, K. Petrov, C. T. Nguyen, *Organometallics* **2006**, *25*, 1480–1484.
- [10] a) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239; b) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; c) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; d) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [11] a) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967; b) 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**, *125*, 1845–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805.
- [12] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287–7291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147–7150.
- [13] K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stückl, B. Niepötter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736–4743.
- [14] 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) A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458–5463; c) D. Kratzert, D. Leusser, J. J. Holstein, B. Dittrich, K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4574–4578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4478–4482.
- [15] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921.
- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [17] J. Hey, D. Leusser, D. Kratzert, H. Fliegl, R. A. Mata, J. M. Dieterich, D. Stalke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20600–20610.
- [18] Die Berechnungen ergaben ein VSCC in einer Region um das Siliciumatom, in der es keinerlei Bindung zu anderen Atomen gibt. Es zeigt einen sehr ähnlichen Wert wie die experimentellen Daten. Das zweite VSCC der berechneten Daten befindet sich deutlich näher am Kern und hat einen deutlich größeren negativen Laplace-Operator  $\nabla^2 \rho(r)$ . Wir denken jedoch, dass es sich dabei um ein numerisches Artefakt der Methode handelt.
- [19] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329–7336.
- [20] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865–5880.
- [21] a) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324–2334; b) 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; c) N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kalikman, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1777–1793; d) Y. Yang, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13257–13267.
- [22] a) D. Leusser, J. Henn, N. Kocher, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1781–1793; b) J. Henn, D. Leusser, D. Ilge, D. Stalke, B. Engels, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9442–9452.
- [23] Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428.
- [24] J. Hey, D. M. Andrada, R. Michel, R. A. Mata, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10555–10559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10365–10369.
- [25] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [27] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2006*, **2006**.
- [28] a) K. Meindl, R. Herbst-Irmer, J. Henn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2010**, *66*, 362–371; b) R. Herbst-Irmer, J. Henn, J. J. Holstein,

- C. B. Hübschle, B. Dittrich, D. Stern, D. Kratzert, D. Stalke, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 633–641.
- [29] A. Ø. Madsen, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 757–758.
- [30] V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. A. Pinkerton, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 340–349.
- [31] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *J. Comput. Math. Sci.* **1996**, *6*, 15–50; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [32] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [33] a) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [34] Gaussian09, Revision C.01, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [35] T. Keith, AIMAll (Version 13.05.06), TK Gristmill Software, Overland Park KS, **2013**.