

Quantenchemische Untersuchungen von Siliciumverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Josef Heinrich Wender

aus Trier

Frankfurt 2019

D30

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. C. Glaubitz
Gutachter: Prof. Dr. M. C. Holthausen
Prof. Dr. Norbert Auner

Datum der Disputation: 10.12.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Topologische Analyse der Elektronendichte	5
2.2	Natürliche Bindungorbitale	7
2.3	Energiedekompositionsanalyse	11
3	Polysilane mit Tetrelbindung	15
3.1	Fehlerabschätzung	31
3.2	Von hyperkoordinierten Siliciumverbindungen zur Tetrelbindung	35
3.2.1	Bindungsanalyse (E–X = Si–Cl)	41
3.2.2	Fazit	57
3.3	Inverse und Halbsandwichkomplexe	58
3.3.1	Variation der Ringgröße	58
3.3.2	Bindungsanalyse von Sandwichkomplexen mit fünf und sechs Ringgliedern	65
3.3.3	Koordination alternativer Donorliganden	71
3.3.4	Fazit	74
3.4	Silancluster mit endohedralem Gast	74
3.4.1	Variation der Clustergröße	75
3.4.2	Bindungsanalyse ($m = 20$)	80
3.4.3	Perchlorsilylgruppen als exohedrale Substituenten	93
3.4.3.1	Variation der Anzahl	93
3.4.3.2	Bindungsanalyse	98
3.4.3.3	Substituentenaustauschreaktionen	105
3.4.4	Weitere exohedrale Substituenten	112

3.4.5	Variation des endohedralen Gastes	115
3.4.5.1	Elektronen als endohedrale Gäste	119
3.4.6	Fazit	127
3.5	Berechnung von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen	128
3.5.1	Perchlorsilane	129
3.5.2	Silane und partiell chlorierte Monosilane	131
3.6	Lösungsmiteinflüsse	136
4	Relative Stabilitäten von unverzweigten und verzweigten Alkanhomologen	141
4.1	Fehlerabschätzung	148
4.2	Isodesmische Disproportionierungsreaktionen und Isomerenstabilitäten	153
4.3	Prozesspartitionierung und Bindungsdissoziationsenergien	159
4.4	Fazit	170
5	Reaktivität von Silolen	173
5.1	Isomerisierung	182
5.1.1	Grenzorbitale relevanter Isomere	185
5.2	Dimerisierung	187
5.2.1	Lineare Kopf-Kopf-Dimerisierung	193
5.3	Abfangreaktionen	200
5.3.1	Cyclohexen als Abfangreagenz	200
5.3.2	2,3-Dimethyl-1,3-butadien als Abfangreagenz	203
5.4	Fazit	206
6	Zusammenfassung und Ausblick	209
A	Literatur	213
B	Anhang	243
C	Übersicht über Beiträge von Kooperationspartnern	287

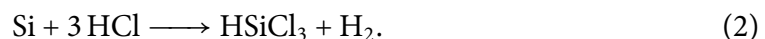
1 Einleitung

Silicium stellt das wichtigste Element in der Halbleiter- und Photovoltaikindustrie dar.^[1] Daneben findet es weitreichende Verwendung in Legierungen und anderen Materialien wie Silikonen.^[2] Insgesamt wurden 2017 weltweit 7.4 Millionen Tonnen Silicium und Ferrosilicium produziert.^[3]

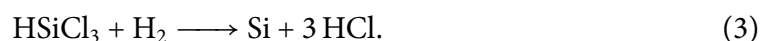
Für die Herstellung von Halbleiterbauelementen zur Verwendung in der Mikroelektronik wird hochreines Silicium benötigt, was je nach gewünschter Eigenschaft dotiert werden kann. Rohsilicium wird generell durch Reduktion von Quarz mit Kohle bei *circa* 2000 °C im Lichtbogenreduktionsofen erhalten:^[4]



Mithilfe des Direktverfahrens (Müller-Rochow-Verfahren^[5,6]) lassen sich an dieser Stelle bereits Methylchlorsilane herstellen, die weiterverarbeitet werden können.^[7] Alternativ kann das technische Silicium weiter über das Siemens-Verfahren aufgereinigt werden. Hierzu wird im ersten Schritt dieses mit Chlorwasserstoff zu HSiCl_3 umgesetzt, welches anschließend destillativ gereinigt wird:^[1]



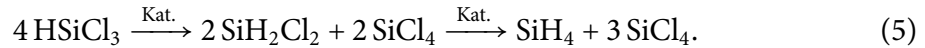
Zusätzlich zu HSiCl_3 entstehen als Nebenprodukte andere Chlorsilane wie SiCl_4 . Im darauffolgenden chemischen Gasphasenabscheidungsverfahren (*chemical vapor deposition*, CVD-Verfahren) wird das aufgereinigte Hauptprodukt bei 1400 K mit Wasserstoff umgesetzt, wobei sich elementares Silicium in polykristalliner Form an bereits vorhandenen Siliciumstäben abscheidet (Rückreaktion von 2):^[1]



Alternativ lässt sich diese Abscheidung auch durch die Pyrolyse



von Monosilan erreichen. Dieses kann katalytisch aus Trichlorsilan in einer Disproportionsreaktion erhalten werden:^[8]



Das für Mikroelektronik notwendige reine einkristalline Silicium kann in einer nachfolgenden Behandlung wie dem Czochralski-Verfahren erhalten werden.^[1] In Waferform dient dieses dann als Substrat für elektronische Bauelemente. Insgesamt fallen bei den beiden Verfahren zur Siliciumsintese mehr als 18 kg industriell unbedeutendes SiCl_4 pro produziertem Kilogramm Silicium an.^[9] Die Rückführung von SiCl_4 ^[9] und von anderen Nebenprodukten, beispielsweise Organodisilane aus dem Direktverfahren,^[10] in die Prozesskreisläufe stellt daher eine große Herausforderung in der Siliciumchemie dar. Eine Möglichkeit der Refunktionalisierung von SiCl_4 stellt die plasmachemische Herstellung von perchlorierten Polysilanen^[9,11,12] und Organosilanen^[13] dar, die unter anderem auch an diesem Institut entwickelt wird.

Der stetig steigende Leistungsbedarf in der elektronischen Datenverarbeitung führt insbesondere hinsichtlich wirtschaftlicher Faktoren zur Notwendigkeit der Verkleinerung von Strukturen integrierter Schaltkreise.^[14,15] Moore beschrieb 1965 hierbei die Verdopplung von Komponenten (Transistoren) pro gesamtem integrierten Schaltkreis alle ein bis zwei Jahre – diese Vorhersage wurde später als Moore'sches Gesetz bekannt. Durch diesen Trend sind immer bessere Verfahren zum Aufbringen dieser Bauelemente auf den Substraten unabdingbar.^[16] Eine Möglichkeit hierzu stellt die Entwicklung neuartiger Präkursoren zur Abscheidung in Nanostrukturen dar.^[17] Bisher beschriebene Verfahren gehen bei chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) hauptsächlich von Silanen (SiH_4 , *cyclo*- Si_5H_{10} , *cyclo*- Si_6H_{12} , *neo*- Si_5H_{12}) sowie Chlorsilanen (H_2SiCl_2 , HSiCl_3 und Si_2Cl_6) als Präkursoren aus.^[17-27] Demgegenüber haben Abscheidungen aus flüssiger Phase oder aus Lösungen mittels Rotationsbeschichtung und Tintenstrahldruckern^[28,29] den Vorteil, dass keine brennbaren Gase eingesetzt werden sowie diese Verfahren durch den Wegfall von Vakuumapparaturen weniger aufwendig sind. Benötigt werden hierzu flüssige Silane mit Kettenlängen von mindestens zehn Gliedern.^[28] Zur Zeit sind nur *neo*- Si_5H_{12} ,^[28,30-32] *cyclo*- Si_5H_{10} ^[28,29,31,33] und *cyclo*- Si_6H_{12} ^[32] verfügbar. Um unerwünschte Verunreinigungen im abgeschiedenen Si-

licium zu vermeiden, beschränken sich die Präkursoren auf kohlenstoff- und sauerstofffreie Silane.^[28] Notwendig für eine industrielle Verwendung von diesen siliciumbasierten Tinten ist neben ihrer einfachen Verarbeitungsmöglichkeit auch ihre Verfügbarkeit im ausreichenden Maße beziehungsweise die ihrer zugrunde liegenden Silane. Daher sind möglichst einfache und selektive Syntheserouten zu diesen ein Ziel in der Siliciumchemie.

In einer Kooperation zwischen mehreren Arbeitskreisen der Goethe-Universität Frankfurt (unter anderem die Arbeitskreise Huth und Valentí am Physikalischen Institut sowie Auner, Holthausen, Wagner und Terfort am Institut für Anorganische und Analytische Chemie) im Forschungsverbund NanoBiC,^[34] wurde dabei der Weg gewählt, aus Si_2Cl_6 höhere Perchlorsilane zu synthetisieren, welche anschließend hydriert werden können um so molekulare Silanpräkursoren zu generieren. In den vergangenen Jahren konnten dabei zahlreiche neue Struktur motive synthetisiert werden.^[35–41] In der hier vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen vorgestellt, die zur Begleitung der experimentellen Arbeiten durchgeführt wurden – in Teilen komplementär zu anderen theoretischen Arbeiten im Arbeitskreis Holthausen.^[36,39,42–47] Die Arbeit ist hierzu in drei Hauptkapitel unterteilt:

- (1) Das erste Kapitel befasst sich mit den Chloridkomplexen von Perchlorsilanen, zu denen die inversen Sandwichkomplexe und die Silafullerane mit endohedralem Gast gehören. Der Fokus liegt dabei auf den Bindungseigenschaften (Ligand–Silan, insbesondere Cl–Si-Bindungen). Weiterhin werden thermodynamische Untersuchungen zu Aufbaureaktionen und Eigenschaften der Verbindungen vorgestellt.
- (2) Im folgenden Kapitel werden die generellen physikalischen Ursachen für die beobachteten thermodynamischen Trends zwischen Perchlorsilanisomeren sowie Disproportionierungsreaktionen behandelt und ein direkter Vergleich mit Alkanhomologen angestellt.
- (3) Im letzten Kapitel kommen zu den bisher behandelten Reaktionen unter Si–Cl- und Si–Si-Bindungs beteiligung noch Reaktionen unter Si–C-Bindungs beteiligung hinzu. Dort werden die auch wegen ihrer Elektronentransporteigenschaften interessanten Silacyclopentadiene (Silole) hinsichtlich ihrer Isomerisierung, Dimerisierung und weiteren pericyclischen Reaktivität untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Topologische Analyse der Elektronendichte

In der von Bader entwickelten QTAIM-Analyse^[48,49] (*quantum theory of atoms in molecules*-Analyse) wird die Topologie der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ untersucht.

Die Elektronendichte hängt nur von den drei Raumkoordinaten, zusammengefasst im Vektor \mathbf{r} , ab und ist im Gegensatz zur Wellenfunktion observabel.¹ Die Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (6)$$

ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein beliebiges Elektron am Ort \mathbf{r}_1 unabhängig von den restlichen Elektronen zu finden². Das Integral wird über alle Spinkoordinaten \mathbf{s}_N der Elektronen sowie den Raumkoordinaten $\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N$ gebildet – \mathbf{s} und \mathbf{r} sind in Gleichung 6 als Gesamtkoordinate \mathbf{x} zusammengefasst. Bei Integration der Elektronendichte über alle Raumkoordinaten erhält man die Gesamtzahl der Elektronen

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (7)$$

Die Elektronendichteverteilung ist inhomogen, beispielsweise weist sie an Kernpositionen Maxima auf. Genauere Untersuchungen der Topologie in der QTAIM-Analyse werden dabei genutzt um chemisch relevante Informationen wie die von Bindungseigenschaften zu erhalten. Die dabei gefundenen kritischen (stationären) Punkte ($\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = 0$ e a_0^{-4} , *critical points*, CP) werden mithilfe der Eigenwerte aus der entsprechenden Hesse-Matrix³

¹ Die experimentelle Ermittlung der Elektronendichteverteilung kann beispielsweise durch Röntgenbeugung geschehen.^[50]

² Mit dem Vorfaktor N wegen der Ununterscheidbarkeit der N Elektronen.

³ Eine Hesse-Matrix enthält alle zweiten partiellen Ableitungen einer mehrdimensionalen zweimal stetig

H unterschieden:⁴

- (3,-3): Maxima; kernkritische Punkte (Kernpositionen, nukleare Attraktoren), NCP oder sonstige Maxima der Elektronendichte (nichtnukleare Attraktoren), NNA.
- (3,-1): Sattelpunkte erster Ordnung; bindungskritische Punkte, BCP.
- (3,1): Sattelpunkte zweiter Ordnung; ringkritische Punkte, RCP.
- (3,3): Minima; käfigkritische Punkte, CCP.

Sind zwei Atome in der QTAIM miteinander verbunden, so liegt zwischen ihnen ein bindungskritischer Punkt als Minimum der Verbindungslinie maximaler Elektronendichte, welche Bindungspfad genannt wird. Die Gesamtheit der Bindungspfade eines Moleküls ergeben den molekularen Graphen.

Die Bindung kann man am bindungskritischen Punkt \mathbf{r}_c über verschiedene Kriterien charakterisieren:^[51,52]

$\rho(\mathbf{r}_c)$ $> 0.20 e a_0^{-3}$: kovalente Bindung,
 $< 0.10 e a_0^{-3}$: geschlossenschalige Wechselwirkung (ionisch, van-der-Waals, H...H).

$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ $< 0 e a_0^{-5}$: kovalent (Ladungskonzentration),
 $\geq 0 e a_0^{-5}$: schwach (Ladungsverarmung),
 $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ (Summe der Eigenwerte der Hesse-Matrix).
 Für \mathbf{r}_c gilt: $\lambda_1 < \lambda_2 < 0 e a_0^{-5}$ senkrecht zur Bindung, $\lambda_3 > 0 e a_0^{-5}$ parallel zur Bindung.

$H(\mathbf{r}_c)$ Die totale Energiedichte $H(\mathbf{r}_c) = G(\mathbf{r}_c) + V(\mathbf{r}_c)$ mit der kinetischen Energiedichte $G(\mathbf{r}_c)$ und der potentiellen Energiedichte $V(\mathbf{r}_c)$ ergibt bei Integration über den gesamten Raum die totale elektronische Energie des Systems.
 $H(\mathbf{r}_c) < 0 E_h a_0^{-3}$ gilt für Wechselwirkungen mit signifikantem kovalentem Anteil, der Betrag korreliert mit der „Kovalenz“ der Bindung: C=C(Ethen) $\approx 2 \times$ C-C(Ethan); C=C(Benzol) $\approx 1.6 \times$ C-C(Ethan).

differenzierbaren Funktion f (hier: Elektronendichte ρ): $\mathbf{H}_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$.

⁴ (σ, λ) mit σ = Anzahl der Gradientennullstellen im Raum und λ = Vorzeichensumme der Hesse-Matrixeigenwerte.

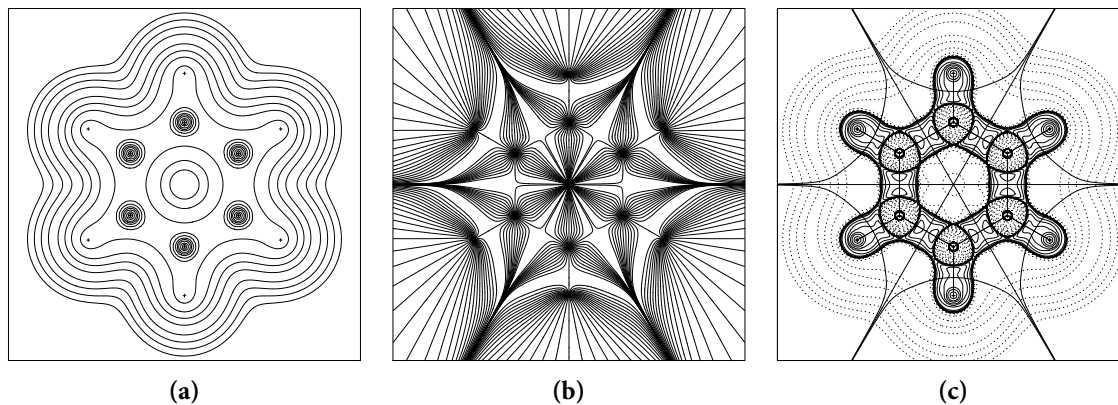


Abbildung 1: Topologische Analysen der Elektronendichteverteilung am Beispiel Benzol (PBE/SVP, horizontale Spiegelebene). (a) Konturliniendiagramm der Dichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$, (b) Dichtegradienten $\nabla\rho(\mathbf{r})$ (je 36 Gradientenpfade enden an NCP) und (c) Konturliniendiagramm des Feldes $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ mit molekularem Graphen und Schnitten durch die Nullflussflächen.

Jeder Gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ in einem Bereich zeigt zum stärksten lokalen Attraktor (vergleiche Abbildung 1(b)). An der Nullflussfläche (*zero-flux surface*) stehen die Gradienten senkrecht zum Normalvektor der Fläche. Es entsteht mit diesen somit eine Einteilung des molekularen Raums in atomare Bassins Ω_A (Abbildung 1(c)), innerhalb derer jeder Gradient zum jeweiligen Kern zeigt. Damit lässt sich unter anderem die atomare Partialladung

$$q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

durch Integration der Elektronendichte innerhalb eines Bassins eines Atoms A mit der Kernladung Z_A berechnen.

2.2 Natürliche Bindungorbitale

Durch Transformation der kanonischen Molekülorbitale in sogenannte natürliche⁵ Bindungorbitale (*natural bond orbitals*, NBOs)^[54–58] lässt sich die Wellenfunktion im Bild von lokalisierten Lewis-artigen chemischen Bindungen analysieren. Im Rahmen dieses Ansatzes auftretende NBO beschreiben je nach Zahl der beitragenden Atomzentren (i) an einem Atom auftretende Kernelektronenpaare (CR) oder freie Elektronenpaare (LP)

⁵ Diese Orbitale sind nicht zu verwechseln mit Löwdins natürlichen Orbitalen (NO),^[53] welche Eigenfunktionen der *gesamten* reduzierten Dichtematrix erster Ordnung $\Gamma^{(1)}$ sind.

(ii) an zwei Atomen lokalisierte Bindungselektronenpaare (BD) oder (iii) an maximal drei Atomen lokalisierte Elektronenpaare in Mehrzentrenbindungen. Ein solcher Satz von NBO definiert eine sogenannte natürliche Lewis-Struktur (NLS). Die verbleibenden nicht-Lewisartigen NBO (antibindende BD^* sowie „Rydberg“ RY^*) beschreiben die restliche, davon nicht erfasste, Elektronendichte.

Die NBO lassen sich aus der AO-Basis durch eine Ähnlichkeitstransformation (T)⁶ und durch mehrere unitäre Transformationen (U)⁷ erhalten:^[57]

$$AO \xrightarrow{T} NAO \xrightarrow{U} NHO \xrightarrow{U} NBO \xrightarrow{U} NLMO \xrightarrow{U} MO. \quad (9)$$

Hierbei werden zuerst natürliche Atomorbitale (NAO) gebildet, aus denen dann natürliche Hybridorbitale (NHO) und daraus wiederum schließlich natürliche Bindungsorbitale (NBO) abgeleitet werden (bzw. umgekehrt).

Natürliche Atomorbitale (NAO):^[59] Für die reduzierte Dichtematrix erster Ordnung gilt:^[53,60]

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{s}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (10)$$

Sie stellt die Verallgemeinerung der Dichte $\rho(\mathbf{r}_1)$ dar, bei der diejenige Variable, über die nicht integriert wird (\mathbf{r}_1), in der komplex konjugierten Komponente ersetzt wird (durch \mathbf{r}'_1). Bei $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1$ (Diagonalelemente der Matrix) wird Gleichung 6 erhalten. Die Diagonalisierung der Ein- und Zweizentrenblöcke der reduzierten Dichtematrix erster Ordnung

$$\Gamma^{(1)} = \begin{pmatrix} \Gamma_{AA}^{(1)} & \Gamma_{AB}^{(1)} & \dots \\ \Gamma_{BA}^{(1)} & \Gamma_{BB}^{(1)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (11)$$

führt zu *pre*-NAO (PNAO, nichtorthogonale NAO), die anhand ihrer Besetzung in Kern-/Valenzorbitale und formal unbesetzte „Rydberg“-Orbitale unterteilt werden. Deren Anzahl nimmt mit der Größe des Basissatzes zu. Die *pre*-NAO ϕ_i werden schrittweise durch

⁶ Eine Transformation von \mathbf{A} zu \mathbf{A}' heißt ähnlich, wenn $\mathbf{A}' = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{B}$ gilt.

⁷ Eine unitäre Transformation erhält das Skalarprodukt. Folglich ist der inverse Transformationsoperator gleich seinem adjungierten Operator: $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$.

besetzungsgewichtete symmetrische Orthogonalisierung (OWSO) zu orthonormalen NAO $\tilde{\phi}_i$ transformiert (Ähnlichkeitstransformation), wobei die besetzungsgewichtete (w_i) mittlere quadratische Abweichung minimiert wird:

$$\min \left[\sum_i \underbrace{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{\Gamma} | \tilde{\phi}_i \rangle}_{w_i} \int |\phi_i - \tilde{\phi}_i|^2 d\tau \right]. \quad (12)$$

Folgende Schritte werden abgearbeitet:

- (i) Stark besetzte *pre*-NAO eines jeden Zentrums werden bezüglich *pre*-NAO anderer Zentren orthogonalisiert (OWSO).
- (ii) Rydberg-*pre*-NAO werden bezüglich stark besetzter NAO am selben Zentrum orthogonalisiert (Gram-Schmidt-Transformation).
- (iii) Rydberg-NAO werden bezüglich aller anderen Rydberg-NAO an den anderen Zentren orthogonalisiert (OWSO).

Die Population $q_{i,A}$ eines natürlichen Orbitals $\phi_{i,A}$ an einem Atom A ist das Diagonalelement der reduzierten Dichtematrix erster Ordnung in der NAO-Basis:

$$q_{i,A} = \langle \phi_{i,A} | \hat{\Gamma} | \phi_{i,A} \rangle. \quad (13)$$

Daraus lässt sich dann die natürliche atomare Ladung des Atoms A über

$$q_A = Z_A - \sum_i q_{i,A} \quad (14)$$

berechnen. Diese werden bei einer natürlichen Populationsanalyse (NPA) bestimmt. Die Summe aller $q_{i,A}$ ist gleich der Gesamtelektronenzahl N_e und die einzelnen Werte sind gemäß Pauli-Prinzip^[61] stets ≥ 0 sowie ≤ 2 .

Die Wiberg-Bindungsordnung^[62] zwischen den Atomen A und B

$$b_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \hat{\Gamma}_{ij}^2 \quad (15)$$

lässt sich in der NAO-Basis wegen ihrer Orthonormalität^[63] aus den Dichtematrixelementen berechnen. Diese sollten idealerweise der formalen Bindungsordnung entsprechen.

Die Summe an einem Atom ergibt die Gesamtvalenz.

Natürliche Hybridorbitale (NHO):^[64] Aus den orthonormalen natürlichen Atomorbitalen eines Atoms A lassen sich natürliche Hybridorbitale (NHO) h_A erzeugen, zum Beispiel hier mit s - und p -Anteilen:

$$h_A(sp^\lambda) = (1 + \lambda)^{-\frac{1}{2}} [s_A + \sqrt{\lambda} p_A]. \quad (16)$$

Diese Hybridorbitale sind in guter Übereinstimmung mit denen aus anderen Methoden.^[64] Sie geben Informationen über präferierte Geometrien von Bindungen an einem Zentralatom, wie sie beispielsweise beim VSEPR-Modell (*valence shell electron pair repulsion model*, Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell)^[65,66] relevant sind.

Natürliche Bindungorbitale (NBO):^[55] Mithilfe der natürlichen Hybridorbitale lassen sich die natürlichen Bindungorbitale, welche die Bindungen beschreiben, als Linearkombinationen aufbauen. In der Praxis werden NBO direkt aus der NAO-Basis ermittelt, die Beschreibung als Linearkombinationen aus NHO erfolgt währenddessen:^[55]

- (i) NAO mit Besetzungszahlen über 1.999 werden als unhybridisierte Kernorbitale aus der (NAO-)Transformationsdichtematrix $\Gamma^{(1)}$ entfernt.
- (ii) Freie Elektronenpaareigenvektoren mit einer Besetzung über 1.90 werden in den Einzentrenblöcken $\Gamma_{AA}^{(1)}$ gesucht und entfernt.
- (iii) Danach wird über alle Zweizentrenblöcke $\Gamma_{AB}^{(1)}$ nach Bindungsvektoren σ_{AB} mit einer bestimmten minimalen Besetzung gesucht. Falls angefordert, wird auch in allen Dreizentrenblöcken nach 3c-2e-Bindungsvektoren gesucht.
- (iv) Jedes NBO σ_{AB} wird daraufhin in seine normalisierten Hybridbeiträge h aufgeteilt

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (17)$$

- und Hybridbeiträge von jedem beteiligten Zentrum in verschiedenen Bindungen werden symmetrisch orthogonalisiert um interatomare Überlappungen zu entfernen.
- (v) Die Signifikanz der natürlichen Lewis-Struktur (NLS), die sich aus den erhaltenen NBO ergibt, kann über den von ihr erfassten Anteil ρ_{Lewis} der Gesamtelektronendichte quantifiziert werden. Die nicht enthaltene Restdichte $\rho^* = \rho - \rho_{\text{Lewis}}$ stammt

von σ^* - und RY^* -NBO, die sich aus den Linearkombinationen und der Dimensionserhaltung des Hilbertraums ergeben, zum Beispiel in Bezug auf Gleichung 17:

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B.$$

Natürliche lokalisierte Molekülorbitale (NLMO):^[67] NLMO sind unitär äquivalent zu kanonischen MO und zudem so konstruiert, dass sie möglichst stark lokalisiert sind. Dazu wird die Dichtematrix in der NBO-Basis über Jacobi-Transformationen diagonalisiert (Nichtdiagonalelemente $\Gamma_{\sigma\sigma^*}^{(1)}$ reduziert). Daraus resultiert eine Beimischung von Delokalisierungsbeiträgen zu den einzelnen NBO:

$$\phi_{AB}^{\text{NLMO}} = \sigma_{AB} + \lambda \sigma_{CD}^* + \dots \quad (18)$$

Die Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptor-NBO – also Konjugation und Hyperkonjugation^[68,69] – können näherungsweise mittels einer NBO-Donor-Akzeptor-Störungstheorie zweiter Ordnung beschrieben werden. Donororbitale sind stark besetzte Lewis-artige NBO, welche die natürliche Lewis-Struktur definieren. Akzeptororbitale sind gering besetzte NL-artige NBO, welche zum Teil als antibindende Orbitale interpretiert werden können. Die Stabilisierungsenergie des NBO-Paars $\sigma_{AB}/\sigma_{CD}^*$ mit den Energieeigenwerten ε und dem Fock-Operator \hat{F} ergibt sich nach

$$\Delta E_{\sigma_{AB} \rightarrow \sigma_{CD}^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma_{AB} | \hat{F} | \sigma_{CD}^* \rangle^2}{\varepsilon_{\sigma_{CD}^*} - \varepsilon_{\sigma_{AB}}}. \quad (19)$$

2.3 Energiedekompositionsanalyse

Mit der Energiedekompositionsanalyse (EDA bzw. ETS für *extended transition state*)^[70,71] von Morokuma^[72] respektive Ziegler und Rauch^[73] lassen sich Bindungsenergien hinsichtlich ihrer Einzelbeiträge untersuchen, wodurch Einblicke in die Art einer Bindung gewonnen werden können.

Die Bindungsenergie zwischen zwei Molekülfragmenten A und B ist

$$D_e = -\Delta E_{\text{Prep}} - \Delta E_{\text{Int}}, \quad (20)$$

wobei die Präparationsenergie

$$\Delta E_{\text{Prep}} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0 \quad (21)$$

aufgewendet werden muss, um die beiden Fragmente aus ihrem elektronischen Grundzustand in der Gleichgewichtsgeometrie mit der Energie $E_{A/B}^0$ in den passenden elektronischen Zustand und die Struktur für die gewählte Wechselwirkung im Molekül zu bringen ($E_{A/B}$).

Der Fokus der EDA liegt auf der Analyse der Interaktionsenergie

$$\Delta E_{\text{Int}} = \Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{Orb}}, \quad (22)$$

welche weiter in die elektrostatische beziehungsweise Coulomb-Wechselwirkung ΔE_{elstat} , die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} sowie der Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} zerlegt wird. Diese Interaktionsenergie wird frei, wenn die beiden präparierten Fragmente miteinander wechselwirken. In den zur Berechnung nötigen Schritten wird zunächst die quasi-klassische Coulomb-Wechselwirkung als ionischer Anteil ermittelt, indem die unabhängigen Fragmente A und B mit jeweils eingefrorenen Ladungsdichten $\rho_{B/A}$ zusammengefügt werden. Man erhält somit die Kern-Kern-Abstoßung (erster Term in Gleichung 23 mit den Kernladungen Z im Abstand r), die Anziehung der unrelaxierten Ladungsdichten ρ durch die Kernen des jeweils anderen Fragments mit dem Potential $V(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}$ (zweiter und dritter Term) sowie die Abstoßung der beiden Fragmentladungsdichten untereinander (letzter Term):

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Elstat}} = & \sum_{A \in A} \sum_{B \in B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \int \rho_A V_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho_B V_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \iint \frac{\rho_A(\mathbf{r}_1) \rho_B(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (23)$$

Im darauffolgenden Schritt wird die Gesamtwellenfunktion $\Psi_A \Psi_B$ antisymmetrisiert⁸ und

⁸ Dies wird mithilfe des aus einem Permutationsoperator \hat{P} (für P Permutationen) bestehenden Antisymmetrieoperators $\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_k (-1)^P \hat{P}$ durchgeführt. Bei Anwendung auf ein Hartree-Produkt ergibt sich durch diesen eine Slater-Determinante.

normiert (Faktor N'), sodass sie nun dem Pauli-Prinzip^[61] gehorcht mit $\Psi_{AB}^0 = N' \hat{A} \Psi_A \Psi_B$. Die dabei aufzuwendende Energie ist die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} . Im Falle neutraler Fragmente werden ΔE_{Pauli} und ΔE_{Elstat} oft als sterische Wechselwirkung ΔE_{Sterik} (ΔE^0) zusammengefasst.^[74]

Schließlich wird die finale Gesamtwellenfunktion Ψ_{AB} des Moleküls optimiert. Die Orbitalwechselwirkungen (Elektronenpaarbindungen und Ladungstransfer/HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten sowie Polarisierung innerhalb der Fragmente) führen hierbei zu einer Energieerniedrigung. Die entsprechende Energiedifferenz

$$\Delta E_{\text{Orb}} = E_{AB} - E_{AB}^0 \quad (24)$$

wird Orbitalwechselwirkungsenergie genannt und kann als kovalenter Beitrag zur Bindung angesehen werden. Für symmetrische Moleküle lässt sich dieser Term in Beiträge $\Delta E_{\text{Orb},\Gamma^{(1)}}$ entsprechend den irreduziblen Darstellungen der molekularen Punktgruppe aufteilen. Hinsichtlich der Wahl der Fragmente gibt es verschiedene Möglichkeiten, beispielsweise eine homolytische oder heterolytische Aufteilung der zu brechenden Bindung, was sich auch direkt auf die obigen Energiebeiträge auswirkt. Hierbei ist diejenige Wahl der Fragmente die beste, bei der die Orbitalwechselwirkungsenergie ΔE_{Orb} betragsmäßig am kleinsten ist, da dann die geringste Änderung nötig ist, um die elektronische Struktur des Gesamtmoleküls zu erhalten.^[75]

Werden bei den Berechnungen empirische Dispersionskorrekturen berücksichtigt, so werden diese Beiträge auch als Teil der Interaktionsenergie ausgewiesen (ΔE_{Disp}). Naturgemäß beschreiben diese Beiträge aber nur langreichweitige Dispersionseffekte, die nicht vom jeweiligen Dichtefunktional erfasst werden, so dass sie nicht mit physikalisch exakten Dispersionswechselwirkungen verwechselt werden dürfen.

Eine Erweiterung der EDA hinsichtlich der weiteren Analyse von Orbitalbeiträgen basiert auf den sogenannten NOCV (*natural orbitals for chemical valence*).^[76-80] Diese Orbitale ϕ_i mit den Eigenwerten v_i sind über die Eigenvektoren C_i der Deformationsdichtematrix $\Delta \mathbf{P}$ zwischen der finalen Moleküldichtematrix und den Dichtematrizen der Fragmente (in

Molekülgeometrie) in der Fragmentorbitalbasis χ_j definiert:^[80]

$$\Delta \mathbf{P} \mathbf{C}_i = v_i \mathbf{C}_i \quad (25)$$

$$\phi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j. \quad (26)$$

Die Deformationsdichte $\Delta\rho$ kann nun als Summe von $\left(\frac{N}{2}\right)$ Paaren komplementärer NOCV (ϕ_{-k}, ϕ_k) mit den Eigenwerten v_{-k} und v_k mit gleichem Betrag aber umgekehrten Vorzeichen ausgedrückt werden:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_k^{N/2} \Delta\rho_k(\mathbf{r}) = \sum_k^{N/2} v_k (\phi_k^2(\mathbf{r}) - \phi_{-k}^2(\mathbf{r})). \quad (27)$$

In der kombinierten EDA-NOCV wird die Orbitalwechselwirkungsenergie

$$\Delta E_{\text{Orb}} = \sum_k^{N/2} \Delta E_{\text{Orb},k} = \sum_k^{N/2} v_i (F_{k,k}^{\text{TS}} - F_{-k,-k}^{\text{TS}}) \quad (28)$$

dann aus den NOCV über deren Eigenwerte und den dazugehörigen Diagonalelementen F^{TS} der „transition state“-Kohn-Sham-Matrix^[70] berechnet. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sich auch bei Abwesenheit nichttrivialer Symmetrieelemente im Molekül der Orbitalterm weiter zerlegen lässt und zudem jeder einzelne Beitrag $\Delta\rho_k(\mathbf{r})$ zur Deformationsdichte visualisiert werden kann, welcher den jeweiligen Ladungsfluss zwischen den Fragmenten darstellt.

3 Polysilane mit Tetrelbindung

Eine gerichtete, nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen einem Atom der Kohlenstoffgruppe und einer Lewis-Base wird als Tetrelbindung bezeichnet.^[81,82] Grabowski führte diesen Begriff 2013 für die langen Bindungen in Komplexen ein, die kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind¹ und ordnete sie, wie auch Bundhun *et al.*,^[83] als σ -Lochbindungen^[84–86] ein. Als σ -Löcher werden positivere Regionen des molekularen elektrostatischen Potentials bezeichnet, welche auf Bindungsachsen liegen (σ -Löcher von CCl_4 sowie Reaktionsprodukte mit Cl^- sind exemplarisch in Abbildung 2 dargestellt).^[84] In dazu

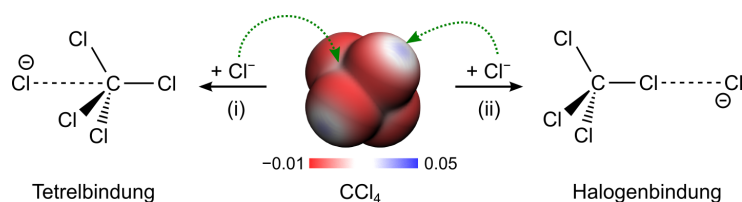


Abbildung 2: Molekulares elektrostatisches Potential von CCl_4 (in E_h , Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) auf einer $0.001 e a_0^{-3}$ Isodichtefläche mit den zwei unterschiedlichen σ -Lochtypen (C- bzw. Cl-Seite). Es werden die beiden möglichen Reaktionsprodukte mit Tetrel- bzw. Halogenbindung gezeigt.

unabhängigen Arbeiten führten Bauzá, Mooibroek und Frontera den Begriff Tetrelbindung ebenfalls ein.^[82,87,88] Solche Strukturtypen wurden bereits zuvor quantenchemisch untersucht, wenn auch nicht unter diesen Klassifizierungen.^[89–93] Weiterhin ist dieses Strukturmotiv aus der Kristallographie bekannt; bereits 1972 prägte Alcock hierfür den Begriff Sekundärbindung.^[94] Er schlug ein Bindungsmodell vor, das über rein elektrostatische Wechselwirkungen hinaus geht: Die Sekundärbindung im linearen Teilsystem $\text{D}\cdots\text{A}-\text{X}$ ist demnach als eine dative Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Nukleophils und dem zur Sekundärbindung kollinear arrangierten $\sigma^*(\text{A}-\text{X})$ -Orbital

¹ Grabowski verwendete den Begriff Tetrelbindung für σ -Lochbindungen unter Tetrelatombeteiligung, analog zu Pnictogen- und Chalkogenbindungen. Bauzá *et al.*^[82] verwendeten ihn für Wechselwirkungen zwischen Tetrelatomen (in Verbindungen) mit Anionen oder Atomen mit freien Elektronenpaaren.

($n \rightarrow \sigma^*$, siehe Abbildung 3) aufzufassen. Für die mögliche Halogenbindung auf der gegenüberliegenden Seite der A–X-Bindung (am Cl- σ -Loch) verwenden Wolters *et al.* eine analoge Beschreibung.^[95,96] Diese wurde von Politzer kritisiert, der diese Wechselwirkung allein auf Elektrostatik mit Polarisation und Dispersion zurückführt.^[85,86] Sekundärbindungen beziehungsweise Tetrelbindungen kommen in vielen Erscheinungsformen vor.^[88]

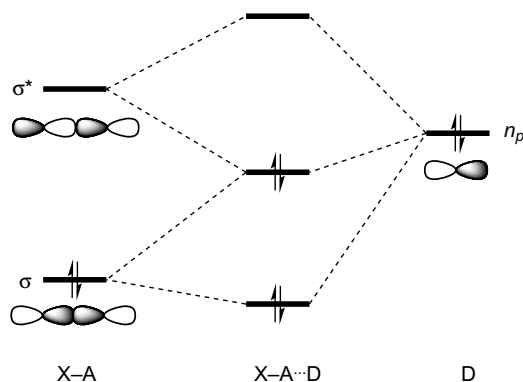


Abbildung 3: Korrelationsdiagramm für die (σ -)Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in $D \cdots A-X$ -Systemen, gestaltet in Analogie zur Halogenbindung ($D \cdots X-A$).^[96]

Im Gegensatz zu Kohlenstoff² bildet Silicium bereitwillig Verbindungen mit Koordinationszahlen größer als vier aus. Verbindungen dieser Art sind seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt.^[99] Aufgrund ihrer ungewöhnlichen Bindungseigenschaften,^[100] speziellen Reaktivitäten und ihres Potentials als Synthone für neuartige Siliciumverbindungen^[101–105] erfuhren sie in den vergangenen Jahrzehnten ein großes Interesse in experimentellen^[106–137] wie auch theoretischen^[89,138–159] Arbeiten. Hyperkoordinierte Siliciumverbindungen treten überdies als reaktive Intermediate auf^[36,39,42,44,160–167] und werden als Reagenzien zur Synthese von Organosiliciumverbindungen verwendet.^[168–170]

Musher definierte 1969 den Begriff „hypervalent“ für Moleküle der Gruppen 15 bis 18, welche nicht der Oktettregel^[171] gehorchen und mehr Valenzen besitzen.^[172] Nach Musher^[172] und Gillespie^[173] lassen sich SiF_6^{2-} und SiF_5^- ebenfalls als hypervalent klassifizieren.^[97] Der Hypervalenz-Begriff, insbesondere bei Komplexionen und Kohlenstoffverbindungen, ist allerdings umstritten.^[151,174,175] Schleyer schlug stattdessen die Bezeichnung „Hyperkoordination“ vor, welche sich nur auf die Koordinationszahl und nicht auf die Valenz

² Ausnahmen können für Kohlenstoffverbindungen geometrisch erzwungen werden^[97] oder durch besondere Substituentenkombinationen (bspw. im Anion mit axialen At- und äquatoriale CN-Substituenten).^[98]

bezieht.³ In Anlehnung an das typische Verhalten von gesättigten Kohlenstoffverbindungen in S_N2 -Reaktionen (rückseitige bimolekulare nukleophile Substitution) einen trigonal-bipyramidalen, pentakoordinierten Übergangszustand zu durchlaufen,^[91] verwendete Martin zusätzlich die Bezeichnung „eingefrorener Übergangszustand“.^[97] Dieser wiederum wird von Mulliken zusammen mit HF_2^- und I_3^- als ein Ladungstransferkomplex bezeichnet.^[176,177] Bickelhaupt und Mitarbeiter haben den S_N2 -Reaktionstyp umfassend untersucht^[91-93,178] und daraus das *ball-in-a-box*-Modell^[143] zur Erklärung des Unterschieds zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen (CR_3X und SiR_3X) entwickelt. Demnach sind Kohlenstoffatome zu klein, um im von den fünf Substituenten (inklusive Nukleophil und Abgangsgruppe X) aufgespannten Kasten gleichwertige Bindungen zu den beiden axialen Substituenten zu bilden. Eine trigonal-bipyramidale Struktur ist von sterischer Abstoßung geprägt und tritt daher in der Kohlenstoffchemie nur als Übergangszustand auf. Ein analoges Sterik- (Dewar und Healey)^[179] beziehungsweise Größenargument (Kutzelnigg)^[180] wurde bereits früher angeführt. Daneben wird auch die höhere Ionisierungsenergie des Kohlenstoffs (11.260 300(12) eV) im Vergleich zu Silicium (8.151 68(30) eV) als Erklärungsmöglichkeit für das Nichtauftreten einer Hyperkoordination herangezogen^[181,182] – nach Braïda, Ribeyre und Hiberty sind in diesem Zusammenhang die beiden ersten Ionisierungsenergien relevant.^[183] Eine möglichst geringe Ionisierungsenergie muss stets im Zusammenspiel mit den Substituenten betrachtet werden, die möglichst elektronegativ sein sollten, um hyperkoordinierte Strukturen zu stabilisieren.^[180,183] Sini *et al.* untersuchten die Unterschiede zwischen CH_5^- und SiH_5^- – die Kohlenstoffspezies stellt einen Übergangszustand dar, wohingegen die Siliciumverbindung ein Minimum ist – aus dem Blickwinkel der Valenzbindungstheorie (VB-Theorie) mit Hilfe von Valenzbindungsdiagrammen^[184,185] verschiedener Konfigurationen.^[151] Demnach wird das fünfte Valenzelektronenpaar der Siliciumverbindung in die äquatorialen Si-H-Antibindungen (zusammengefasst als $\sigma^*(SiH_3)$) delokalisiert, was zur Stabilisierung dieser Spezies führt. Aufgrund größerer Energieabstände der beteiligten Orbitale ist dies bei der Kohlenstoffverbindung nicht möglich; vielmehr kommt es für die trigonal-bipyramidale Struktur zu einer vermiedenen Kurvenkreuzung zwischen zwei klassischen Lewis-Strukturen, woraus ein Übergangszustand resultiert.

Ein weiteres, früher häufig verwendetes Erklärungsmodell auf Grundlage der Valenzbindungstheorie ist die Verfügbarkeit von *d*-Orbitalen zur Bindungsbildung im Falle des

³ In dieser Arbeit wird für Moleküle mit Hauptgruppenatomen (zumeist Si), deren Koordinationszahl größer als vier ist, hauptsächlich der Begriff „Hyperkoordination“ verwendet um vorschnelle bindungstheoretische Implikationen zu vermeiden.

Siliciums. Demnach liegen der Ausbildung von trigonal-bipyramidalen (pentakoordinierten) oder oktaedrischen (hexakoordinierten) Strukturen die Bildung von sp^3d - beziehungsweise sp^3d^2 -Hybridorbitalen am Zentralatom zugrunde.^[186] Die Signifikanz dieser d -Orbitalbeteiligung wurde allerdings in zahlreichen Arbeiten widerlegt.^[147,151,187,188]

Ein weiteres Bindungsmodell zur Beschreibung pentakoordinierter Bindungssituationen ist die von Pimentel und Rundle vorgeschlagene 3-Zentren-4-Elektronenbindung (3c-4e-Bindung, siehe Abbildung 4(a)) für lineare dreiatomige Moleküle wie Trihalide,^[189,190] die auch auf andere hyperkoordinierte Verbindungen übertragen wurde.^[172,191] Neben

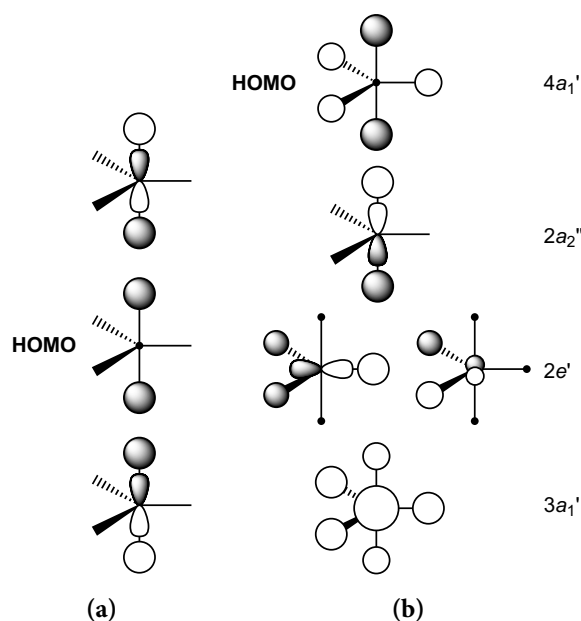
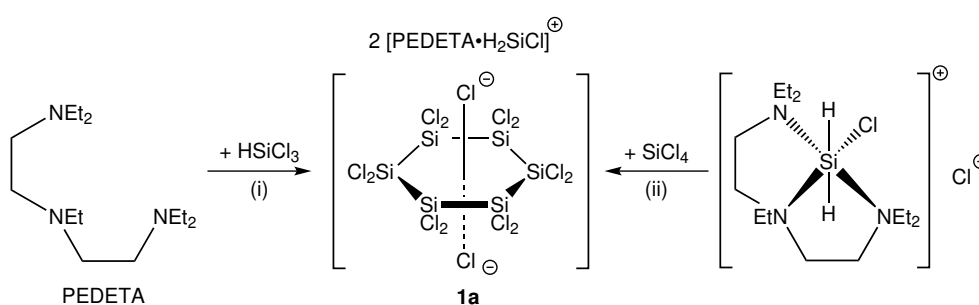


Abbildung 4: (a) Rundle-Pimentel-Modell einer axialen 3c-4e-Bindung sowie (b) MO-Modell von hyperkoordinierten AH_5 -Systemen (gestaltet nach [157], Abb. 1).

dieser speziellen Orbitalbeschreibung der axialen Bindung treten drei herkömmliche sp^2 -Hybridorbitale zur Bindungsbildung mit den äquatorialen Substituenten auf. Diesem semilokalen Modell steht das komplett delokalisierte Bild der Molekülorbitaltheorie gegenüber.^[192-194] Dieses zeigt, ähnlich wie das VB-Modell von Sini *et al.*, eine Delokalisierung über axiale und äquatoriale Substituenten hinweg (Orbitale $3a_1'$ und $4a_1'$ in Abbildung 4(b)). Weiterhin wurde von Woon und Dunning das *recoupled pair*-Bindungsmodell für Hyperkoordination eingeführt.^[195] Das von Shaik *et al.* entwickelte Modell der Ladungverschiebungsbindung (*charge-shift bonding*)^[196-201] kann ebenfalls zur Beschreibung von hyperkoordinierten Verbindungen herangezogen werden. Dieses Bindungsmodell wurde von Braïda, Ribeyre und Hiberty zusammen mit Coulsons VB-Interpretation^[202] des

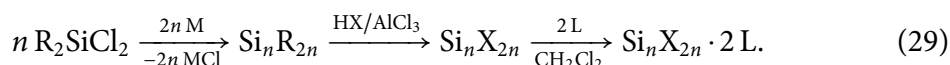
Rundle-Pimentel-3c-4e-Bindungsmodells speziell für hyperkoordinierte, elektronenreiche Verbindungen kombiniert.^[183]

Inverse Sandwichkomplexe: Boudjouk und Mitarbeiter isolierten 2001 den inversen Sandwichkomplex $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**), der aus einem planaren perchlorierten Si_6 -Ring und zwei apikalen Chloridionen besteht.^[203] Dieser Komplex wurde sowohl ausgehend von HSiCl_3 und PEDETA (1,1,4,7,7-Pentaethyl-diethylentriamin) bei 40–45 °C in DCM (48 h, unter Rückfluss) als auch ausgehend von SiCl_4 (**2**) und $[\text{PEDETA} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]\text{Cl}$ in DCM erhalten (Schema 1). Als Gegenion trat der hyperkoordinierte Komplex $[\text{PEDETA} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]^+$ auf.



Schema 1: Bildung des Komplexes $[\text{PEDETA} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]$ ($2 [\text{PEDETA} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]^+ \cdot [\mathbf{1a}]$) über (i) die Reaktion von PEDETA (1,1,4,7,7-Pentaethyl-diethylentriamin) mit HSiCl_3 in CH_2Cl_2 (DCM) bei 40–45 °C für 48 h (unter Rückfluss) beziehungsweise (ii) über die Reaktion von $[\text{PEDETA} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]\text{Cl}$ mit SiCl_4 in DCM.^[204]

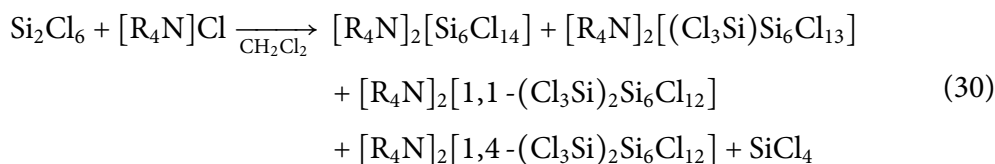
Inverse Sandwichkomplexe lassen sich weiterhin über einen Cyclosilanaufbau als Zwischenschritt generieren:



Im ersten Schritt wird dabei ausgehend von R_2SiCl_2 (R = diverse organische Reste,^[205] insbesondere Ph, M = Alkalimetalle) über eine Wurtz-Kupplung das höhere Cyclosilan Si_nR_{2n} mit $n = 5$ oder 6 gebildet, welches dann mithilfe von HX/AlCl_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) perhalogeniert wird.^[206–208] Anschließend können die apikalen Liganden ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{MeCN}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CN}$) eingeführt werden.^[209–212] Mit geeigneten Lewis-Säuren wie AlCl_3 ^[213] oder über eine Hydrierung des Silans mit LiAlH_4 ^[204] sind diese wieder entfernbar.

Ein dritter Weg wurde im Arbeitskreis Wagner entwickelt.^[36,39] Hierbei findet eine chlo-

ridinduzierte Disproportionierung von Si_2Cl_6 (**3**) statt, bei der die inversen Sandwichkomplexe unterschiedlicher Trichlorsilylsubstitution gemäß Gleichung 30 direkt erhalten werden.



Diese Reaktion findet in DCM mit verschiedenen Tetraalkylammoniumchloridsalzen $[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}$,^[214] $n\text{Bu}$ ^[39]) und $[\text{Me}_4\text{P}]\text{Cl}$,^[215] $[\text{MePh}_3\text{P}]\text{Cl}$,^[216] $[n\text{Bu}_4\text{P}]\text{Cl}$,^[39] $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ ^[39] sowie $[\text{BnPh}_3\text{P}]\text{Cl}$ ^[214] statt. Abbildung 5 zeigt die Kristallstruktur von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\mathbf{1a}]$. In

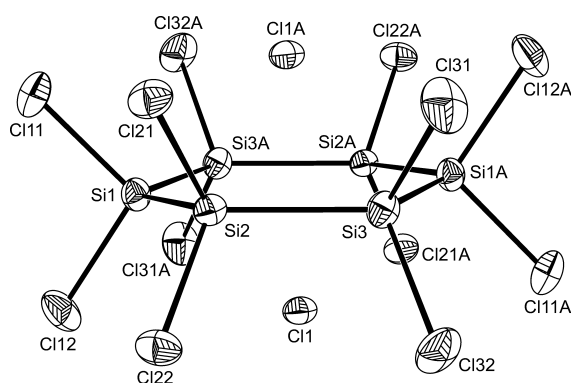


Abbildung 5: ORTEP der Kristallstruktur der Verbindung $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]$ ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\mathbf{1a}]$, monoklin, $C2/c$). In dieser Darstellung geben die Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an. Zur Übersichtlichkeit sind die beiden Kationen $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ nicht abgebildet (übernommen aus [39], Abb. S6).

Zusammenarbeit mit unserem Arbeitskreis konnte ein quantenchemisch fundierter Mechanismus zum Aufbau dieser Verbindungen erarbeitet werden.^[39] Im resultierenden mechanistischen Szenario treten SiCl_3^- und höhere subvalente Silanidionen als Schlüsselintermediate auf. Neben dieser Arbeit gab es weitere theoretische Untersuchungen, die sich zum einen der Frage über die Ursache für die Planarität der Cyclosilanstrukturen widmeten^[217,218] und zum anderen die Natur der Bindung zwischen den Chloridionen und dem Silanring untersuchten.^[219,220]

Siliciumcluster: Seit der ersten Isolierung der C_{60} -^[221] und C_{20} -Fullerene^[222] war es ein stetes Anliegen der Forschung auch deren Siliciumanaloga zu synthetisieren. Solche Systeme wären als Baueinheiten für Siliciumnanopartikel von besonderem Interesse. Allerdings

unterscheiden sich Kohlenstoff und Silicium deutlich hinsichtlich ihrer Bindungsmodi, insbesondere hinsichtlich der Element-Element-Doppelbindungen. Abbildung 6 zeigt zur Verdeutlichung dieser Unterschiede die günstigsten Wechselwirkungen zwischen je zwei Triplettcarben- (a) beziehungsweise Singulettisilylenfragmenten (b) nach dem Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier-Modell.^[223–225] Eine *trans-bent*-Doppelbindung kommt dann

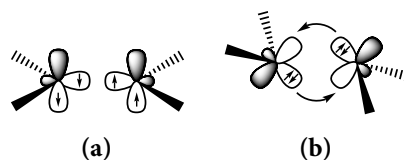


Abbildung 6: Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier-Modell zur Beschreibung der Unterschiede zwischen (a) C=C- und (b) Si=Si-Doppelbindungen.

zustande, wenn die Fragmente einen Singulettgrundzustand haben und die Summe der Singulett-Triplett-Separationsenergien dieser Fragmente größer als die Hälfte der Bindungsenergie der Doppelbindung ist.^[225] Das freie σ -symmetrische Elektronenpaar eines Fragments delokalisiert teilweise in das freie p_{π} -Orbital seines Partners (und umgekehrt), was bei einer Verkipfung von 45° am günstigsten ist. Dies ist bei Disilenen der Fall, für die Abbildung 6(b) zutrifft, während für viele Alkene wie beispielsweise Ethen zwei Triplettcarbene eine klassische planare σ - π -Doppelbindung ausbilden (Abbildung 6(a)). Entsprechend konnte in mehreren theoretischen Arbeiten gezeigt werden, dass das kleinste [20]Silafulleren Si_{20} (also ein dodekaederförmiger Hohlkörper) instabil ist und stattdessen wurden mehrere prolata und oblate raumfüllende Clusterstrukturen als weitaus stabilere Minima identifiziert.^[226–229] Zur Stabilisierung einer Si_{20} -Silafullerenstruktur wurden verschiedene Konzepte vorgeschlagen:

- (a) Endohedrale Stabilisierung: Jackson und Nellerhoe schlugen die Stabilisierung des Si_{20} -Käfigs durch die Einlagerung eines Zirkoniumatoms vor.^[230] Daneben wurden weitere Hohlkörper mit endohedralen Metallatomen oder -ionen untersucht, die den Dodekaederkäfig stabilisieren.^[231–241] Hervorzuheben ist hier eine Arbeit von Dognon, Clavaguéra und Pyykkö^[242] über einen dodekaedrischen Si_{20}^{6-} -Hohlkörper, welcher durch 32 Elektronen an ein endohedrales Uranatom gebunden ist. Nichtsdestotrotz wurde mehrfach gezeigt, dass diese hochsymmetrische endohedral funktionalisierte Siliciumcluster zumeist nur metastabil sind und verzerrte Strukturen thermodynamisch bevorzugt sind.^[243–245]
- (b) Exohedrale Stabilisierung: Ein weiteres Konzept ist die Stabilisierung der dodeka-

edrischen Si_{20} -Struktur durch exohedrale Substituenten, also die Absättigung der freien Valenzen am Silicium. Mehrheitlich wurden hierbei die perhydrierten Systeme ($\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ und größere Cluster) theoretisch untersucht.^[246–262] Daneben wurden weitere exohedrale Substituenten wie diverse organische Gruppen, OH, Pt, F, Cl oder Li vorgeschlagen.^[248,251,263–265] Ungeachtet der Fülle dieser theoretischen Arbeiten zu [20]Siladodekahedrande-derivaten ([20]Silafullerananen) sind bisher experimentell nur kleinere leere Silanhohlkörper bekannt: tetraedrische,^[35,266,267] prismatische,^[268,269] kubische^[270–275] sowie andere.^[269,276–284]

- (c) Kombination endohedra-ler und exohedra-ler Stabilisierungen: Zusätzlich wurde eine Kombinationen aus beiden Stabilisierungsmöglichkeiten quantenchemisch untersucht, insbesondere für $\text{E@Si}_{20}\text{H}_{20}$ mit E = Edelgasatom, Metallatom oder -kation, sowie Halogenatom oder -anion.^[247,285–290] Die Bindung zwischen endohedralem Gast und dem Silanhohlkörper ist hierbei wesentlich schwächer als in den unhydrierten Systemen M@Si_n .^[247] Bei Einlagerung von Übergangsmetallatomen in Silanhohlkörper bleiben die magnetischen Momente der Gäste erhalten, was diese Verbindungen für den Aufbau von magnetischen Nanostrukturen prädestiniert.^[285–287] Im Gegensatz zu den stabilisierten Übergangsmetallkomplexen führt die Einlagerung von Halogen- und Edelgasatomen, Alkalimetallatomen und -kation sowie Erdalkalimetallatomen (I, Ar, Xe, Na, K, K^+ , Be, Mg, Ca) zu einer Destabilisierung.^[285,289,290] Entgegen der oben beschriebenen Donor-Akzeptor-Vorzugsrichtung von Tetrelbindungen (Abbildung 3) konnte dabei für eingelagerte Iod- und Berylliumatome gezeigt werden, dass Ladungsdichte vom Cluster zum Gast verschoben wird.^[285] Von Pichierri *et al.* wurde die Einlagerung von Halogenionen (F^- bis I^-) untersucht, die im Gegensatz zur Einlagerung neutraler Atome energetisch bevorzugt ist und zu einem substantiellen Ladungstransfer vom anionischen Gast zum Silanhohlkörper führt.^[288] Solch ein Ladungstransfer wurde auch für die perfluorierten Chalcogenidkomplexen $[\text{X@Si}_{20}\text{F}_{20}]$ ($\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}$) berechnet.^[291,292] Die Systeme $[\text{E@Si}_{32}\text{X}_{44}]$ (E = Edelgasatom oder Halogenanion, $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden 2018 von Ponce-Vargas und Muñoz-Castro hinsichtlich ihrer Bindungseigenschaften (hauptsächlich mittels EDA) untersucht.^[293]

Zu dieser Kategorie lassen sich auch die experimentell verfügbaren Clathrate M_8Si_{46} und $\text{M}_n\text{Si}_{136}$ (M = Metall, $n \leq 24$) zählen. Diese bestehen unter anderem aus flächenverknüpften Polyedern (Si_{20} -Dodekaeder, Si_{24} - und Si_{28} -Einheiten), die Metallatome

als endohedrale Gäste aufweisen.^[294–297] Die Einlagerungen von verschiedenen Gästen in das experimentell verfügbare^[298] Kohlenstoffanalogon C₂₀H₂₀ wurden ebenfalls quantenchemisch untersucht.^[299,300] Im Gegensatz zum [20]Siladecahedran, ist dort die Käfiggröße wesentlich geringer und die Bindungspolarität zu den exohedralen Wasserstoffen ist invertiert. Obwohl für kleine Metallkationen (Li⁺, Be⁺²⁺, Mg²⁺) eine Stabilisierung durch Einlagerung gefunden wurde, sind die exohedralen Komplexe in allen Fällen energetisch begünstigt. Beim perfluorierten System C₂₀F₂₀ wurde für die kleinen Anionen Hydrid und Fluorid ebenfalls eine stabilisierende Einlagerungsenergie berechnet, wohingegen die Einlagerung größerer Halogenanionen destabilisierend ist.^[301]

Im Zuge der Arbeiten von Tillmann im Arbeitskreis Wagner zur chloridinduzierten Disproportionierung von Hexachlordisilan gelang die Synthese des ersten molekularen [20]Silafullerankomplexes **4a** (Gleichung 31 mit R = Et, *n*Bu).^[40]



Der anionische Komplex besteht aus einem Si₂₀-Dodekaederkäfig (Abbildung 7), einem eingelagerten Chloridion, sowie exohedralen Substituenten (acht Chlor- und zwölf Trichlorsilylgruppen). Die exohedralen Substituenten sind dabei so angeordnet, dass die Trichlorsilylgruppen stets in Paaren auftreten und einen Oktaeder aufspannen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen zu Bindungsverhältnissen in Sandwichkomplexen und Silafulleranen mit endohedralen Gästen diskutiert. Als Referenzsysteme wurden zudem (teilweise literaturbekannte) kleine hyperkoordinierte Siliciumverbindungen ausgewählt. Die grundlegenden Fragestellungen dazu lauteten: Was ist die Bindungsnatur der apikalen Liganden beziehungsweise endohedralen Gäste (vorzugsweise Chlorid) mit dem Perchlorsilangerüst? Welche Änderungen treten bei Variation der Substituenten am Silangerüst auf? Warum trägt das experimentell isolierte [20]Silafulleran **4a** genau zwölf Trichlorsilylgruppen in oktaedrischer Anordnung? Welche Eigenschaften (Elektronenaffinität, Ionisierungsenergie, spektroskopische Eigenschaften) haben Silafullerane, die sie für weiterführende Anwendungen attraktiv machen könnten?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden verschiedene Reaktionsenergien berechnet. Energien zum Polysilanaufbau sollen Auskunft über thermodynamische Präferenzen von mögli-

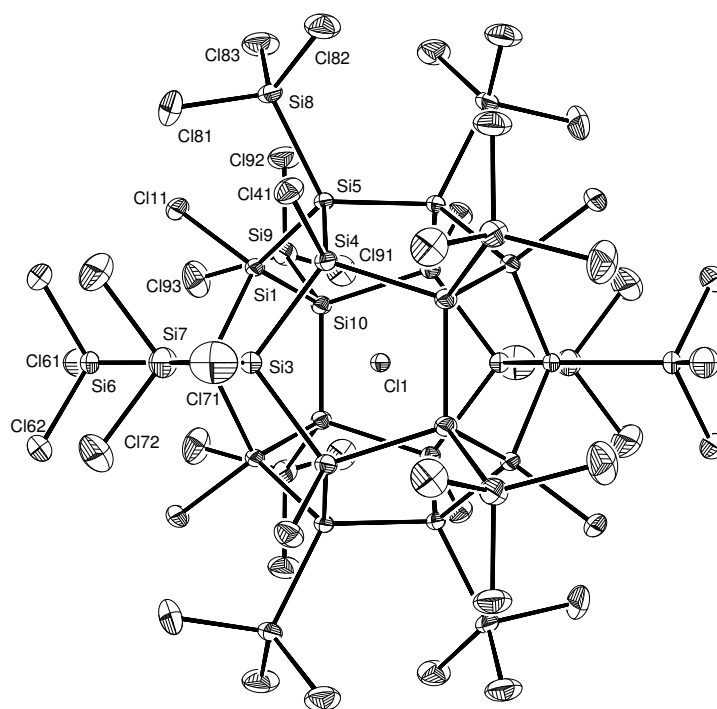


Abbildung 7: ORTEP der Kristallstruktur^[40] der Verbindung $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}] \cdot 2 \text{SiCl}_4$ ($[\text{Et}_4\text{N}][\mathbf{4a}] \cdot 2 \text{SiCl}_4$, monoklin, $C2/m$). In dieser Darstellung geben die Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 % an. Zur Übersichtlichkeit ist das Kation $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ sowie die beiden SiCl_4 nicht abgebildet und nur die unsymmetrische Einheit beschriftet.

chen Reaktionsprodukten geben und beziehen sich stets auf Si_2Cl_6 (**3**) als Edukt und SiCl_4 (**2**) als einzig entstehendes Nebenprodukt. Diese thermodynamische Referenz lehnt sich an die isodesmischen Bindungsseparationsreaktionen nach Pople und Mitarbeitern^[302,303] an.⁴ Bei isodesmischen Reaktionen bleibt die Art und Anzahl der Bindungen erhalten, wodurch sich bei Berechnungen systematische Fehler idealerweise größtenteils aufheben. Mit diesen Reaktionsenergien lassen sich auch direkt die Spannungsenergie in Ringen oder Clustern berechnen, welche (in ihrer isodesmischen Form) als die Rückreaktion, also als Bindungsseparationsreaktion, definiert ist.^[308]

Adduktbildungsenergien, ausgehend von den neutralen Polysilanen und den Liganden, wurden weiter mithilfe der Energiedekompositionanalyse (EDA) analysiert. Zur Bin-

⁴ Diese werden zudem von Wodrich *et al.* gegenüber den homodesmotischen Reaktionen nach George, Trachtmann und Mitarbeitern^[304–307] (auf Basis von *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und Si_2Cl_6) empfohlen,^[308] da die Referenzmoleküle weniger Störeffekten (wie zum Beispiel *protobranching*, siehe Kapitel 4) unterliegen. Als Unterklasse von isodesmischen Reaktionen bleibt bei diesen Reaktionen im Kohlenwasserstofffall zusätzlich die Anzahl unterschiedlicher Hybridisierungen der Kohlenstoffatome (*sp*, *sp*², *sp*³) wie auch die der C–H-Bindungen konstant. Zum Vergleich werden zusätzlich im Anhang Spannungsenergie auf Basis von homodesmotischen Reaktionen aufgelistet.

dungsanalyse wurden zudem QTAIM- und NBO-Methoden eingesetzt, sowie Orbitalkorrelationsdiagramme erstellt. Um diese Analysen in maximaler Symmetrie durchführen zu können, wurden die ionischen Komplexe ohne entsprechende Gegenionen berechnet. Zudem wurden der Einfachheit halber zunächst Gasphasenrechnungen durchgeführt,⁵ welche dann im Zuge dieses Kapitels auch mit Berechnungen unter Berücksichtigung von Solvatationseffekten verglichen und bewertet wurden. Als Rechenmethode wurde das Doppelhybridfunktional B2GP-PLYP ausgewählt, welches schon in einer vorangegangenen Arbeit^[309] erfolgreich zur Beschreibung von Silanen eingesetzt wurde.

Technische Details: Geometrieoptimierungen und harmonische Frequenzanalysen sowie Rechnungen zum Verfolgen der intrinsischen Reaktionskoordinaten wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09 (Revision C.01)^[310] durchgeführt. Hierbei wurde das *generalized gradient approximation* (GGA)-Austauschkorrelationsfunktional PBE^[311,312] zusammen mit der Grimme-Dispersionskorrektur (D2)^[313] und dem Basissatz 6-31+G(d,p)^[314–317] von *double-zeta*-Qualität verwendet.⁶ Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde die in Gaussian implementierte *resolution of identity* (RI)-Näherungsmethode^[319,320] mit einer automatisch generierten Hilfsbasis^[321] verwendet. Alle stationären Punkte wurden als Minima beziehungsweise Übergangszustände (Sattelpunkte erster Ordnung) durch Frequenzrechnungen charakterisiert. Die unskalierten Nullpunktsschwingungsenergien und thermischen sowie entropischen Korrekturen für 298.15 K (bei 1 atm) wurden auf diesem theoretischen Niveau mithilfe der in Gaussian 09 implementierten Algorithmen berechnet. Aus den hieraus erhaltenen Gasphasenstrukturen wurden mit dem Programmpaket Orca 3.0.3^[322] verbesserte Energien mit dem dispersionskorrigierten (D3, mit *zero-damping*)^[323] B2GP-PLYP-Doppelhybridfunktional^[324] berechnet. Diese Rechnungen wurden mit dem ma-TZVPP-Basissatz^[325,326] durchgeführt. In verschiedenen Fällen traten mit diesem Basissatz bei der Cholesky-Zerlegung der Hilfsintegralmatrix V Fehler im Orca-Programmcode auf und Einzelpunktenergien wurden dann mit der def2-TZVPP-Basis^[325] mit der Programmversion Orca 2.9.1-Programmpaket^[322] ermittelt. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde der in Orca implementierte RIJCOSX-Algorithmus (RI

⁵ Quantenchemische Bindungsanalysen mit den entsprechenden Kriterien sind bisher größtenteils nur für Gasphasenrechnungen etabliert, beispielsweise die in ADF 2014.03 implementierte Energiedekompositionanalyse.

⁶ Dieser Pople'sche Basissatz (6-31+G(d,p)) wird von Truhlar und Mitarbeitern häufig als guter Kompromiss aus niedrigem Rechenaufwand und Genauigkeit eingesetzt und gelegentlich als DIDZ, für *desert-island double-zeta*, bezeichnet.^[318] Im Folgenden soll aber nur von der ursprünglichen Notation Gebrauch gemacht werden.

in der Split-RI-J-Modifikation^[327] für die Coulomb-Integrale J sowie die *chain of spheres exchange* (COSX)-Näherung^[328,329] für die Austauschintegrale) sowohl für den SCF- als auch MP2-Anteil angewendet. Für Rechnungen mit dem ma-TZVPP-Basissatz wurden dabei die Hilfsbasen automatisch generiert, für die mit dem def2-TZVPP-Basissatz fanden die entsprechenden vordefinierten Hilfsbasen def2-TZVPP/j^[330] und def2-TZVPP/c^[331] Anwendung. Integrations- und COSX-Gitter der Stufe 4 wurden zusammen mit strengen SCF-Konvergenzkriterien (*tightscf*) benutzt. Adiabatische Elektronenaffinitäten wurden auf diesem Niveau erhalten, indem zu den Einzelpunktenergien die in RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Rechnungen erhaltenen unskalierten Nullpunktsschwingungsenergien hinzuaddiert wurden.

Basissatzsuperpositionsfehler (*basis set superposition errors*, BSSE) wurden in ausgewählten Fällen für Einlagerungsenergien und Adduktbildungsenergien berücksichtigt, indem die Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) nach Boys und Bernardi^[332] angewendet wurde. Der BSSE und somit die abzuziehende Korrekturenergie für Zweiteilchenaddukte A+B lautet hiernach

$$E^{\text{BSSE}} = E_{\text{AB}}(\text{A}) - E_{\text{A}}(\text{A}) + E_{\text{AB}}(\text{B}) - E_{\text{B}}(\text{B}) \quad (32)$$

mit der Basissatzangabe im Index und der Fragmentangabe in Klammern (jeweils immer in Adduktgeometrie). Korrigierte Werte sind explizit durch ein Superskript (CPC) gekennzeichnet.

In Kapitel 3.1 wurde bei B2GP-PLYP auf das in Orca implementierte Zweipunktextrapolationsschema für def2-TZVPP und def2-QZVPP mit den dafür angepassten Koeffizienten $\alpha_{34} = 7.88$ und $\beta_{34} = 2.97$ zurückgegriffen.^[333] Hierbei wird zum einen die SCF-Energie $E_{\text{SCF}}^{\text{CBS(TQ)}}$ mit der von Petersson und Mitarbeitern beschriebenen Methode^[334] aus den berechneten SCF-Energien $E_{\text{SCF}}^{\text{T}}$ (def2-TZVPP) und $E_{\text{SCF}}^{\text{Q}}$ (def2-QZVPP) extrapoliert:

$$E_{\text{SCF}}^{\text{CBS(TQ)}} = E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} + \frac{E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} - E_{\text{SCF}}^{\text{T}}}{e^{(\alpha_{34}\sqrt{4-\alpha_{34}\sqrt{3}})} - 1} = E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} + \frac{E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} - E_{\text{SCF}}^{\text{T}}}{e^{(7.88\sqrt{4-7.88\sqrt{3}})} - 1}. \quad (33)$$

Zum anderen wird die Korrelationsenergie mit der von Truhlar beschriebenen Methode^[335] extrapoliert:

$$E_{\text{Korr}}^{\text{CBS(TQ)}} = \frac{3\beta_{34}E_{\text{Korr}}^{\text{T}} - 4\beta_{34}E_{\text{Korr}}^{\text{Q}}}{3\beta_{34} - 4\beta_{34}} = \frac{3^{2.97}E_{\text{Korr}}^{\text{T}} - 4^{2.97}E_{\text{Korr}}^{\text{Q}}}{3^{2.97} - 4^{2.97}}. \quad (34)$$

Die Gesamtenergie eines Systems ergibt sich dann als Summe der beiden extrapolierten Energien sowie die funktionalabhängige Dispersionskorrektur E_{Disp} :

$$E = E_{\text{SCF}}^{\text{CBS(TQ)}} + E_{\text{Korr}}^{\text{CBS(TQ)}} + E_{\text{Disp}}. \quad (35)$$

Diese CBS-Methode wird nachfolgend als CBS(def2,TQ) bezeichnet.

Coupled-Cluster-Referenzwerte wurden mit der Methode CCSD(T)-F12b^[336,337] mit dem Programm Molpro 2012.01^[338,339] berechnet. Für Geometrieoptimierungen und harmonische Frequenzanalysen wurde dabei der Basissatz cc-pVDZ-F12 von Peterson *et al.*^[340] verwendet. Aus den hieraus erhaltenen Strukturen wurden verbesserte Energien mit den größeren Basissätzen cc-pVTZ-F12^[340] und cc-pVQZ-F12^[340] unter Verwendung eines Extrapolationsschemas^[341,342] für die Korrelationsbeiträge nach Gleichung 36 erhalten (CCSD-F12b und (T) getrennt berechnet).

$$E_{\text{Korr}}^{\text{CBS(TQ)}} = (E_{\text{Korr}}^{\text{Q}} - E_{\text{Korr}}^{\text{T}}) \cdot F + E_{\text{Korr}}^{\text{T}} \quad (36)$$

Der Faktor F ist für die CCSD-F12b-Beiträge gleich 1.363 388 und für die störungstheoretischen Dreifachanregungen (T) gleich 1.769 474.^[342] Als SCF-Beiträge wurden die SCF-Energien der cc-pVQZ-F12-Rechnungen verwendet.⁷

Zur Simulation von Solvenseffekten beziehungsweise Berechnung der freien Solvationsenthalpie $\Delta_{\text{Solv}}G$ wurde Truhlers SMD (*solvation model based on density*),^[344] ein IEF-PCM (*integral-equation-formalism polarizable continuum model*),^[345] zusammen mit den in Gaussian 09 definierten Parametern für das Lösungsmittel Dichlormethan (DCM) verwendet. Entsprechend der Empfehlung von Cramer, Truhlar und Mitarbeitern,^[346] wurden Strukturoptimierungen und harmonische Frequenzrechnungen unter Berücksichtigung des SMD-Solvensmodells durchgeführt, um Nullpunktsschwingungsenergien und thermische sowie entropische Korrekturen zur Berechnung von freien Enthalpien zu erhalten. Freie Solvationsenthalpien $\Delta_{\text{Solv}}G$ wurden dann als Differenzen aus Solvensrechnungen SMD(DCM)-RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) und Gasphasenrechnungen RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) (mit thermischen sowie entropischen Korrekturen) ermittelt (Gleichung 37)^[347] und schließlich zu den verbesserten Einzelpunkt-Gibbs-Energien (SP, *single point*)

⁷ Die Verwendung eines Extrapolationsschemas für die SCF-Energien nach Karton und Martin^[343] führt nur zu einer Änderung um maximal 0.9 mE_h – die finalen Reaktionsenergien ändern sich dadurch nicht signifikant (zweite Nachkommastelle).

mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP auf Gasphasenstrukturen hinzuaddiert (Gleichung 38).

$$\Delta_{\text{Solv}}G = G_{\text{Sol}} - G_{\text{Gas}} \quad (37)$$

$$G_{\text{Sol}}^{\text{SP}} = G_{\text{Gas}}^{\text{SP}} + \Delta_{\text{Solv}}G \quad (38)$$

Analysen der natürlichen Atom- und Bindungorbitale (NAO und NBO) wurden mit dem NBO 5.9-Programm^[348] auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau durchgeführt. Topologische Analysen der Elektronendichten (*quantum theory of atoms in molecules*, QTAIM) wurden mit RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Wellenfunktionen und einem modifizierten⁸ AIMPAC-Programmpaket^[349,350] durchgeführt. Molekulare Graphen wurden aus den Wellenfunktionen mit dem Programm AIMAll 14.11.23^[351] generiert und visualisiert. Im Fall von bindungskritischen Punkten mit einer Dichte ρ unterhalb von $0.025 e a_0^{-3}$ werden die dazugehörigen Bindungspfade entsprechend der Standardeinstellung des Programms AIMAll nur gestrichelt dargestellt. Zur Integration über die (quasi-)atomaren Bassins wurde das Programm Multiwfn 3.3.8 verwendet ($0.05 a_0$ Gitter mit exakter Verfeinerung der Bassingrenzen).^[352] Zusätzlich zur obigen Methode kamen auch Wellenfunktionen aus Einzelpunktrechnungen aufbauend auf den RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen mit den *ab initio*-Methoden HF (Hartree-Fock)^[353–355] und MP2 (Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung)^[356] sowie den Dichtefunktionalen M06-L (zusätzlich mit RI),^[357] M06,^[358] M06-2X^[358], M06-HF^[359] und B3LYP^[360] zum Einsatz. Bei allen Funktionalen der M06-Familie wurde ein ultrafeines Integrationsgitter verwendet, da sonst Oszillationen auftreten könnten^[361,362]. Entgegen der Implementierung von B3LYP in Gaussian 09 aber in Einklang mit anderen Quantenchemieprogrammen und der ursprünglichen Definition^[363] wird VWN5^[364] im LDA-Teil verwendet. Als Basissätze wurden dabei 6-31+G(d,p) und der *triple-zeta*-Basissatz 6-311++G(2d,2p)^[365,366] verwendet. Energiedekompositionen analysen kombiniert mit natürlichen Orbitalen für chemische Valenz (EDANOCV)^[72,73,76,78,80] wurden mit dem ADF 2014.03-Programmpaket^[367–369] auf Basis der RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen durchgeführt. Dabei kam das dispersionskorrigierte (mit *zero-damping*)^[323] Funktional BP86^[370,371] in Kombination mit dem augmentierten *triple-zeta*-Basissatz ATZ2P^[372,373] auf Grundlage von Slater-Orbitalen zum Einsatz (All-

⁸ Es wurden die von Dr. Andreas Krapp erweiterten Programme *extreme*, *proaimv*, (*gridv*), *contorpg* und *grdvecpg* von Dr. Martin Diefenbach und mir dahingehend durch Erhöhung der relevanten Parameter modifiziert, dass sich mindestens die Wellenfunktion von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ mit 4312 primitiven Gauß-Funktionen analysieren lassen kann.

elektronenrechnung ohne *frozen core*-Näherung). Das SCF-Konvergenzkriterium wurde auf 10^{-8} gesetzt. Das *Zlm Fit*-Schema^[374] (die in ADF implementierte *resolution of identity*-Methode) in sehr guter Qualität (*Quality verygood*)^[374] wurde zur Beschleunigung der Rechnungen angewendet. Zur Berechnung des Austauschkorrelationspotentials wurde allerdings die exakte Dichte verwendet. Das Integrationsgitter nach Becke^[375] wurde in sehr guter Qualität (*Quality verygood*)^[376] berechnet. Zusätzlich wurde das Schlüsselwort *dependency* (außer bei $m \geq 12$, wo dies nicht möglich war) verwendet, um lineare Abhängigkeiten zwischen den Basisfunktionen zu kompensieren. Energiedekompositionen zu den 1,4-Silyl-Silylwechselwirkungen in den Silanhohlkörpern wurden ebenfalls mit dem ADF 2013.01-Programmpaket auf Basis der RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen durchgeführt. Dabei wurde das dispersionskorrigierte^[323] Funktional BP86 zusammen mit dem *triple-zeta*-Basissatz TZ2P^[372] verwendet (Allelektronenrechnung, bis auf SCF-Konvergenzkriterium von 10^{-6} Standardeinstellungen).

²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen δ von Perchlorsilanen wurden relativ zu Tetramethylsilan (TMS) mit dem ADF 2012.01-Programmpaket^[368,369,377] unter Verwendung der *gauge-including atomic orbital* (GIAO)-Methode^[378,379] auf Basis der RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen nach Gleichung 39^[380] berechnet.

$$\delta = \delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{iso}}(\text{TMS}) - \sigma_{\text{iso}} \quad (39)$$

Hierbei wurden relativistische Spin-Bahn (*spin-orbit*, SO)-Kopplungseffekte in die Abschirmungskonstanten σ mittels *zeroth-order regular approximation* (ZORA)^[381-383] berücksichtigt. Hierzu wurde das PBE0-Hybridfunktional^[384] in Kombination mit dem für ZORA-Rechnungen optimierten TZ2P Slater-Orbitalbasissatz^[372] verwendet (Allelektronenrechnung). Neben dem *STO Fit*-Näherungsschema wurde ein Voronoi-Integrationsgitter in der Stufe 12 verwendet.⁹ Dem NMR-Programm wurde zusätzlich noch das Schlüsselwort *ZSOAO2007* übergeben um eine Einzentrenapproximation als Übergangslösung zu verwenden, da sonst die berechnete chemische Abschirmungskonstanten fehlerhaft sind (Abhängigkeit vom Eichursprung). Spin-Bahn-Korrekturen $\Delta\delta_{\text{SO}}$ wurden als Differenz zwischen relativistischen und nicht-relativistischen chemischen Verschiebungen berechnet.^[385] Zur Berechnung ²⁹Si-NMR-chemischer Verschiebungen von hydrierten

⁹ *STO Fit* und das Voronoi-Integrationsgitter sind in ADF 2012.01 Standard, während im neueren ADF 2014.01 dies *Zlm Fit* und das Becke-Integrationsgitter sind. Bei NMR-Rechnungen hat sich die Verwendung des alten *STO Fit* in Bezug auf die Abweichung zu den experimentellen Daten als überlegen gezeigt (siehe Anhang). ADF 2013.01 scheint aufgrund eines Konvergenzproblems innerhalb des NMR-Programmteils gänzlich ungeeignet für NMR-Rechnungen größerer Systeme (Silafullerane) zu sein.

Silanen wurde in Gaussian 09 (Revision C.01)^[310] das *meta*-GGA-Funktional M06-L^[357] zusammen mit dem von Jensen speziell für die Berechnung von Abschirmungskonstanten entwickelte *triple-zeta*-Basissatz pcS-2^[386] verwendet. Auch bei diesen Rechnungen kam die GIAO-Methode zum Einsatz. Es wurde ein ultrafeines Integrationsgitter verwendet. Neben Einzelpunktrechnungen auf den bereits vorhandenen RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen wurden auch Strukturen auf M06-L/pcS-2-Niveau verwendet.

Infrarot (IR)- und Raman-Spektren wurden in Gaussian 09 (Revision C.01)^[310] unter Neuoptimierung der Geometrie mit dem GGA-Funktional BP86^[370,371] (in Gaussian als BVP86 nach der ursprünglichen Definition mit VWN5^[364] im LDA-Teil^[387,388]) zusammen mit dem *triple-zeta*-Basissatz def2-TZVP^[325] berechnet. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde die RI-Methode unter Anwendung der def2-Fit-Hilfsbasis^[330] angewendet.

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden als Einzelpunktrechnungen auf den RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen mit dem Orca 3.0.3-Programmpaket^[322] berechnet. Hierbei kam das dispersionskorrigierte (Becke-Johnson-Dämpfung)^[389] Hybridfunktional PBE0^[384] zusammen mit der def2-TZVPP-Basissatz^[325] zum Einsatz. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde der in Orca implementierte RIJCOSX-Algorithmus^[328] zusammen mit der Hilfsbasis def2-TZVPP/j^[330] angewendet. Integrations- und COSX-Gitter der Stufe 6 wurden benutzt und die in Orca definierten strengen Konvergenzkriterien für den SCF-Schritt (*tightscf*) gewählt. Solvenseffekte (Lösungsmittel Dichlormethan) wurden mittels COSMO (*conductor-like screening model*)^[390,391] simuliert. Zum Erfassen von skalar-relativistischen Effekten wurde die *zeroth-order regular approximation* (ZORA) verwendet.

Volumetrische Daten zur graphischen Darstellung von *localised orbital locators* (LOL)^[392] und Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF)^[393] wurden mit Multiwfn 3.3.8^[352] berechnet.

Die Rohdaten wurden mit den Programmen Chemcraft 1.7 (Build 382)^[394], GaussView 5.0.9^[395], ADFview^[396], CYLView 1.0.562 Beta^[397] und VMD 1.9.2^[398,399] ausgewertet oder visualisiert. *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plots* (ORTEP) wurden, sofern nicht direkt aus vorangehenden Publikationen übernommen, mit Ortep-3 Version 2014.1^[400] aus den publizierten CIFs (*crystallographic information files*) erstellt. Angaben der Punktgruppen beziehungsweise Raumgruppen erfolgen bei berechneten Molekülen nach Schoenflies und bei Kristallstrukturen nach Hermann und Mauguin.

3.1 Fehlerabschätzung

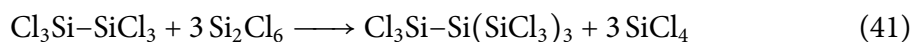
Oligo- und Polysilanaufbaureaktionen: In diesem Abschnitt werden Fehler gegenüber Referenzwerten diskutiert, die bei der Berechnung von Reaktionsenergien zum Aufbau von perchlorierten Oligo- und Polysilanen auftreten. Reaktionsenergien in diesem Kapitel wurden mit den Bezugspunkten Si_2Cl_6 (**3**, Edukt) und SiCl_4 (**2**, Nebenprodukt) berechnet. Es handelt sich um isodesmische Reaktionen, bei denen die Art und Anzahl der Bindungen gleich bleiben, wodurch sich bei Berechnungen systematische Fehler idealerweise größtenteils aufheben.^[302,303,308]

Für Dodekachlorneopentasilan *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (**5**) lässt sich so die Reaktionsgleichung



formulieren. Diese Reaktionsgleichung entspricht der von Urry und Mitarbeitern formulierten Stöchiometrie für die aminkatalysierte Disproportionierung von Si_2Cl_6 zu *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$.^[401] Der Coupled-Cluster-Referenzwert (CCSD(T)-F12b/CBS(TQ)//CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12)^[402] der Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}E$ beträgt $-12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Differenz der in diesem Kapitel verwendeten Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) beträgt hierzu $1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta_{\text{R}}E = -10.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).¹⁰

Mithilfe der Reaktionsgleichung 40 kann der Fehler abgeschätzt werden, der pro Substitution eines Chloratoms durch eine Trichlorsilylgruppe auftritt. Ausgehend von Si_2Cl_6 (pro Siliciumatom: drei benachbarte Chloratome und eine Trichlorsilylgruppe) findet dieser Vorgang bis zum *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (am zentralen Siliciumatom: vier Trichlorsilylgruppen) *dreimal* statt:



Der mittlere Fehler pro Substitutionsschritt lässt sich somit auf ein Drittel von $\Delta_{\text{R}}E$, $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, beziffern – um diesen Beitrag wird also die Reaktionsenergie einer Umwandlung eines Chlorrestes in einen Trichlorsilylrest unterschätzt. Es wird nachfolgend angenommen, dass ähnliche Teilreaktionen systematisch ähnlichen Fehlern unterliegen und es somit zu Fehlerfortpflanzungen kommt.

¹⁰ Mit dem Basissatz def2-TZVPP wird die Differenz $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta_{\text{R}}E = -10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) erhalten.

Bindungsenergien: Neben den Polysilanaufbaureaktionen werden in diesem Kapitel auch Adduktbildungsreaktionen zwischen Chloridion und Silan diskutiert. Als Rückreaktion formuliert entsprechen diese Reaktionen Bindungsdissoziationen. Um die Konsequenzen von Methodenfehlern für solche Rechnungen abzuschätzen, wurden die exemplarischen Referenzreaktionen



näher untersucht. Auf Grundlage von PBE-Strukturen wurden Doppelhybridrechnungen in Kombination mit den Basissatzfamilien nach Ahlrichs (def2-SVP/def2- n ZVPP, $n = 3, 4$),^[325] nach Truhlar und Ahlrichs (ma-SVP/ma- n ZVPP, $n = 3, 4$)^[326] und nach Dunning (aug-cc-pV n Z $n = 2, 3, 4$)^[403–405] durchgeführt. Für die Basissätze def2-TZVPP und def2-QZVPP wurde das in Orca implementierte Zweipunktextrapolationsschema verwendet (im Weiteren bezeichnet als CBS(def2,TQ)). Als Referenzdaten wurden Coupled-Cluster-Ergebnisse (CCSD(T)-F12b/CBS(TQ)//CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12)^[402] herangezogen.

Abbildung 8 zeigt die berechneten Ergebnisse zusammen mit Coupled-Cluster-Referenzwerten. Der Referenzwert für die homolytische Bindungsdissoziation von $\Delta E = 112.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ stimmt gut mit dem experimentellen Wert der Bindungsdissoziationsenthalpie^[406] von $111.3(10) \text{ kcal mol}^{-1}$ überein.¹¹ Die B2GP-PLYP-Werte nähern sich diesem Wert mit Verbesserung des Basissatzes kontinuierlich an. Der ma-TZVPP-Wert unterschätzt den Referenzwert um $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, der extrapolierte CBS-Wert unterschätzt den Referenzwert um $2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. In diesem Fall zeigen alle drei untersuchten Basissatzfamilien ein sehr ähnliches, konsistentes Konvergenzverhalten. Im Gegensatz dazu zeigen sich signifikante Unterschiede für die beiden heterolytischen Bindungsspaltungen nach Gleichung 43 und 44. Erfahrungsgemäß sind für eine balancierte Beschreibung anionischer Systeme diffus augmentierte Basissätze unverzichtbar.^[317] Entsprechend zeigen die beiden augmentierten Basissatzfamilien bereits ab einer Kardinalzahl von 2 eine gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten, wohingegen diese bei den unaugmentierten def2-Basissätzen erst ab einer Kardinalzahl von 3 erreicht wird (Abb. 8(b) und 8(c)). Der Referenzwert für die heterolytische Bindungsdissoziation von SiCl_4 (Gleichung 43, Abb. 8(b)) ist gleich

¹¹ $\Delta H^\circ(\text{CC}) = 111.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

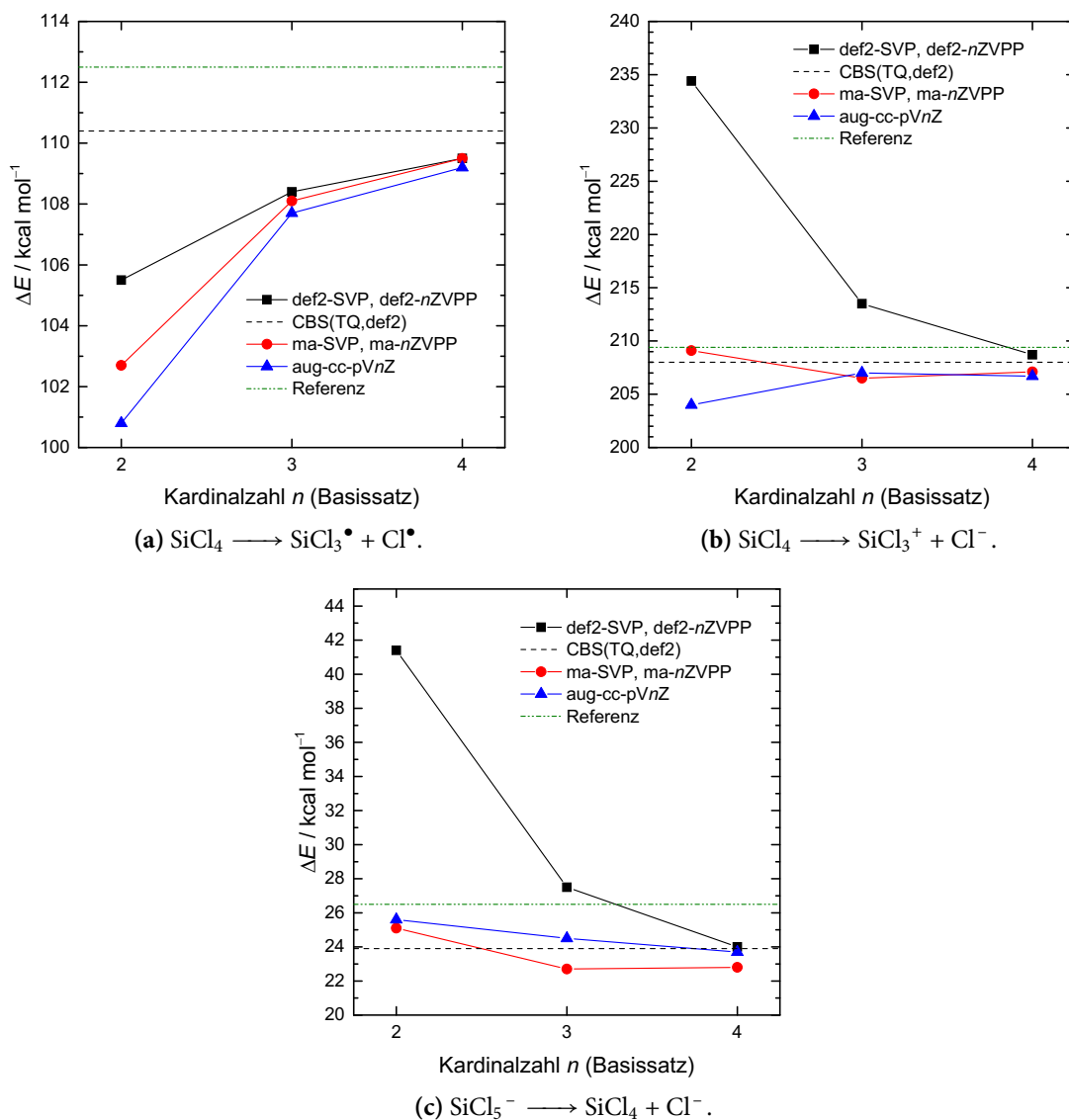


Abbildung 8: Mit RI-B2GP-PLYP-D3 und verschiedenen Basissätzen (n - ζ) berechnete Reaktionsenergien (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen). Referenzwerte (CCSD(T)-F12b/CBS(TQ)//CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12) für (a) und (b) wurden von Dr. Martin Diefenbach berechnet.^[402]

209.4 kcal mol⁻¹. Dazu beträgt der Fehler des ma-TZVPP-Wertes -2.9 kcal mol⁻¹ und der des extrapolierten CBS-Wertes -1.4 kcal mol⁻¹. Für die heterolytische Bindungsdissoziation von SiCl₅⁻ (6, Gleichung 44, Abb. 8(c)) stimmt der Referenzwert von 26.5 kcal mol⁻¹ gut mit experimentellen Werten der heterolytischen Bindungsdissoziationsenthalpie von 24.2(20) kcal mol⁻¹^[407] und 25.1(19) kcal mol⁻¹^[408] überein.¹² Der Fehler des ma-TZVPP-Wertes beträgt -2.9 kcal mol⁻¹ und der des extrapolierten CBS-Wertes -1.4 kcal mol⁻¹.

¹² $\Delta H^\circ(\text{CC}) = 26.4 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Insgesamt zeigt sich am Basissatzlimit, dass das dispersionskorrigierte Doppelhybridfunktional B2GP-PLYP mit den verwendeten PBE-Strukturen einen intrinsischen Methodenfehler besitzt, der dazu führt, dass die hier untersuchten Reaktionsenergien stets unterschätzt werden (Mittelwert $-2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dies ist auch bei Kombination mit dem Basissatz ma-TZVPP der Fall. Der mittlere Fehler beträgt dort $-3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ausgleichskorrekturen nach Boys und Bernardi würden demnach zu einer Verschlechterung der berechneten Werte führen, da sie die Bindungsenergien zusätzlich verringern. Ein konsistentes Konvergenzverhalten unter Verringerung der Abweichung zum Referenzwert tritt nur bei der homolytischen Bindungsspaltung auf. Die Verwendung des Extrapolationsschemas führt nur in diesem Fall zu einer deutlichen Verbesserung. Dies wird in einem späteren Kapitel (Kapitel 4, „Relative Stabilitäten von unverzweigten und verzweigten Alkanhomologen“) wieder aufgegriffen.

Reaktionsenergiefehler aufgrund von Strukturdivergenzen zwischen GGA- und Doppelhybridfunktional: Aufgrund der erheblichen Größe der betrachteten Systeme konnten Strukturoptimierungen und Frequenzrechnungen nur mit den rechentechnisch effizientesten GGA-Dichtefunktionalmethoden durchgeführt werden. Das verwendete PBE-Funktional liefert allerdings generell zu lange Bindungen.^[409] Relevante Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Berechnete (RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP (DH)- sowie RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) (GGA)-Niveau) und experimentelle Bindungslängen in Å.

Molekül	Bindung	$d(\text{DH})$	$d(\text{GGA})$	$d(\text{exp.})$
SiCl ₄	$d(\text{Si}-\text{Cl})$	2.021	2.052	2.0193(34) ^[410] , 2.019(4) ^[411]
SiCl ₅ ⁻	$d(\text{Si}-\text{Cl}_{\text{eq}})$	2.105	2.141	-
SiCl ₅ ⁻	$d(\text{Si}-\text{Cl}_{\text{ax}})$	2.214	2.256	-
Si ₂ Cl ₆	$d(\text{Si}-\text{Si})$	2.327	2.346	2.24(6) ^[412] , 2.294(50) ^[413] , 2.32(6) ^[414] , 2.34(6) ^[415] , 2.324(30) ^[416]
Si ₂ Cl ₆	$d(\text{Si}-\text{Cl})$	2.032	2.063	2.01(1) ^[412] , 2.014(10) ^[413] , 2.00(5) ^[414] , 2.02(2) ^[415] , 2.009(4) ^[416]

Im Folgenden werden die Auswirkungen dieser Fehler auf berechnete Reaktionsenergien genauer untersucht. Beispiele sind in Tabelle 2 aufgelistet. In chemischen Reaktion, bei denen sowohl Bindungen gebrochen als auch wieder geknüpft werden, sollten sich

Tabelle 2: Mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP berechnete Reaktionsenergien in kcal mol⁻¹, für die Strukturen auf RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP (DH)- sowie RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) (GGA)-Niveau verwendet wurden (im ersten Fall nur C₁-Symmetrie).

Reaktion	$\Delta_R E(\text{DH})$	$\Delta_R E(\text{GGA})$	$\Delta\Delta_R E$
$3 \text{Si}_2\text{Cl}_6$ (3) \longrightarrow $\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{10}$ (7) + 2SiCl_4 (2)	-1.8	-1.8	0.0
SiCl_4 (2) + Cl^- \longrightarrow SiCl_5^- (6)	-23.2	-22.7	0.5
SiCl_5^- (6) + Cl^- \longrightarrow SiCl_6^{2-} (8)	56.1	56.8	0.7
$\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{10}$ (7) + Cl^- \longrightarrow $\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (9a)	-48.5	-48.2	0.3
$\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{10}$ (10) + Cl^- \longrightarrow $\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{11}^-$ (11)	-59.9	-59.8	0.2
$\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{11}^-$ (11) + Cl^- \longrightarrow $\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{12}^{2-}$ (12)	18.8	19.3	0.4

diese Fehler größtenteils ausgleichen. Dies gilt insbesondere für die in diesem Kapitel betrachteten isodesmischen Reaktionen^[302,303] für den Ring- beziehungsweise Clusteraufbau, da hier die Art und Anzahl von Bindungen immer gleich bleiben. Ein Beispiel ist die in Tabelle 2 beschriebene Disproportionierungsreaktion von Si_2Cl_6 (**3**) zu $\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{10}$ (**7**) und SiCl_4 (**2**). Hier gibt es keine Differenz ($\Delta\Delta_R E = 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) zwischen den mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP berechneten Reaktionsenergien in Abhängigkeit von der zur Strukturoptimierung verwendeten Methode.

Im Falle von Adduktbildungsreaktionen kommt diese hypothetische Fehlerkompensation allerdings nicht zum Tragen, da auf Produktseite die Anzahl der Bindungen größer als auf Eduktseite ist (eine einzige Bindung wird neu gebildet). Die in Tabelle 2 aufgelisteten Abweichungen $\Delta\Delta_R E$ fallen sehr gering aus: 0.2–0.5 kcal mol⁻¹ bei Monoanionen und 0.4–0.7 kcal mol⁻¹ bei Dianionen. Adduktbildungsenergien werden also aufgrund des Strukturunterschieds zwischen den beiden Methoden um diese Beträge zu hoch (die Komplexe also als zu instabil) beschrieben.

3.2 Von hyperkoordinierten Siliciumverbindungen zur Tetrelbindung

Um die Wechselwirkungen zwischen Chloridion und Perchlorsilangerüst in den Sandwichkomplexen sowie endohedral funktionalisierten Silafulleranen allgemein charakterisieren zu können, werden in diesem Unterkapitel Analysen zu verwandten kleineren hyperkoordinierten Perchlorsiliciumverbindungen vorangestellt (hauptsächlich Monoaddukte). Diese

werden zunehmend vergrößert und Trends bis hin zu den Silafullerenen herausgearbeitet. Dabei liegt der Fokus auf den strukturell relevanten Isomeren, die nicht notwendigerweise die jeweils günstigsten Konstitutionsisomere und Konformere darstellen.

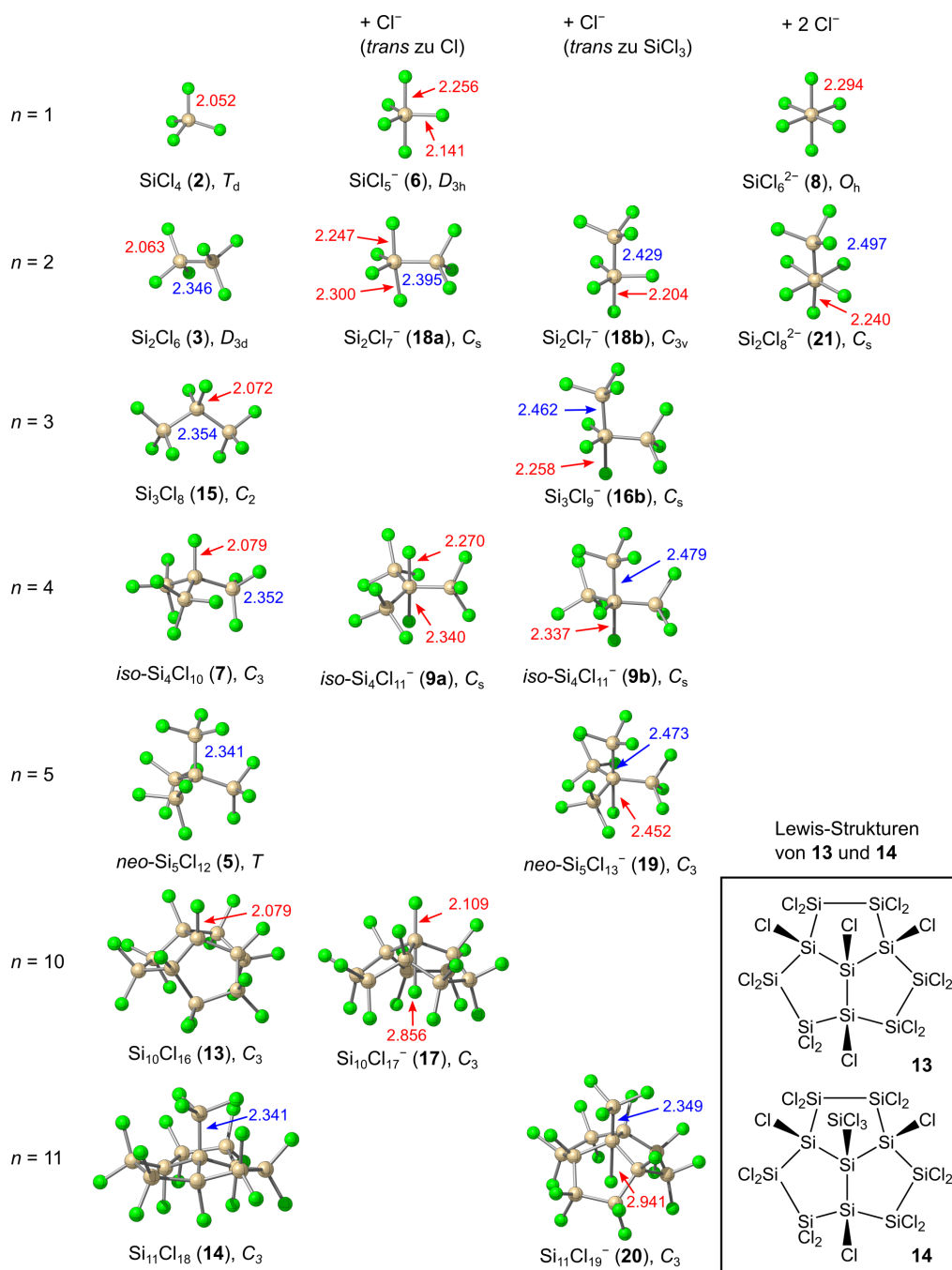
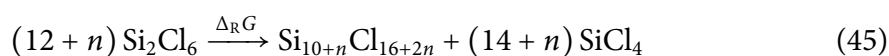


Abbildung 9: Strukturen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Ergebnisse) von Perchlorsilanen (erste Spalte) und den davon abgeleiteten Addukten mit einem beziehungsweise zwei Chloridionen. Bindungslängen (rot: Si–Cl, blau: Si–Si) sind in Å angegeben.

Abbildung 9 zeigt in der ersten Spalte die neutralen Perchlorsilane als Stammverbindungen der hier untersuchten hyperkoordinierten Silicate. Diese Verbindungen enthalten jeweils eine zentrale Si–Cl- oder eine Si–SiCl₃-Einheit, die verbleibenden Si–Cl-Einheiten werden anschließend durch Si–SiCl₃-Gruppen ersetzt. Die zunächst vorliegenden Chlorsubstituenten werden also sukzessive durch Trichlorsilylgruppen ersetzt, welche schließlich so miteinander verknüpft werden, dass mit Si₁₀Cl₁₆ (**13**) beziehungsweise Si₁₁Cl₁₈ (**14**) ein halbkugelförmiges Perchlorsilan erhalten wird, das strukturell einer Hemisphäre eines [20]Silafullerans entspricht. Tsurusaki, Koyama und Kyushin konnten 2017 die permethylierte Form (Si₁₀Me₁₆) solch eines Systems synthetisieren.^[417]¹³ Die formale isodesmische Disproportionierungsreaktion aus Si₂Cl₆ zur Bildung solch eines chlorierten Dekasilahexahydrotriquinacens mit *n* Trichlorsilylgruppen lautet



und ist mit $\Delta_{\text{R}}G = 3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ für das kleinste System Si₁₀Cl₁₆ (*n* = 0) leicht endergon ($\Delta_{\text{R}}G = -6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei Si₁₁Cl₁₈).¹⁴ Die Bildungsreaktionen der anderen Perchlorsilane in Abbildung 9 wurden bereits von Andor Nadj beschrieben^[309] und werden in dieser Arbeit in Kapitel 4 zusammen mit ihren Homologen weitergehend untersucht. Neben den Punktgruppen sind in der Abbildung auch die in den Verbindungen relevanten Si–Cl- (rot) sowie Si–Si-Bindungslängen (blau) enthalten. Betrachtet werden hier bevorzugt nur diejenigen Bindungen, die in den späteren Silicaten *trans*-ständig zur neuen Bindung stehen, da diese sich am stärksten ändern.

Bei den Si–Cl-Bindungen ist ein Anstieg der Bindungslänge mit der Anzahl der Silylgruppen zu erkennen mit 2.052 Å in SiCl₄ (**2**, experimentell: 2.0193(34) Å^[410], 2.019(4) Å^[411]) bis 2.079 Å in *iso*-Si₄Cl₁₀ (**7**) beziehungsweise Si₁₀Cl₁₆ (**13**). Bei Si–Si-Bindungslängen gibt es keinen klaren Trend: Bei Si₂Cl₆ (**3**) angefangen mit 2.346 Å (experimentell: 2.24(6) Å^[412], 2.294(50) Å^[413], 2.32(6) Å^[414], 2.34(6) Å^[415], 2.324(30) Å^[416]) wird erst bei Si₃Cl₈ mit 2.354 Å (**15**, experimentell: 2.329(7) Å^[418]) ein Maximum durchlaufen, wonach die Bindungslängen wieder bis 2.341 Å in *neo*-Si₅Cl₁₂ (**5**, experimentell: 2.337(2) Å^[42]¹⁵) beziehungsweise Si₁₁Cl₁₈ (**14**) fallen.

¹³ Im Folgenden werden diese allgemein als Dekasilahexahydrotriquinacene^[105] bezeichnet.

¹⁴ Energien zu unterschiedlichen Konformeren von Si₁₀Cl₁₆ sind im Anhang aufgelistet. Das hier betrachtete ist das energetisch günstigste.

¹⁵ Im Gegensatz zu den anderen hier aufgelisteten experimentellen Strukturdaten bezieht diese sich nicht auf Gasphasenstrukturen, sondern auf die Kristallstruktur.

Ausgehend von diesen Perchlorsilanen können nach Reaktionsgleichung 46 hyperkoordinierte Siliciumverbindungen gebildet werden, indem am zentralen Siliciumatom ein Chloridion addiert wird. Für die höheren Homologen wurden jeweils zwei Isomere betrachtet, die sich im *trans*-ständigen Substituenten unterscheiden (Cl oder SiCl₃, Abb. 9).



Das äquatoriale Chloridaddukt von **15** (Cl⁻ in *trans*-Stellung zur Si–Cl-Bindung) konnte mit der hier verwendeten Methode nicht als Minimum in der Gasphase gefunden werden.¹⁶ Bei der Adduktbildung werden *trans*-ständige Si–Cl-Bindungen in allen Fällen signifikant aufgeweitet.¹⁷ Mit $\Delta d = 0.204 \text{ \AA}$ ($d(\text{Si–Cl}) = 2.256 \text{ \AA}$) ist dieser Effekt bei SiCl₅⁻ (**6**) am größten und nimmt bis Si₁₀Cl₁₇⁻ ab (0.030 Å Differenz). Gleichzeitig wird die neu gebildete Cl–Si-Bindung immer länger: 2.256 Å in SiCl₅⁻ – eine Unterscheidung beider Bindungen ist in diesem Fall also nicht sinnvoll – bis 2.856 Å in Si₁₀Cl₁₇⁻ (**17**). Der größte Sprung ist dabei mit 0.516 Å zwischen *iso*-Si₄Cl₁₁⁻ (**9a**) und Si₁₀Cl₁₇⁻ (**17**) auszumachen. Das (*sp*³-) Siliciumatom mit tetraedrischer Koordination in den neutralen Stammverbindungen ist in SiCl₅⁻ (**6**), Si₂Cl₇⁻ (**18a**) und *iso*-Si₄Cl₁₁⁻ (**9a**) nunmehr trigonal-bipyramidal koordiniert. In Si₁₀Cl₁₇⁻ (**17**) hingegen ist dies nicht möglich, da das starre Silangerüst entsprechende Geometrieänderungen nicht zulässt. Dieses Molekül stellt also ein gutes Modell für den Übergang von kleinen hyperkoordinierten Silicaten hin zu großen endohedral funktionalisierten Silafulleranen dar, die ebenfalls recht starre Strukturen aufweisen. Tatsächlich ist es die mangelnde geometrische Flexibilität, die für die beobachteten Bindungslängenvarianten verantwortlich ist: Werden die drei Cl_{*trans*}–Si–Si-Bindungswinkel in *iso*-Si₄Cl₁₁⁻ entsprechend ihrem Wert in der neutralen Verbindung auf 109.4° eingefroren, so weitet sich die Cl–Si-Bindungslänge im entsprechenden Silicat auf 2.765 Å auf (2.340 Å im vollständig relaxierten Fall). Solch eine Bindungslängenabhängigkeit von den Bindungswinkeln in pentakoordinierte Siliciumverbindungen wurde bereits von Alkorta *et al.* beschrieben.^[89] Zu dieser Expansion kann neben dem Wegfall einiger vormals attraktiver Wechselwirkungen (vergleiche die Ausführungen von Sini *et al.*^[151] und Abbildung 4(b)) beitragen, dass das Chloridion besser mit den näher liegenden Silylgruppen (Cl–Si-Abstand 2.989 Å statt 3.176 Å) wechselwirken kann. Die Silylgruppen liegen so rotiert vor, dass diese auch jeweils einen dazu *trans*-ständigen Cl-Substituenten tragen (Abbildung 10). Zusammen mit der Bindungsaufweitung kommt es zu einer verbesserten Kolinearität, die sekundäre

¹⁶ Unter Verwendung eines Solvensmodells (hier: SMD) wird diese Struktur gefunden. Eine Diskussion dazu folgt später in Kapitel 3.6.

¹⁷ Die neu geknüpfte Si–Cl-Bindung weist stets eine größere Länge auf als andere.

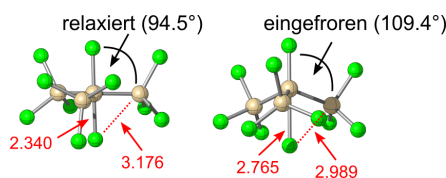


Abbildung 10: Strukturen von $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Ergebnisse): vollständig relaxierter Fall und eingefrorene $\text{Cl}_{trans}\text{-Si-Si}$ -Bindungswinkel (109.4°). Bindungslängen sind in Å angegeben.

Donierungen vom Chloridion zu Si-Cl_{trans} -Antibindungen begünstigt.

Bei den analogen Verbindungen mit einer *trans*-ständigen Trichlorsilylgruppe verhält sich die neu gebildete Cl-Si-Bindung ähnlich zu denen mit *trans*-ständigen Chlorsubstituenten. Die beiden kleinen Verbindungen Si_2Cl_7^- (**18b**, kein Silylnachbar) und Si_3Cl_9^- (**16b**, ein Silylnachbar) besitzen dabei mit 2.204 Å beziehungsweise 2.254 Å kürzere Bindungen zwischen Silan und Chloridion als ihre entsprechenden Analoga SiCl_5^- (**6**) und Si_2Cl_7^- (**18a**). Hingegen ist bei den größeren Verbindungen $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{13}^-$ (**19**) und $\text{Si}_{11}\text{Cl}_{19}^-$ (**20**) der Trend umgekehrt (2.452 Å und 2.941 Å versus 2.356 Å und 2.856 Å in $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) beziehungsweise $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ (**17**)). Die *trans*-ständige Si-Si-Bindung wird in allen Fällen aufgeweitet, wobei hier der Effekt von Si_2Cl_7^- (**18b**, $\Delta d = 0.083$ Å) bis $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{13}^-$ (0.132 Å) ansteigt. In $\text{Si}_{11}\text{Cl}_{19}^-$ ist dieser fast kaum noch vorhanden ($\Delta d = 0.008$ Å).

Generell lässt sich also für die einfachen Silane mit $n = 1\text{--}5$ festhalten, dass die zum neuen Substituenten *trans*-ständigen Bindungen expandiert sind – $d(\text{Si-Cl})$ und $d(\text{Si-Si})$ zeigen hier entgegengesetzte Verhalten mit größerer Amplitude im ersten Fall. Zudem wird die neu gebildete Cl-Si-Bindung mit zunehmendem Substitutionsgrad länger. Die beiden Dekasilahexahydrotriquinacene zeigen wesentlich geringere Längenveränderungen der *trans*-Bindungen sowie eine deutlich längere neue Cl-Si-Bindung, was auf die geometrische Starrheit zurückgeführt werden kann, und was für eine Zuordnung als Tetrelbindung spricht.

In Tabelle 3 sind die Deformationsenergien $\Delta E_{\text{Deform}}^{(1)}$ für den in Reaktionsgleichung 46 beschriebenen Reaktionsschritt mit den in Abbildung 9 abgebildeten Produkten aufgelistet. Sie geben an, wie viel Energie bei der Geometrieänderung des neutralen Silangrundgerüsts Si_xCl_y während der Adduktbildung aufgewendet wird. Diese nehmen mit zunehmenden Substitutionsgrad von 51.8 kcal mol⁻¹ in SiCl_5^- (**6**, beziehungsweise 56.9 kcal mol⁻¹ in Si_2Cl_7^- , **18b**) bis 26.9 kcal mol⁻¹ in $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**, respektive 25.4 kcal mol⁻¹ in $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{13}^-$) ab. Bei den Regioisomeren sind dabei jeweils die Deformationsenergien der Ad-

Tabelle 3: Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ und freie Adduktbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$ von Perchlorsilanen mit einem Chloridion (mit Angabe der Punktgruppen PG der Silane und Silicate) sowie die dabei aufzuwendende Deformationsenergie $\Delta E_{\text{Deform}}^{(1)}$ des Silangrundkörpers. RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Daten in kcal mol⁻¹.

		PG (Verb.)	$\Delta E_{\text{Deform}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$
Cl ⁻ ...Si-Cl	SiCl ₄	$T_d(\mathbf{2}) \xrightarrow{+\text{Cl}^-} D_{3h}(\mathbf{6})$	51.8	-22.7	-15.4
	Si ₂ Cl ₆	$D_{3d}(\mathbf{3}) \rightarrow C_s(\mathbf{18a})$	38.0	-32.0	-25.0
	<i>iso</i> -Si ₄ Cl ₁₀	$C_3(\mathbf{7}) \rightarrow C_s(\mathbf{9a})$	26.9	-48.2	-40.7
	Si ₁₀ Cl ₁₆	$C_3(\mathbf{13}) \rightarrow C_3(\mathbf{17})$	18.4	-83.8	-73.9
Cl ⁻ ...Si-Si	Si ₂ Cl ₆	$D_{3d}(\mathbf{3}) \rightarrow C_{3v}(\mathbf{18b})$	56.9	-34.0	-26.4
	Si ₃ Cl ₈	$C_2(\mathbf{15}) \rightarrow C_s(\mathbf{16b})$	40.6	-38.8	-30.3
	<i>iso</i> -Si ₄ Cl ₁₀	$C_3(\mathbf{7}) \rightarrow C_s(\mathbf{9b})$	29.6	-40.8	-32.6
	<i>neo</i> -Si ₅ Cl ₁₂	$T(\mathbf{5}) \rightarrow C_3(\mathbf{19})$	25.4	-38.4	-30.5
	Si ₁₁ Cl ₁₈	$C_3(\mathbf{14}) \rightarrow C_3(\mathbf{20})$	19.3	-78.0	-68.9

dukte mit dem Chloridion in *trans*-Stellung zur Si-Si-Bindung größer. Die Deformationsenergien der beiden Dekasilahexahydrotriquinacene sind mit 18.4 kcal mol⁻¹ (Si₁₀Cl₁₇⁻) und 19.3 kcal mol⁻¹ (Si₁₁Cl₁₉⁻) entsprechend ihrer geringen geometrischen Veränderung am kleinsten.

Daneben sind in Tabelle 3 die gesamten Adduktbildungsenergien¹⁸ $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ und freien Adduktbildungsenthalpien $\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$ dieser Reaktionsschritte enthalten. Bei den Systemen mit Cl-Substituenten in *trans*-Stellung sind die Adduktbildungsenergien in allen Fällen negativ. Diese nimmt mit zunehmender Systemgröße weiter ab: von -22.7 kcal mol⁻¹ bei SiCl₅⁻ (**6**) über -32.0 kcal mol⁻¹ bei Si₂Cl₇⁻ (**18a**) und -48.2 kcal mol⁻¹ bei *iso*-Si₄Cl₁₁⁻ (**9a**) bis -83.8 kcal mol⁻¹ bei Si₁₀Cl₁₇⁻. Die berechneten freien Enthalpien $\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$ zeigen den gleichen Trend: -15.4 kcal mol⁻¹ (**6**, Steinhauer *et al.*^[136] erhalten mit B3LYP/6-311++G(2d) als freie Reaktionsenthalpie -12.2 kcal mol⁻¹) bis -73.9 kcal mol⁻¹ (Si₁₀Cl₁₇⁻). In Gegenwart eines *trans*-ständigen Trichlorsilylsubstituenten zeigt sich ein leicht anderes Bild. Zwar sind auch hier $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ und $\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$ negativ, die Reaktionen also in allen Fällen exergon, und beide Größen folgen dem gleichen Trend, aber für *iso*-Si₄Cl₁₁⁻ (**9b**) wird mit -40.8 kcal mol⁻¹ ein lokales Minimum erreicht. Sowohl die Adduktbildungsenergien der kleineren Systeme Si₃Cl₉⁻ (**16b**, -38.8 kcal mol⁻¹) und Si₂Cl₇⁻ (**18b**, -34.0 kcal mol⁻¹) als auch die des größeren Systems *neo*-Si₅Cl₁₃⁻ (-38.4 kcal mol⁻¹) sind weniger negativ. Analog zu den Cl-

¹⁸ In Gasphase sind diese wegen der relativen Instabilität des Chloridions stets sehr negativ – eine andere, günstigere thermodynamische Referenz würde hier zwar die relative Lage verändern, die Trends blieben allerdings davon unberührt.

Systemen ist allerdings auch hier die Stabilisierung beim Dekasilahexahydrotriquinacen mit $-78.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ am größten. Anders betrachtet ist bei den kleinen Systemen mit zwei oder drei *cis*-ständigen Chlorresten diejenige Adduktbildung stärker exergon, bei der sich *trans*-ständig zum addierten Chloridion eine Silylgruppe befindet. Hingegen ist bei den großen Systemen ohne entsprechende benachbarte Chlorreste diejenige Adduktbildung stärker exergon, bei der sich dort ein *trans*-ständiger Chlorsubstituent befindet.

Die Bildung von hexakoordinierten Silanverbindungen wurde nur für die beiden kleinsten Systeme mit $n = 1$ und 2 untersucht. Hier wird ausgehend von den beiden Verbindungen SiCl_5^- (**6**) und Si_2Cl_7^- (**18a**) am pentakoordinierten Siliciumatom in *trans*-Stellung zu einem äquatorialen Chlorsubstituenten ein zweites Chloridion addiert, wobei man in Analogie zur Reaktionsgleichung 46 die Adduktbildungsenergien $\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$ (freien Adduktbildungsenthalpien $\Delta G_{\text{Add}}^{(2)}$) erhält. Die Strukturen der beiden resultierenden Addukte **8** und **21** sind in Abbildung 9 gezeigt. Hier kommt es zu einer weiteren Bindungsaufweitung: Im O_h -symmetrischen SiCl_6^{2-} (**8**) ist die Si–Cl-Bindung nun 2.294 \AA lang. Die Si–Si-Bindung ist in $\text{Si}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (**21**) nun 2.497 \AA lang, die dazu *trans*-ständige Si–Cl-Bindung 2.240 \AA . Die aufzuwendenden Deformationsenergien $\Delta E_{\text{Deform}}^{(2)}$ betragen $39.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $37.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die entstehenden Dianionen sind mit Reaktionsenergien von $56.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{Add}}^{(2)} = 66.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) beziehungsweise $45.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{Add}}^{(2)} = 54.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) in der Gasphase thermodynamisch äußerst instabil gegenüber der Abspaltung eines Chlorids, weswegen weitere Untersuchungen hierzu nicht durchgeführt werden.

3.2.1 Bindungsanalyse (E–X = Si–Cl)

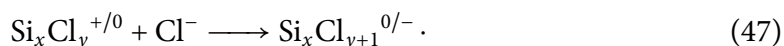
EDA: Um detailliertere Einblicke in die Art der gebildeten Bindung zu erhalten, lassen sich die Adduktbildungsenergien $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ zwischen einem Chloridion und einem neutralen Perchlorsilan noch weiter in Einzelbeiträge mithilfe der Energiedekompositionsanalyse (EDA) aufschlüsseln. Neben diesen heterolytischen Bindungsspaltungen werden in diesem Unterkapitel später auch homolytische Bindungsspaltungen in ein Chlornradikal und ein Perchlorsilanradikalanion untersucht und beide Fälle verglichen. In den hier untersuchten Fällen werden nur Einzelpunktrechnungen mit RI-BP86-D3/ATZ2P zu den bereits mit RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) erhaltenen Geometrien durchgeführt, jedoch ohne explizite Berechnung einer Präparationsenergie ΔE_{Prep} (vergleiche Kapitel 2.3). Die Ergebnisse für die Moleküle mit *trans*-ständigem Chlorsubstituenten sind in Tabelle 4 zusammengestellt (die

Tabelle 4: EDA-Ergebnisse der heterolytischen und homolytischen Spaltungen der Si–Cl-Bindungen in SiCl_4 (**2**), SiCl_5^- (**6**), Si_2Cl_7^- (**18a**), *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ (**17**) (nur homolytische). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	$[\text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-]$	$[\text{SiCl}_4 + \text{Cl}^-]$	$[\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}^-]$
ΔE_{Int}	-227.1	-68.9	-65.3
ΔE_{Disp}	-1.9	-1.6	-3.0
ΔE_{Pauli}	181.7	148.9	154.3
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-237.3 (58.3%)	-114.9 (53.1%)	-116.3 (53.7%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-169.5 (41.7%)	-101.3 (46.9%)	-100.3 (46.3%)
	$[\text{SiCl}_3^\bullet + \text{Cl}^\bullet]$	$[\text{SiCl}_4^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet]$	$[\text{Si}_2\text{Cl}_6^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet]$
ΔE_{Int}	-106.8	-97.8	-98.6
ΔE_{Disp}	-1.9	-1.6	-3.0
ΔE_{Pauli}	183.2	131.7	131.6
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-105.2 (36.5%)	-75.5 (33.1%)	-75.3 (33.2%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-182.9 (63.5%)	-152.5 (66.9%)	-151.8 (66.8%)
	$[\textit{iso}\text{-Si}_4\text{Cl}_{10} + \text{Cl}^-]$	$[\text{Si}_{10}\text{Cl}_{16} + \text{Cl}^-]$	
ΔE_{Int}	-71.6	-97.3	
ΔE_{Disp}	-5.5	-9.0	
ΔE_{Pauli}	149.7	131.2	
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-116.0 (53.7%)	-131.0 (59.7%)	
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-99.8 (46.3%)	-88.6 (40.3%)	
	$[\textit{iso}\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet]$		
ΔE_{Int}	-101.5		
ΔE_{Disp}	-5.5		
ΔE_{Pauli}	135.8		
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-79.6 (34.3%)		
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-152.2 (65.7%)		

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

entsprechenden Daten mit *trans*-ständigem Silylsubstituenten finden sich im Anhang). Zum Vergleich wurde auch SiCl_4 untersucht, da die Si–Cl-Bindung wegen der großen Elektronegativitätsdifferenz sehr polar ist und eine Beschreibung als *no-bond*-Lewis-Struktur ($\text{Cl}_3\text{Si}^+ \text{Cl}^-$) nicht vollkommen unplausibel erscheint. Entsprechend der Definition der EDA beziehen sich die Werte mit ihren Vorzeichen auf den Prozess



Erwartungsgemäß besitzt SiCl_4 mit $-227.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ die betragsmäßig größte Interaktionsenergie ΔE_{Int} – also die attraktive Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen den beiden Fragmenten in Molekülgeometrie. Diese setzt sich aus einer Dispersionskorrekturenergie ΔE_{Disp} von $-1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, einer Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} von $181.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, einer attraktiven Coulomb-Energie ΔE_{Elstat} von $-237.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (58.3 %) sowie der attraktiven Orbitalwechselwirkung ΔE_{Orb} von $-169.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (41.7 %) zusammen. Wie bei einer Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Fragmenten zu erwarten, ist der elektrostatische Anteil hier deutlich größer als der Orbitalanteil, was bei gewählter Fragmentierungsart auf eine eher ionisch dominierte Wechselwirkung hindeutet. Dispersionskorrekturen sind für diese Bindung insignifikant und können vernachlässigt werden – dies ist weiterhin bezüglich der im folgenden beschriebenen NBO- und AIM-Analysen relevant, da diese sich nur auf den Dichtefunktionalteil ohne empirische Dispersion stützen (das hier verwendete BP86-Funktional sollte sich dabei ähnlich verhalten wie das ansonsten verwendete PBE-Funktional). Die Interaktionsenergien in den anionischen Siliciumverbindungen sind mit $-68.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (SiCl_5^- , **6**), $-65.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Si_2Cl_7^- , **18a**), $-71.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (*iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$, **9a**) und $-97.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$) betragsmäßig wesentlich kleiner. Entsprechend der zunehmenden Größe des Silanfragments nimmt hier die Dispersionskorrekturenergie im Betrag von $-1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $-9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu, verbleibt allerdings immer noch vernachlässigbar. Da nun die Wechselwirkung zwischen einem neutralen und einem geladenen Teilchen untersucht wird, ist der relative elektrostatische Betrag mit 53.1 % in SiCl_5^- etwas geringer als noch in SiCl_4 . Mit zunehmender Systemgröße nimmt dieser aber stets zu, sodass er mit 59.7 % die Bindung in $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ dominiert. Der deutlichste Sprung ist hierbei zwischen *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ auszumachen: Die Interaktionsenergie nimmt betragsmäßig um $25.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu (von $-71.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $-97.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zwar nehmen die Orbitalbeiträge mit der längeren Bindung (2.856 Å gegenüber 2.340 Å) von $-99.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $-88.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich ab, dies wird aber durch alle anderen Beiträgen kompensiert. Weiterhin tritt in $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ eine wesentlich geringeren Pauli-Repulsion ($\Delta\Delta E_{\text{Pauli}} = -18.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) auf, während die höhere Anzahl an positiv geladen Siliciumatomen in der Umgebung des Chloridions in einer größeren Coulomb-Wechselwirkung resultiert ($\Delta\Delta E_{\text{Elstat}} = -16.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zusammen mit der deutlich geringeren Deformationsenergie (siehe Tabelle 3) bei Adduktbildung¹⁹ führt dies also zu einer erheblich negativeren Adduktbildungsenergie von $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ im Vergleich zu den kleineren Systemen. Im Falle von Si_2Cl_7^- (**18a**) ist eine deutlich niedrigere De-

¹⁹ Durch die unterschiedlichen Methoden RI-BP86-D3/ATZ2P und RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP kommt es hier zu Differenzen bei Aufsummierung.

formationsenergie im Vergleich zu SiCl_5^- mitverantwortlich dafür, dass trotz der um $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungünstigeren Interaktionsenergie die Adduktbildung um $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stärker begünstigt wird.

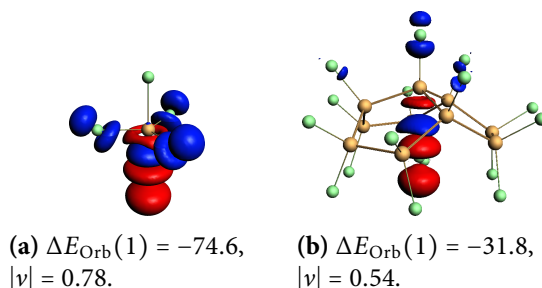
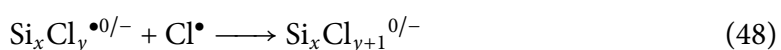


Abbildung 11: Größte Beiträge zur NOCV-Deformationsdichte $\Delta\rho$ in SiCl_5^- (a) und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ (b) in kcal mol^{-1} mit Angabe des Ladungstransfers $|\nu|$ in e ($0.002 a_0^{-3/2}$ Isoflächen). Ladungsfluss von blauen Bereichen (Verarmung) zu roten (Anreicherung). Methode: RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

In Abbildung 11 sind die jeweils größten Beiträge zur NOCV-Deformationsdichte $\Delta\rho$ von SiCl_5^- und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ dargestellt. Diese zeigen den jeweiligen Ladungsfluss zwischen den Fragmenten bei Bindungsausbildung von blauen zu roten Bereichen. Dort ist deutlich ein qualitativer Unterschied zwischen beiden Extremfällen zu erkennen: Bei SiCl_5^- wird die Chloridfragmentdichte hauptsächlich in die axialen Substituenten delocalisiert, was entsprechend der Literatur^[151,192–194] zum SiH_5^- -Anion zu erwarten ist. Bei $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ jedoch ist größtenteils eine Verschiebung zum *trans*-ständigen axialen Substituenten zu erkennen.

Neben dieser heterolytischen Betrachtung der Si–Cl-Bindung lassen sich die Moleküle auch aus Radikalfragmenten (entsprechend der Rückreaktion einer homolytischen Bindungsspaltung) gemäß dem Prozess



bilden (EDA-Ergebnisse in Tabelle 4). Da die Komplexgeometrien identisch sind, ändern sich hierbei die empirischen Dispersionskorrekturenergiebeiträge nicht. Bei SiCl_4 ist im homolytischen Fall ΔE_{Int} mit $-106.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ betragsmäßig weniger als halb so groß wie im heterolytischen Fall. Die Pauli-Repulsion ist mit $183.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ fast genauso groß, die Änderung wird also von den beiden nun verminderten attraktiven Termen ausgemacht: Da bei der homolytischen Betrachtung neutrale Fragmente miteinander wechselwirken, sind die Orbitalbeiträge ΔE_{Orb} nun sehr viel größer als ΔE_{Elstat} . Dabei ist hauptsächlich die um $132.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ verminderte elektrostatische Wechselwirkung für die betragsmäßig kleinere Interaktionsenergie verantwortlich. Die im Vergleich zur heterolytischen Fragmenten-

tierung stärker ausgeprägte Orbitalwechselwirkung ist bemerkenswert. Gemäß Frenkings Kriterium,^[75] dass diejenige Wahl der Fragmente die beste ist, bei der die Orbitalwechselwirkungsenergie ΔE_{Orb} dem Betrag nach am kleinsten ist,²⁰ ist die Si–Cl-Bindung in SiCl_4 also als Wechselwirkung zwischen einem Chloridion und einem Silylkation einzuordnen ($\text{Cl}_3\text{Si}^+ \text{Cl}^-$). Im Gegensatz dazu liegt gemäß dem Haaland-Kriterium^[419] diese Bindung allerdings als „normale“ kovalente Bindung vor, da die homolytische Bindungsspaltung in SiCl_3^\bullet und Cl^\bullet substantiell günstiger ist als die Heterolyse in SiCl_3^+ und Cl^- (B2GP-PLYP: $D_e = 108.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ versus $-\Delta E_{\text{Add}} = 206.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Die anionischen Komplexe verhalten sich gegenüber SiCl_4 anders: Bei SiCl_5^- beispielsweise ist im homolytischen Fall zwar die Interaktionsenergie mit $-97.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, wie auch die Dominanz des Orbitalbeitrages mit 33.1 % zu 66.9 % recht ähnlich zu SiCl_4 , doch hier handelt es sich nach Haaland um eine „dative“ Bindung (heterolytische Spaltung: $-22.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ versus homolytische Spaltung: $-92.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die betragsmäßig geringeren Orbitalwechselwirkungsenergien im heterolytischen Fall deuten zusätzlich auf eine bessere Beschreibung durch geschlossenschalige Fragmente $\text{Si}_x\text{Cl}_y + \text{Cl}^-$ hin. Die EDA-Daten für die höheren anionischen Komplexe verhalten sich analog zu SiCl_5^- : In allen Fällen ist die heterolytische Fragmentierung nach dem ΔE_{Orb} -Kriterium favorisiert. Mit steigender Molekülgröße steigt dabei der Anteil elektrostatischer Wechselwirkungen leicht von 33.1 % (SiCl_5^-) auf 34.3 % (*iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$, **9a**).

Zusammenfassend bestätigt die EDA die intuitive Vorstellung einer dativen Wechselwirkung zwischen einem Chloridion als Donor und dem Perchlorsilan als Akzeptor. Die Natur der Wechselwirkung ist dabei größtenteils von elektrostatischen Beiträgen geprägt. Im Hauptbeitrag doniert dabei ein besetztes freies Elektronenpaar am Chloridion in antibindende Orbitale des Silans (äquatoriale beim pentakoordinierten SiCl_5^- , axiale bei $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$). Im Gegensatz dazu können die Bindungen in der Vergleichsverbindung SiCl_4 nach Haaland als „normale“ klassifiziert werden, wobei diese soweit polarisiert sind, dass auch hier in der EDA hinsichtlich des günstigeren Orbitalbeitrages eine Beschreibung als geschlossenschalige Wechselwirkung leicht bevorzugt ist.

²⁰ Ein kleinerer Betrag $|\Delta E_{\text{Orb}}|$ bedeutet, dass eine geringere Änderung nötig ist, um die elektronische Struktur des Gesamtmoleküls aus den Fragmenten zu erhalten.

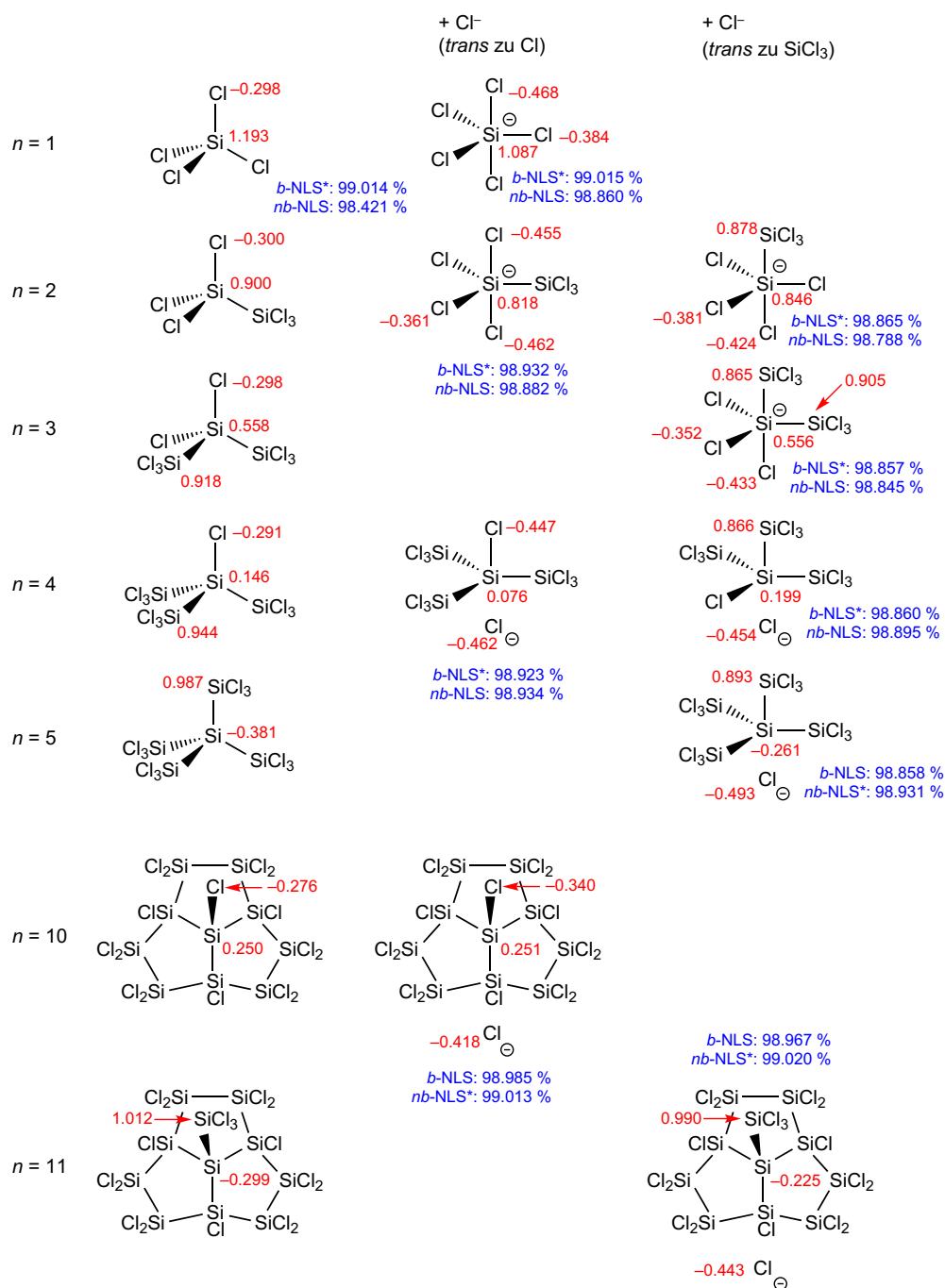


Abbildung 12: Vereinfachte Keilstrichformeln (nur bindende Elektronenpaare und mit zusammengefassten Silylgruppen) von Perchlorosilanen (erste Spalte) und den davon abgeleiteten Addukten mit einem Chloridion (zweite Spalte: Cl⁻...Si-Cl, dritte Spalte: Cl⁻...Si-Si) gemäß der natürlichen Lewis-Struktur (NLS) mit dem höchsten Anteil an der Gesamtelektronendichte. Blau: Anteile an der Gesamtelektronendichte für hyperkoordinierte (*b*) und *no-bond* (*nb*)-Lewis-Strukturen (mit Stern (*) markiert: von NBO 5.9 als günstigste Lewis-Struktur ausgegeben). Rot: NPA-Ladungen (Si, Cl) in *e*. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

NBO-Analyse: Neben der Betrachtung effektiver thermodynamischer Größen wie der Bindungsdissoziations- beziehungsweise Adduktbildungsenergie lässt sich auch die molekulare Dichtematrix mithilfe der NBO-Analyse detailliert untersuchen. Auf Grundlage der natürlichen Bindungorbitale lässt sich ein lokalisiertes Valenzbindungsbild nach Lewis erzeugen. Die dabei durchgeführte natürliche Populationsanalyse erlaubt zudem einen Blick auf partielle Atomladungen.

Mithilfe der partiellen NPA-Ladungen $q(\text{NPA})$ lassen sich insbesondere Ladungsverschiebungen identifizieren, die bei Adduktausbildung mit Chloridionen auftreten. Abbildung 12 zeigt die NPA-Ladungen (rot) der Cl-E-X-Einheit (bei X nur die des α -Atoms Cl bzw. Si). Aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativitäten von Si und Cl nimmt in den neutralen Perchlorsilanverbindungen die positive Ladung des zentralen Siliciumatoms mit der Anzahl der Trichlorsilylgruppen ab: von 1.193 e in SiCl_4 über 0.900 e in Si_2Cl_6 , 0.558 e in Si_3Cl_8 und 0.146 e in *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ bis hin zu -0.381 e in *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$. Im letzten Fall ist somit das zentrale Siliciumatom negativer geladen als ein Chloratom der Silylgruppe (-0.297 e). Negative Partialladungen finden sich ebenfalls für die *neo*-Siliciumkerne im silylsubstituierte Dekasilahexahydrotriquinacen $\text{Si}_{11}\text{Cl}_{18}$ (-0.299 e). Da die Elektronegativität von Silicium etwas niedriger ist als die Gruppenelektronegativität von SiCl_3 ,²¹ wird der Grund hierfür in Hyperkonjugationseffekten zu suchen sein, etwa einer *vicinalen* Hyperkonjugation zwischen den freien Elektronenpaaren der Chloratome und den Si-Si-antibindenden Orbitalen. Dem zentralen Siliciumatom steht das α -Atom des X-Substituenten gegenüber, welcher – und hier ist kein linearer Trend zu erkennen – im Falle von X = Cl *circa* -0.3 e und bei X = SiCl_3 (Siliciumatom) +1.0 e geladen ist. In den Chloridaddukten ist die eingeführte negative Ladung zum Teil über mehrere Atome delokalisiert, wobei die in Abbildung 12 jeweils unten gezeichneten Chloratome am negativsten geladen sind – dies korreliert mit den zuvor besprochenen Bindungslängenverhältnissen. Im Falle von SiCl_5^- ist zwischen den axialen Chlorsubstituenten mit jeweils einer Ladung von -0.468 e keine Unterscheidung möglich. Die äquatorialen Substituenten sind mit je -0.384 e weniger stark geladen. Generell liegen die NPA-Ladungen des Chloratoms mit negativster Ladung, also formal des Chloridions, zwischen -0.418 e in $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ und -0.493 e in *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{13}^-$. Lineare Trends lassen sich hier zumindest wieder für das zentrale Siliciumatom feststellen: Die zusätzlich angehäuften negative Ladung $\Delta q(\text{NPA})$ wird mit zunehmender Systemgröße immer geringer. Während diese bei den *trans*-Cl-Systemen bei

²¹ Die Elektronegativität χ nach Pauling^[420] für Si ist 1.90^[421], während die nach der Formel $\chi(\text{Pauling}) = 1.0446 \cdot \chi(\text{RIXS}) + 0.061$ aus Abb. 7 in Referenz [422] umgerechnete SiCl_3 -Gruppenelektronegativität 2.25 ist (theor. RIXS- $\chi = 2.09$, *resonant inelastic x-ray scattering*).

SiCl_5^- noch *circa* $-0.1 e$ ausmacht, bleibt die Ladung des Siliciumatoms in $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ bei Komplexbildung annähernd gleich. Bei den Systemen mit *trans*-ständigen Silylgruppen ist dieses Verhalten noch ausgeprägter. In vielen Fällen wird das zentrale Siliciumatom dabei positiver als im neutralen Silan (Beispiel: $-0.261 e$ in *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{13}^-$ gegenüber $-0.381 e$ in *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, $\Delta q(\text{NPA}) = +0.12 e$).

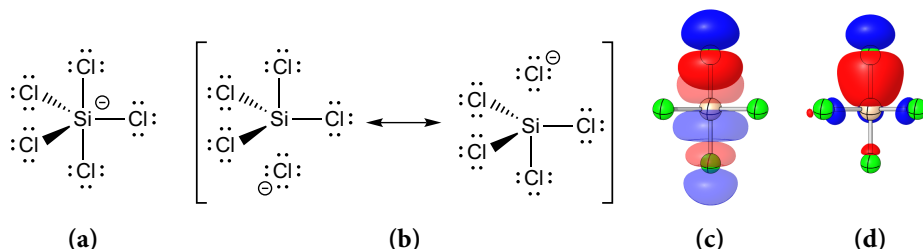


Abbildung 13: Räumliche Lewis-Strukturen von SiCl_5^- (a) unter Oktettaufweitung und (b) unter Einhaltung der Oktettregel (*no-bond*-Resonanzstrukturen). Im zweiten Fall entsprechen die beiden ausgewählten Resonanzstrukturen denen mit höchster Gewichtung in der NRT-Analyse. (c) Die zur rechten *no-bond*-Resonanzstruktur gehörende NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung $n_{p_z}(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{Cl}_{\text{trans},z})$ und (d) das hauptsächlich aus dem $n_{p_z}(\text{Cl})$ -NBO gebildete NLMO.

NBO-Analysen des gleichen Satzes von Verbindungen gewähren einen chemisch intuitiven Blick auf die Bindungssituationen. So lassen sich für die untersuchten Verbindungen aus den dabei erhaltenen NBO natürliche Lewis-Strukturen (NLS) generieren, bei denen ein Doppelpunkt beziehungsweise Strich einem dieser Orbitale entspricht. In Abbildung 12 sind diese dargestellt, wobei nur bindende Elektronenpaare dargestellt werden und Silylgruppen zusammengefasst sind. Diese sind nun so ausgewählt, dass die dahinterstehenden NBO die Gesamtelektronendichte des Systems am besten beschreiben. Nach Weinhold und Landis wird hierzu als Kriterium die größtmögliche prozentuale Abdeckung der Gesamtelektronendichte durch die NBO herangezogen.^[423] Neben der vom NBO-Programm ausgegebenen Aufteilung der NBO wurde zusätzlich mittels *\$CHOOSE*-Schlüsselwort ein alternatives Bindungsmuster berechnet, sodass stets natürliche Lewis-Strukturen unter Oktettaufweitung (*bond*-) mit *no-bond*-Lewis-Strukturen verglichen werden können (Beispiel siehe Subabbildungen (a) und (b), Zahlenwerte in Abbildung 12).

Im Falle der neutralen Silane entsprechen die Ergebnisse der Erwartung von tetravalenten sp^3 -hybridisierten Siliciumatomen. Bei Tetrachlorsilan deckt diese *bond*-Lewis-Struktur mit vier $\sigma(\text{Si}-\text{Cl})$ -Bindungen 99.014 % der Gesamtelektronendichte (Kern- als auch Valenzbereich, in Abbildung 12 blau dargestellt²²) ab. Die Resonanzstruktur (*no-bond*-NLS)

²² Bei unterschiedlicher Beschreibung bleibt die Besetzung im Kernbereich quasi konstant. Eine Betrachtung nur des Valenzbereich würde also nichts qualitativ ändern.

mit einem getrennten Chloridion mit vier freien Elektronenpaaren und einem nur dreifach gebundenen, formal positiv geladenen Siliciumatom deckt allerdings nur geringfügig weniger Dichte ab (98.421 %). Bei den einfachen Chloridaddukten verhält es sich zunächst ähnlich: In SiCl_5^- , Si_2Cl_7^- (**18a** und **18b**) und Si_3Cl_9^- (**16b**) sind alle fünf Substituenten über 2-Zentren-2-Elektronenbindungen mit dem zentralen Siliciumatom verknüpft. Dieses wird also hier bezogen auf eine Oktettregel als hypervalent beschrieben. Im Gegensatz zum Musterbeispiel^[57] Trifluoridion F_3^- wird hier vom NBO-Programm (sowohl Version 5.9 als auch 6) keine 3-Zentren-4-Elektronenbindung (ω -Bindung) nach Pimentel und Rundle gefunden – der Grund dafür ist, dass die aus der *natural resonance theory* (NRT)^[63,424,425] erhaltenen Resonanzgewichtungen unter dem festen Grenzwert von 33.3 % liegen (die beiden höchsten in SiCl_5^- sind mit je 16.50 % die beiden axialen *no-bond*-Resonanzstrukturen, siehe Abbildung 13(b) – daneben gibt es noch viele weitere, zum Beispiel mit formalen Chloridionen in äquatorialer Stellung). Weinhold und Landis untersuchten die verwandten SiH_5^- und SiF_5^- ebenfalls im NBO-Schema.^[426] Diesen ordneten sie trotzdem eine axiale ω -Bindung zu – ohne Anwendung der hier benutzten NRT-Bedingung. In SiF_5^- wurde von Koval, Minyaev und Minkin analog zu den auch hier vorliegenden Ergebnissen von SiCl_5^- mit dem NBO-Programm Version 6 keine ω -Bindung gefunden.^[159]

Innerhalb der beiden Reihen mit *trans*-ständigem Cl beziehungsweise SiCl_3 nimmt mit zunehmender Systemgröße die prozentuale Abdeckung der Gesamtelektronendichte im Fall der Lewis-Struktur mit hyperkoordiniertem Siliciumatom ab, während die Abdeckung im *no-bond*-Fall stets zunimmt. Ab *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a** und **9b**) wird die Gesamtelektronendichte schließlich besser durch NBO beschrieben, welche zur *no-bond*-Resonanzstruktur mit einem isolierten Chloridionenfragment mit vier freien Elektronenpaaren sowie einem neutralen Silanfragment mit tetravalenten Siliciumzentren führen.²³ Aus den Atombeiträgen zu den NBO lassen sich zusätzlich Rückschlüsse auf die Bindungspolarität ziehen (hier stets hyperkoordinierter (*b*) Fall): Das $\sigma(\text{Si}-\text{Cl})$ -NBO in SiCl_4 wird zu 27.79 % aus Si-NAO und zu 72.21 % aus Cl-NAO gespeist, womit dieses somit stark zum Chlorsubstituenten hin polarisiert ist. In den Anionen ist diese Polarisierung in der hypervalenten Beschreibung bei den axialen NBO mit dem negativsten Chlor noch einmal deutlich ausgeprägter: 19.85 % Si und 80.15 % Cl in SiCl_5^- bis hin zu 2.58 % Si und 97.42 % Cl in $\text{Si}_{11}\text{Cl}_{19}^-$.

²³ Normalerweise sollte der Algorithmus des NBO-Programms so arbeiten, dass er die beste NBO-Repräsentation liefert. Allerdings ist dies für beide *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ -Isomere nicht der Fall. Dort werden standardmäßig fünf NBO mit Beteiligung des zentralen Siliciumatoms erhalten. Dies ist sowohl in der Programmversion 5.9 wie auch 6.0 der Fall, wenngleich die jeweiligen implementierten Algorithmen bei der Findung dieser Orbitale anders arbeiten (3 gegenüber 7 Suchzyklen).

Ausgehend von den lokalisierten NBO-Beschreibungen lassen sich Delokalisierungseffekte wie Konjugation oder Hyperkonjugation näherungsweise mittels einer NBO-Donor-Akzeptor-Störungstheorie zweiter Ordnung quantifizieren. In den *non-bond*-Beschreibungen treten dominante Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren (LP) am Chloridion als Donoren und $\sigma^*(\text{Si}-X_{\text{trans}})$ -NBO als Akzeptoren auf. Zum Beispiel wird die in Abbildung 13(c) $n_{p_z}(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{Cl}_{\text{trans},z})$ -Wechselwirkung in SiCl_5^- mit $49.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ Stabilisierungsbeitrag bewertet. Das NBO-Bild liefert also eine unmittelbar intuitive Erklärung für die Aufweitung der *trans*-ständigen Si-X-Bindungen bei Adduktausbildung (vergleiche Bindungslängen in Abbildung 9). Das freie $n_{p_z}(\text{Cl})$ -Elektronenpaar doniert zusätzlich in signifikantem Maß in äquatoriale Si-Cl_{cis}-Antibindungen (je $20.67 \text{ kcal mol}^{-1}$), was in Summe ein größerer Beitrag ist (Abbildung 13(d)). Mit zunehmender Systemgröße und Anzahl von Bindungen nimmt die Anzahl dieser Einzelwechselwirkungen zu und die Höhe und Dominanz des einzelnen $n_{p_z}(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{Cl}_{\text{trans},z})$ -Beitrags ab ($13.44 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ mit dem nächsten Beitrag von $4.73 \text{ kcal mol}^{-1}$ der $n_{p_z}(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}_\beta-\text{Cl}_{\text{trans},z})$ -Wechselwirkung). In den schließlich generierten natürlichen lokalisierten Molekülorbitalen (NLMO), die unitär äquivalent zu den kanonischen Molekülorbitalen sind, spielen die *d*-Orbitale bei der Beschreibung der Bindungen im Gegensatz zu ihren jeweiligen Vorläufer-NBO keine große Rolle mit jeweils unter 4 % Beteiligung. Dies steht auch im Einklang mit der Gesamtbesetzung der *d*-Orbitale am Siliciumatom (von nur $0.08 e$ in zum Beispiel SiCl_5^-) in der NPA. Die Bindungspolaritäten bleiben dagegen weitgehend entsprechend der jeweilig ausgeprägten Haupt-NBO-Beimischung erhalten.

Die Wiberg-Bindungsordnungen *b* der relevanten axialen Bindungen zeigen deutliche Unterschiede zwischen SiCl_4 , den hyperkoordinierten Verbindungen sowie $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$. Gegenüber der annähernd einfachen Bindungsordnung in SiCl_4 (0.927) sind die der pentakordinierten deutlich herabgesetzt (0.672 bis 0.510). In der Reihe von SiCl_5^- bis *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) nehmen dabei zum einen die Bindungsordnungen ab, zum anderen nimmt die Differenz zwischen beiden axialen Bindungen zu (0–0.1). In $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ unterschieden sich beide deutlich mit einer Differenz von 0.7 – die Bindungsordnung der kurzen Bindung hat sich dabei stark mit 0.841 an den einer normalen einfachen Si-Cl-Bindung angenähert (*b* = 0.158 bei der langen).

Die NBO-Analysen zeigen also entsprechend der intuitiven Erwartung, dass in den untersuchten höheren Komplexen ($n \geq 2$) diejenigen Chlorsubstituenten am ehesten als Chloridion bezeichnet werden können, welche auch am weitesten vom Siliciumatom ent-

fernt sind. Dabei bildet die *no-bond*-Resonanzstruktur ab $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ die elektronische Struktur am besten ab – in der EDA und über das Haaland-Kriterium sind allerdings alle Komplexe so einzuordnen. Der stark polare Charakter der Si–Cl-Bindung zeigt sich bereits in SiCl_4 , wo die *no-bond*-Resonanzstruktur nicht wesentlich schlechter ist als die intuitiv erwartete mit einem tetravalenten Siliciumatom.

QTAIM-Analyse: Mithilfe der QTAIM-Analyse nach Bader lässt sich die Topologie der Elektronendichte untersuchen. Insbesondere an Sattelpunkten erster Ordnung in der Dichteverteilung (den sogenannten bindungskritischen Punkten, BCP) lassen sich spezifische Details zur weitergehenden Charakterisierung entsprechender Bindungen ermitteln.^[51,52,427] Im Folgenden werden die Ergebnisse solcher Untersuchungen für die Reihe der Verbindungen mit *trans*-ständigem Chlorsubstituenten vorgestellt. Im Falle des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ -Anions **17** ist zu klären, ob ein einziger Bindungspfad zwischen dem Chloridion und dem Siliciumatom entlang der C_3 -Achse existiert oder ob weitere zu anderen Siliciumatomen existieren. Dies wäre aufgrund der relativ starken $n_{p_z}(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}_\beta\text{-Cl}_{\text{trans},z})$ -Wechselwirkungen, die sich in der NBO-Analyse oder der NOCV-Deformationsdichte Abbildung 11(b)) ergeben, zu erwarten. Solche Bindungspfade sind ein notwendiges Kriterium für eine Bindung.^[49]

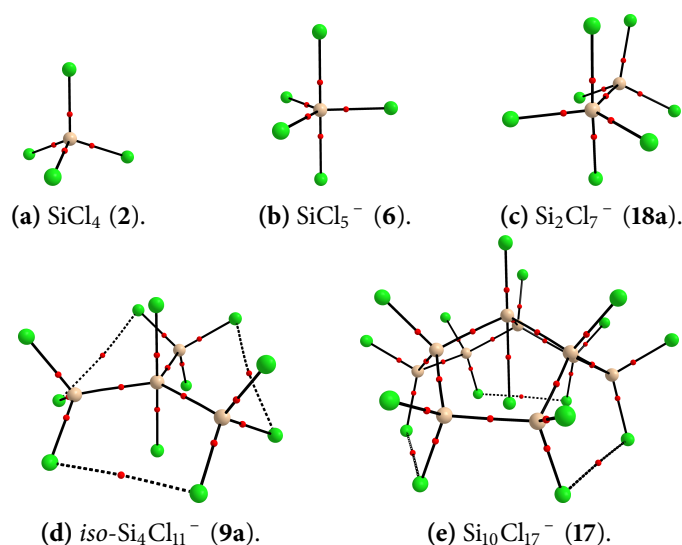


Abbildung 14: Ergebnisse der QTAIM-Analysen nach Bader: Molekulare Graphen mit Bindungspfaden (schwarze Linien, gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 e a_0^{-3}$ entsprechend der Standardeinstellung des Programms AIMAll) und bindungskritischen Punkten (rote Sphären) zwischen den Atomen (Si: beige, Cl: grün). Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Abbildung 14 zeigt die molekularen Graphen von SiCl_4 und den anionischen Komplexen

SiCl_5^- bis $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$. Grüne und beige Sphären kennzeichnen die Positionen der nuklearen (3,-3)-Attraktoren (Chlor- respektive Siliciumkerne) und bindungskritische Punkte (3,-1) sind als rote Sphären gekennzeichnet. Im Fall von bindungskritischen Punkten mit einer Dichte ρ unterhalb von $0.025 e a_0^{-3}$ wurden die dazugehörenden Bindungspfade nur gestrichelt dargestellt. Zusammen mit den nicht abgebildeten kritischen Punkten anderer Art (ring- und käfigkritische Punkte RCP bzw. CCP) ist in allen Fällen die Poincaré-Hopf-Beziehung

$$N_{\text{NCP/NNA}} + N_{\text{BCP}} + N_{\text{RCP}} - N_{\text{CCP}} = 1 \quad (49)$$

erfüllt, was darauf hinweist, dass alle N_{CP} kritischen Punkte in den QTAIM-Analysen gefunden wurden.^[428] Die molekularen Graphen von SiCl_4 , SiCl_5^- (**6**) und Si_2Cl_7^- (**18a**) zeigen die erwartete Gestalt: Im neutralen SiCl_4 (Abb. 14(a)) gibt es ausgehend vom zentralen Siliciumatom vier Bindungspfade und in den Chloridkomplexen fünf. In den beiden größeren Verbindungen $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ ist ebenfalls nur ein einziger Bindungspfad zwischen Silanfragment und Chloridion vorhanden.

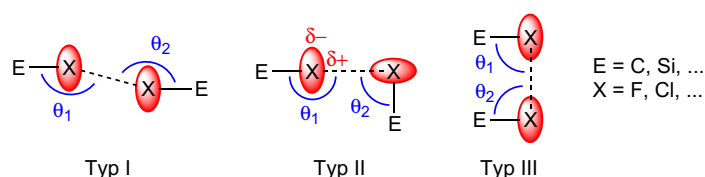


Abbildung 15: Mögliche Typen von Halogenkontakten (rot: anisotrope Ladungsverteilung am elektronegeren X-Substituenten): Typ I mit $\theta_1 \approx \theta_2 \approx 180^\circ$, Typ II (Halogenbindung über σ -Loch)^[84] mit $\theta_1 \approx 180^\circ$ und $\theta_2 \approx 90^\circ$ sowie die in dieser Arbeit auftretenden Kontakte des Typs III ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx 90^\circ$).

Zusätzliche Bindungspfade treten zwischen Chlorsubstituenten benachbarter Silylgruppen auf (geschlossen-schalige Wechselwirkungen). Die Anordnung der so wechselwirkenden Strukturelemente entspricht nicht derjenigen in Halogenbindungen^[86,96] (Typ II in Abbildung 15): Solch eine attraktive Wechselwirkung müssten zwischen dem σ -Loch^[84] eines Chlorsubstituenten (als Akzeptor) auf der Si-Cl-Verbindungsachse und der dazu senkrecht stehenden Ladungsverteilung am zweiten Chloratom (als Donor) ausgebildet werden. Die beiden Si-Cl-Achsen müssten dann also senkrecht zueinander stehen, wie es beispielsweise in Addukten $\text{X}_3\text{CY}\cdots\text{ZCH}_3$ von Halogenmethanen der Fall ist.^[429,430] Auch dem zweiten, in kristallographischen Arbeiten häufig beschriebenen Typ von Halogenkontakten^[431] (Typ I in Abbildung 15) mit nahezu antiparallelen Bindungsachsen, also der weniger günstigen Wechselwirkung zwischen den zwei σ -Löchern an zwei Chlorsubstituenten, entsprechen die hier vorliegenden Struktur motive nicht. Es handelt sich hier um einen dritten Typ von Halogenkontakten, der nun zwischen den beiden negativ geladenen Regionen der

anisotropen Ladungsverteilung an den Chloratomen besteht. Solche Kontakte wurden bereits in perhalogenierten Kohlenstoffverbindungen beobachtet.^[432–435]

Bei Cl^- -Si-Bindungspfaden liegt der bindungskritische Punkt \mathbf{r}_c näher am Siliciumatom (der Quotient $d(\text{Cl-BCP})/d(\text{BCP-Si})$ liegt zwischen 1.75 in SiCl_5^- und 1.64 in $\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$), wie es entsprechend den Elektronegativitäten, welche das Atomradienverhältnis überwiegen, zu erwarten ist.^[427] Die Bindungssituation im $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ unterscheidet sich hiervon deutlich: Der BCP der zentralen Si-Cl-Bindung liegt hier nahe am Mittelpunkt (Verhältnis 1.2), was möglicherweise auf eine deutlich herabgesetzte Differenz der Gruppenelektronegativitäten und auf eine deutlich längere Bindung zurückzuführen ist. Im Fall der Bindungspfade zwischen zwei Atomen gleicher Art (Si-Si wie auch Cl-Cl) befindet sich dieser entsprechend gleicher Elektronegativitäten und Atomradien mittig zwischen beiden Atomen.

Die Konturliniendiagramme in Abbildung 16 zeigen die jeweiligen $(\nabla^2\rho(\mathbf{r}))$ -Verteilungen der Verbindungen. Die gewählte Ebene beinhaltet hierbei immer zwei axiale (Chloridion unten) und einen äquatorialen Substituenten. Zusätzlich sind die in der Ebene liegenden Bindungspfade (rot) und die Schnitte durch die Nullflussoberflächen (blau), welche die atomaren Bassins umschließen, eingezeichnet. Die bindungskritischen Punkte sind als rote Punkte hervorgehoben. Für die beiden axialen bindungskritischen Punkte sind hier relevante Größen wie Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$, Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ und Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ aufgelistet, die sich nach Cremer in Kraka^[51] sowie Matta und Boyd^[52] interpretieren lassen (siehe hierzu auch Kapitel 2.1). Die gezeigten Verbindungen lassen sich anhand dieser Werte in drei Gruppen einteilen: das neutrale Perchlorsilan SiCl_4 , die anionischen Verbindungen mit hyperkoordinierten Siliciumatom SiCl_5^- bis $\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) sowie die anionische Komplexverbindung $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$. Im ersten Fall ist die stark polare Bindung in der $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Verteilung zwischen dem zentralen Siliciumatom und den beiden Cl-Nachbarn zu erkennen. Nur innerhalb des Chloratombassins kommt es zu einer Ladungskonzentration (durchgezogene schwarze Linien, $\nabla^2\rho < 0$). In den Nichtbindungsregionen entspricht sie am Chloratom den dortigen freien Elektronenpaaren. Auf der dabei von der Bindung abgewandten Seite sind die σ -Löcher als verringerte Ladungskonzentration zu erkennen. Mit den Werten $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.102 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0.206 e a_0^{-5}$ und $H(\mathbf{r}_c) = -0.059 E_h a_0^{-3}$ am bindungskritischen Punkt lässt sich die Si-Cl-Bindung als stark polar kovalent klassifizieren (intermediäre Wechselwirkung^[427]).

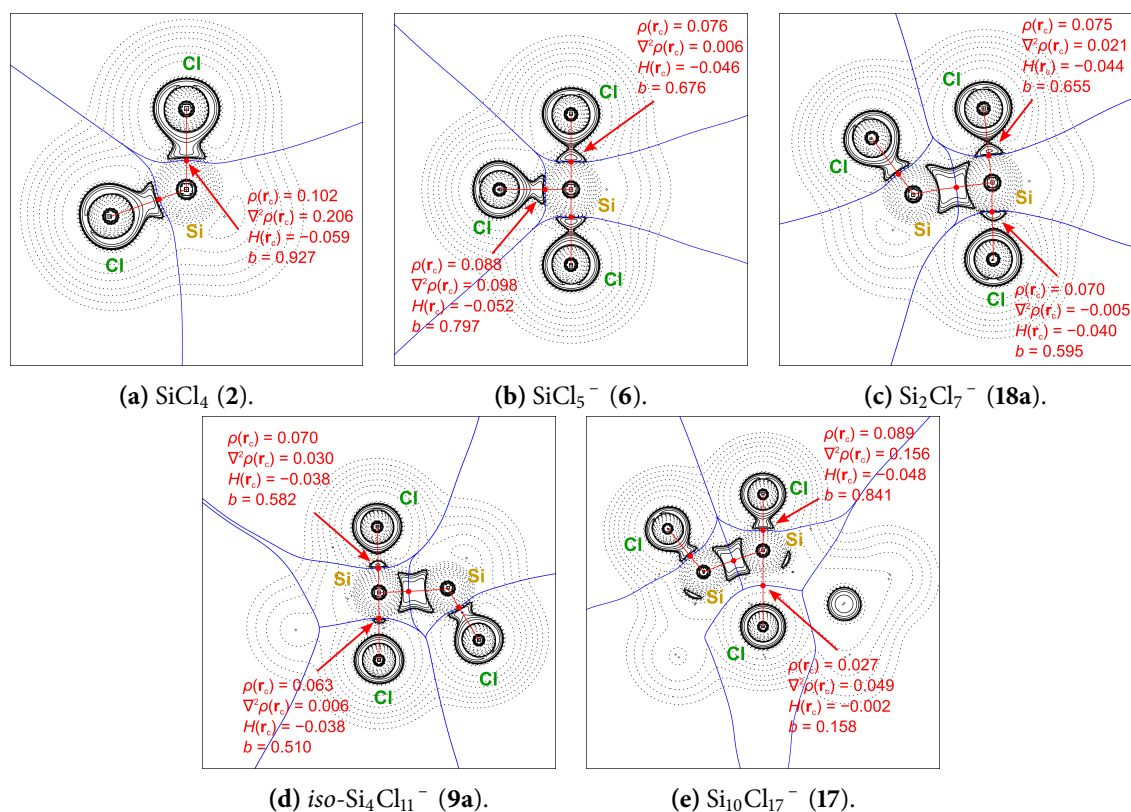


Abbildung 16: Ergebnisse der QTAIM-Analysen nach Bader: Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ (Mitte) mit Bindungspfaden (rot) und Nullflussoberflächen (blau) in. Durchgezogene schwarze Linien in den Konturliniendiagrammen geben Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$ an, gestrichelte schwarze Linien Bereiche mit $\nabla^2\rho > 0$. Die gewählte Ebene zeigt jeweils zwei axiale und einen äquatorialen Substituenten am pentakoordinierten Siliciumatom. Rot: Elektronendichte $\rho(r_c)$ (in $e a_0^{-3}$), Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(r_c)$ ($e a_0^{-5}$) und Energiedichte $H(r_c)$ ($E_h a_0^{-3}$) am jeweiligen bindungskritischen Punkt (BCP, r_c) sowie Wiberg-Bindungsordnungen b , die sich aus NBO-Analysen für die entsprechenden Atompaare ergeben. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Abbildung 17 zeigt die Auftragung der Laplace-Funktionswerte entlang des Si–Cl-Bindungspfades. In dieser lässt sich die *valence shell charge concentration* (VSCC, lokale Minima von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ sowie $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ^[427])²⁴ in der Bindungsregion besser charakterisieren. Der Verlauf ähnelt stark dem von CO^[427]: Es ist nur eine VSCC vorhanden (Cl); die auf der Seite des Si-Atoms liegende VSCC ist wegen der Dominanz der ersten VSCC nur als Schulter zu erkennen und beide liegen im Bassin des Chloratoms. Im Vergleich zum neutralen Silan sind in der zweiten Gruppe drei direkte Cl-Nachbarn des zentralen Siliciumatoms in der zweidimensionalen Auftragung (Abbildung 16) abgebildet. Während die $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -

²⁴ Bei Atomen reproduziert die Laplace-Verteilung mit Ladungsanhäufungen und -verarmungen deren Schalenstruktur. Die äußerste Anhäufung wird *valence shell charge concentration* (VSCC) genannt. Bei Bindungsbildung verliert die VSCC ihre sphärische Natur und eine Unterscheidung in gebundene (in Bindungsregionen) und ungebundene ist möglich.^[52,436] In einem Molekül entsprechen die VSCC am Zentralatom den Elektronenpaardomänen des VSEPR-Modells.^[65,66]

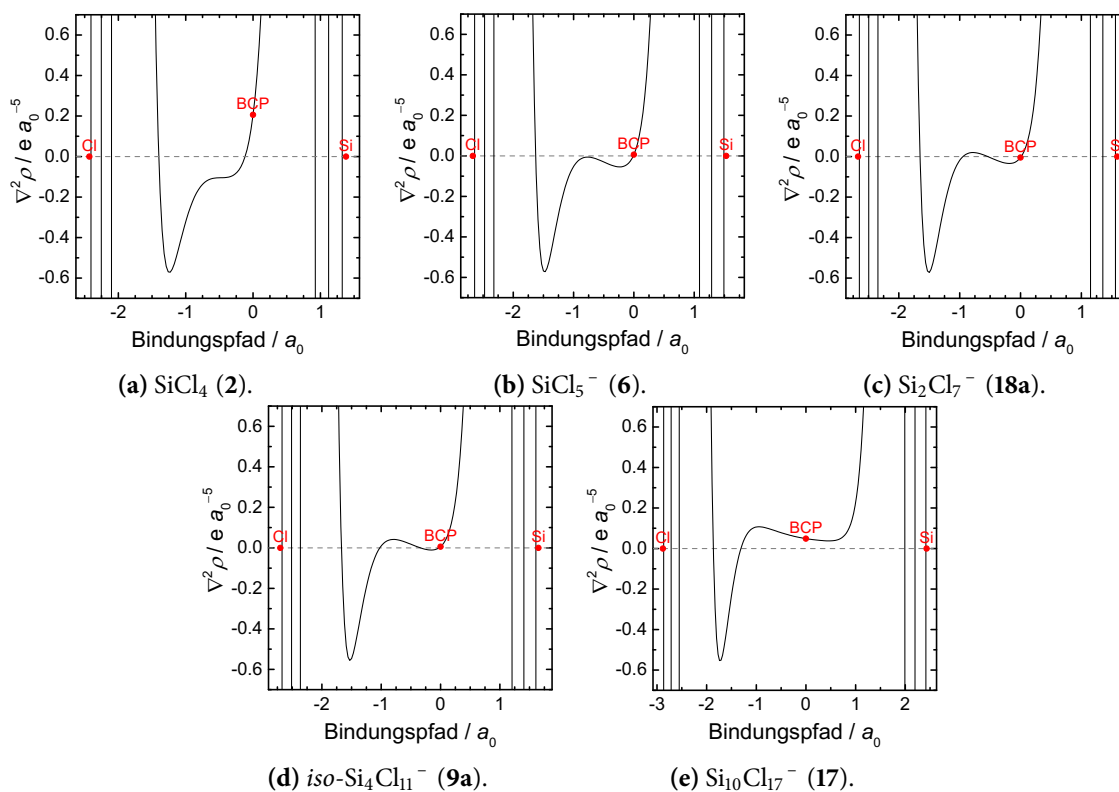


Abbildung 17: Ergebnisse der QTAIM-Analysen nach Bader: Auftragung der Laplace-Funktionswerte $\nabla^2\rho$ entlang des Si-Cl- (nur SiCl_4) bzw. Cl^- -Si-Bindungspfades (Rest). Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Verteilung am äquatorialen Chlorsubstituenten in SiCl_5^- der Si-Cl-Bindung im SiCl_4 ähnelt (die Werte am bindungskritischen Punkt sind allerdings vermindert mit $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.088 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0.098 e a_0^{-5}$ und $H(\mathbf{r}_c) = -0.052 E_h a_0^{-3}$), zeigt die der axialen eine deutliche Einschnürung des VSCC-Halses in der Bindungsregion. Für die axialen Substituenten in der Reihe bis zum $\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (9a) sind ganz ähnliche Regionen mit Ladungsverarmung ($\nabla^2\rho > 0$) zu beobachten. Beim formalen Chloridion mit längerer Bindung (unten) ist dieses Verhalten jeweils stärker ausgebildet. Die eindimensionale Auftragung der Laplace-Funktionswerte (Abbildung 17) entlang der Cl^- -Si-Bindungspfade zeigt für SiCl_5^- (6), Si_2Cl_7^- (18a) und $\text{iso-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (9a) zwei VSCC (Cl und Si), die beide jeweils innerhalb des Chloratombassins liegen – der BCP liegt dabei stets am Nulldurchgang. In der Reihe ist zu erkennen, dass es beim Silicium-VSCC zu einer stetigen Verringerung der Ladungskonzentration kommt. Infolgedessen verschiebt sich auf dieser Seite der Graph nach oben, was in der zweidimensionalen Auftragung (Abbildung 16) zur Einschnürung bis hin zur Ausbildung einer Region mit Ladungsverarmung führt. Dabei driften auch die charakteristischen Daten der beiden *trans*-ständigen bindungskritischen Punkte auseinander. In SiCl_5^- haben beide noch gleiche Elektronendichten ($0.076 e a_0^{-3}$), Laplace-

Funktionswerte der Elektronendichte ($0.006 e a_0^{-5}$) und Energiedichten ($-0.046 E_h a_0^{-3}$), bis *iso*-Si₄Cl₁₁⁻ (**9a**) betragen diese dann für den unteren bindungskritischen Punkt am formalen Chloridion nur noch $0.063 e a_0^{-3}$, $0.006 e a_0^{-5}$ und $-0.032 E_h a_0^{-3}$ und für den oberen $0.070 e a_0^{-3}$, $0.030 e a_0^{-5}$ und $-0.038 E_h a_0^{-3}$, was deutlich näher an den ursprünglichen Werten der Si-Cl-Bindung liegt. Im ersten Fall ist die beschriebene Wechselwirkung hinsichtlich dieser Werte also deutlich schwächer mit geringeren kovalenten Anteilen. Da der bindungskritische Punkt zwischen dem formalen Chloridion und dem hyperkoordinierten Siliciumatom sehr nahe an einer Knotenfläche der Laplace-Funktion liegt, kommt es zu einem Vorzeichenwechsel des entsprechenden Wertes $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ (Si₂Cl₇⁻, **18a**). Dies liegt in zwei gegensätzlichen Trends unterschiedlicher nichtlinearer Ausprägung begründet (siehe eindimensionale Auftragung in Abbildung 17): (1) Die generelle Anhebung der Laplace-Funktionswerte am VSCC(Si) beziehungsweise nahe am BCP. (2) Gleichzeitige relative Verschiebung des bindungskritischen Punktes zum Chloratom hin, was angefangen bei positiven Werten gegenläufig zu einer Absenkung in den VSCC(Si)-Bereich hinein führt. Im Si₁₀Cl₁₇⁻ schließlich ist ein klar isoliertes sphärisches Chloridion zu erkennen, welches somit auch kein σ -Loch besitzt. Die Werte der Elektronendichte ($0.027 e a_0^{-3}$) und Energiedichte ($-0.002 E_h a_0^{-3}$) am dazugehörigen bindungskritischen Punkt sind noch einmal deutlich herabgesetzt, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ist mit $0.206 e a_0^{-5}$ durch die weitere nun deutliche Verschiebung zum Siliciumatom wieder erhöht. Abbildung 17 zeigt hier, dass der BCP nun zwischen beiden lokalen Minima liegt – das zum Siliciumatom gehörende besitzt dabei stets Werte größer als 0 und ist daher kein VSCC mehr. Nach den gängigen Interpretationsmustern^[51,52] zeigt die Bindung nun also wesentlich geringer ausgeprägte kovalente Charakteristika und entspricht mehr einer geschlossenschaligen, ionischen Bindungssituation. Demgegenüber steht die *trans*-ständige Si-Cl-Bindung, die nun wieder der ursprünglichen Si-Cl-Bindung im SiCl₄ entspricht, wenn auch mit geringeren Betragswerten am BCP ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.089 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0.156 e a_0^{-5}$ und $H(\mathbf{r}_c) = -0.048 E_h a_0^{-3}$). Neben diesen Beobachtungen zu den Si-Cl-Bindungen lassen sich in den Abbildungen 14(c) bis 14(e) auch qualitative Aussagen über die Eigenschaften der Si-Si-Bindungen treffen. In den ersten beiden Fällen sind jeweils Bindungen vom zentralen Siliciumatom zu Cl₃Si-Gruppen ausgebildet. Die zuvor beschriebene hohe Gruppenelektronegativität von Cl₃Si zeigt sich hier in der deutlich ausgeprägten Bindungspolarität (der entsprechende BCP ist zum elektropositiveren Si-Atom verschoben). In Si₁₀Cl₁₇⁻ hingegen sind zwei (Cl-Si)-Einheiten miteinander verbunden wodurch eine fast symmetrische Dichte- und somit $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Verteilung ausgebildet wird.

In der QTAIM-Analyse lassen sich also alle neutralen Si–Cl-Bindungen als stark polar klassifizieren. Die Wechselwirkungen zu den Chloridionen haben geringere Elektronendichten, Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte und Energiedichten, wobei der Unterschied mit zunehmendem Substitutionsgrad zunimmt und seinen Extrempunkt bei $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ erreicht, wo zusätzlich die Bindungswinkel durch das Silangerüst fixiert sind. Die Bindung zwischen Siliciumatom und Chloridion zeigt dabei immer mehr Charakteristika von ionischen, geschlossenschaligen Bindungssituationen.

3.2.2 Fazit

In diesem Unterkapitel wurden kleine perchlorierte Silane und ihre Chloridkomplexe untersucht. Letztere lassen sich entweder den hyperkoordinierten Siliciumverbindungen mit trigonal-bipyramidal Struktur oder den Siliciumverbindungen mit Tetrelbindungen ($\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ und $\text{Si}_{11}\text{Cl}_{19}^-$) zuordnen. Trotz der deutlich größeren Abstände zwischen Chloridion und Silan ist die Tetrelbindung in der Gasphase wesentlich stärker. Zurückzuführen ist dies auf eine geringere Deformation der Fragmente bei Komplexbildung sowie auf eine größere elektrostatische Wechselwirkung – die hier untersuchten Tetrelbindungskomplexe sind außerdem deutlich größer, was zu einer besseren Delokalisierung der negativen Ladung führt. Im Vergleich zu den hyperkoordinierten Siliciumverbindungen besitzen die Tetrelverbindungen allerdings schwächere Orbitalwechselwirkungen durch die längere Cl^- –Si-Bindung und ungünstige Fixierung der Bindungswinkel am zentralen Siliciumatom. An den untersuchten Systemen kann als hauptsächlicher Faktor zur Ausbildung einer Tetrelbindung anstatt eines hyperkoordinierten Siliciumzentrums die Verhinderung einer möglichen Planarisierung ausgemacht werden. Damit stehen die nötigen äquatorialen σ^* -Orbitale nur unzureichend zur Verfügung. Zudem sind Si–Si-Bindungen (Trichlorsilylsubstituenten) schlechtere Akzeptoren als Si–Cl-Bindungen. Die Addition eines zweiten Chloridions hin zu hexakoordinierten Addukten ist thermodynamisch ungünstig.

3.3 Inverse und Halbsandwichkomplexe

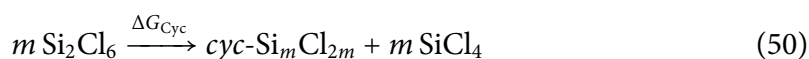
In diesem Kapitel werden die Bildungswege und relative Stabilitäten von cyclischen Perchlorsilanen unterschiedlicher Größe sowie die Ausbildung von Halbsandwich- und inversen Sandwichkomplexen mit Chloridionen untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen, da diese experimentell zugänglich sind^[36,39,203,209–213,437] und fünfgliedrige Ringe ein Strukturmotiv aus dem synthetisierten Silafulleran **58a** darstellen.

3.3.1 Variation der Ringgröße

Experimentell können bei Raumtemperatur in Dichlormethanolösung inverse Sandwichkomplexe mit sechs Ringgliedern und unterschiedlicher Trichlorsilylsubstitution aus Reaktionen von Si_2Cl_6 (**3**) mit einem Chloridsalz erhalten werden.^[39] Zur Beschreibung der Thermochemie dieser Sandwichkomplexe ist die Formulierung hypothetischer Reaktionsgleichungen hilfreich, welche die Gesamtreaktionsgleichung ausgehend von den Edukten sinnvoll in Teilschritte unterteilen. Im Folgenden werden zunächst nur Rechnungen zur Thermochemie einer Reihe cyclischer Perchlorsilane mit m Gliedern mit Bezug auf Si_2Cl_6 und SiCl_4 als Referenz vorgestellt. Ausgehend von diesen Strukturen wird dann die Thermochemie der Addition eines Chloridions zur Bildung von Halbsandwichkomplexen untersucht. Schließlich wird ausgehend von den Halbsandwichkomplexen die Thermochemie der Bildung inverser Sandwichkomplexe nach Addition eines zweiten Chloridions untersucht. Durch den hier gewählten Ansatz ist es möglich relevante strukturelle und thermochemische Informationen über die neutralen Perchlorsilane sowie die Bindungsstärken zwischen Chloridionen und Silangerüst in den Komplexen zu erhalten, welche die Grundlage für die nachfolgenden Bindungsanalysen bilden.

Cyclische Perchlorsilane: In diesem Abschnitt werden Strukturen und Thermochemie der cyclischen Perchlorsilane mit drei bis sieben Ringgliedern in Bezug zu den formalen Reaktanden Si_2Cl_6 (**3**) und SiCl_4 (**2**) untersucht. Durch die Formulierung als

isodesmische^[302,303] Reaktionsgleichung



bleiben Art und Anzahl der Bindungen erhalten, wodurch sich systematische Fehler idealerweise aufheben. Zusätzlich lässt sich die Ringspannung in cyclischen Systemen damit quantifizieren.²⁵

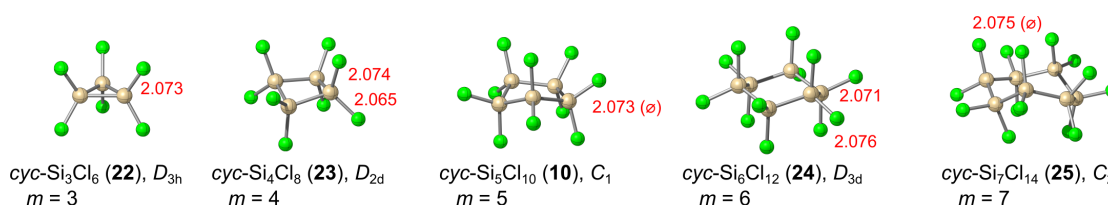


Abbildung 18: Strukturen von cyclischen Perchlorsilanen $\text{cyc-Si}_m\text{Cl}_{2m}$ mit m Kettengliedern ($m = 3-7$). RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Ergebnisse, rot: Si–Cl-Bindungsängen in Å, bei stark unsymmetrischen Strukturen ist der Durchschnittswert (Ø) angegeben).

Die Strukturen der Perchlorcyclosilane mit Ringgrößen m zwischen drei bis sieben sind in Abbildung 18 dargestellt und entsprechen größtenteils den homologen Cycloalkanstrukturen: Bis auf $\text{cyc-Si}_3\text{Cl}_6$ (**22**, D_{3h} -Symmetrie) liegen in keinem Cyclosilan die Siliciumatome in einer Ebene. $\text{Cyc-Si}_4\text{Cl}_8$ (**23**) weist eine gefaltete Konformation mit D_{2d} -Symmetrie auf, $\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{10}$ (**10**) eine leicht verzerrte, unsymmetrische Briefumschlagskonformation, $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12}$ (**24**) die Sesselkonformation (D_{3d} -Symmetrie) und $\text{cyc-Si}_7\text{Cl}_{14}$ (**25**) eine verdrehte Sesselkonformation (*twist-chair*). Die berechneten Si–Cl-Bindungsängen liegen zwischen 2.065 Å in $\text{cyc-Si}_4\text{Cl}_8$ und 2.076 Å in $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12}$ (experimentell: 2.027(5) Å^[42] in $\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{10}$ sowie 2.022(1)–2.033(2) Å^[211] in $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12}$).

In Tabelle 5 sind die berechneten $[\text{SiCl}_2]_m$ -Cyclosilanaufbauenergien ΔE_{Cyc} und die freien $[\text{SiCl}_2]_m$ -Cyclosilanaufbauenthalpien ΔG_{Cyc} gezeigt. Diese Reihe wurde bereits von Neumeyer *et al.*^[45] berechnet, allerdings mit Dichlorsilylen als thermodynamischer Referenz. Alle Verbindung sind mit der hier gewählten thermodynamischen Referenz endergon mit 36.0 kcal mol⁻¹ ($\text{cyc-Si}_3\text{Cl}_6$), 15.6 kcal mol⁻¹ ($\text{cyc-Si}_4\text{Cl}_8$), 5.5 kcal mol⁻¹ ($\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{10}$), 3.5 kcal mol⁻¹ ($\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12}$) und 5.7 kcal mol⁻¹ ($\text{cyc-Si}_7\text{Cl}_{14}$). Das Dodekachlorcyclohexasi-

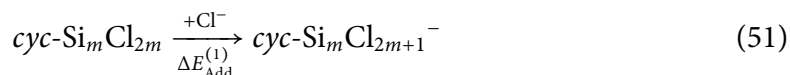
²⁵ Um die Spannung in einem Molekül zu berechnen, die aufgrund von Abweichungen von idealen Geometrieparametern entsteht^[438], wird ein Vergleich mit „spannungsfreien“ Molekülen angestellt, wofür meist kleine acyclische Moleküle herangezogen werden.^[303,308] In dieser Arbeit werden Ringspannungsenergien nach der Empfehlung von Wodrich *et al.*^[308] auf Basis von isodesmischen Reaktionen berechnet. Die Berechnung erfolgt definitionsgemäß nach Gleichung 50.

Tabelle 5: Perchlorcyclosilanbildungsenergien nach Reaktionsgleichung 50. Adduktbildungsenergien nach Reaktionsgleichung 51 mit Angabe der Punktgruppen (PG). Die RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Werte sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

<i>m</i>	PG (Isom.)	ΔE_{Cyc}	ΔG_{Cyc}	$\Delta E_{\text{Deform}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta G_{\text{Total}}^{(1)}$
3	$D_{3h} \xrightarrow{\text{Add.}} C_{3v}$	46.4	36.0	17.2	-43.7	-34.9	1.1
4	$D_{2d} \rightarrow C_{4v}$	23.4	15.6	14.9	-52.8	-43.2	-27.6
5	$C_1 \rightarrow C_{5v}$	12.8	5.5	13.7	-59.8	-48.5	-42.9
6	$D_{3d} \rightarrow C_s$ (26a)	7.6	3.5	16.3	-58.9	-49.8	-46.3
6	$D_{3d} \rightarrow C_{3v}$ (26b)	7.6	3.5	20.4	-57.9	-50.7	-47.1
7	$C_2 \rightarrow C_1$	8.6	5.7	16.7	-64.8	-55.5	-49.9

lan ist mit einer Ringspannungsenergie von 7.6 kcal mol⁻¹ am wenigsten gespannt, analog zu Cycloalkanen mit weniger als 10 Ringgliedern.^[305] Im Gegensatz zum Kohlenwasserstoffhomologon ist Tetradekachlorcycloheptasilan mit 8.6 kcal mol⁻¹ allerdings nicht wesentlich gespannter als *cyc*-Si₆Cl₁₂. Im Verhältnis zur Anzahl an Siliciumatomen ist die Spannungsenergie von *cyc*-Si₇Cl₁₄ mit 1.1 kcal mol⁻¹ sogar geringer als die von *cyc*-Si₆Cl₁₂ (1.3 kcal mol⁻¹, vergleiche Tabelle 38 im Anhang).

Halbsandwichkomplexe: In diesem Abschnitt werden Untersuchungen zu Halbsandwichkomplexen hinsichtlich ihrer Strukturen und ihrer Chloridionenaffinitäten nach Gleichung 51 vorgestellt.



In den in Abbildung 19 gezeigten die Halbsandwichkomplexen ist das Chloridion in allen Fällen an mehrere Siliciumatome koordiniert. In den ersten drei Fällen ist das Siliciumatomgerüst planarisiert (μ^3 - bis μ^5 -Koordination des Chloridions). Für das Dodekachlorcyclohexasilanaddukt wurden zwei Konformere identifiziert: **26a** weist ein nahezu planares Siliciumatomgerüst mit einer kaum noch ausgeprägten Sesselstruktur und einer μ^6 -Koordination des Chloridions auf. In **26b** liegt eine überdehnte Halbsesselkonformation vor, in der die Koordination des Chloridions von der Wechselwirkung einer Si-Cl-Gruppe mit dem Siliciumatomgerüst auf der gegenüberliegenden Ringseite begleitet ist – letztere erinnert an agostische Wechselwirkungen, wie sie in Übergangsmetallkomplexen zu finden sind.^[439] Dieses Strukturmotiv ist ebenfalls in *cyc*-Si₇Cl₁₅⁻ (**27**) zu beobachten

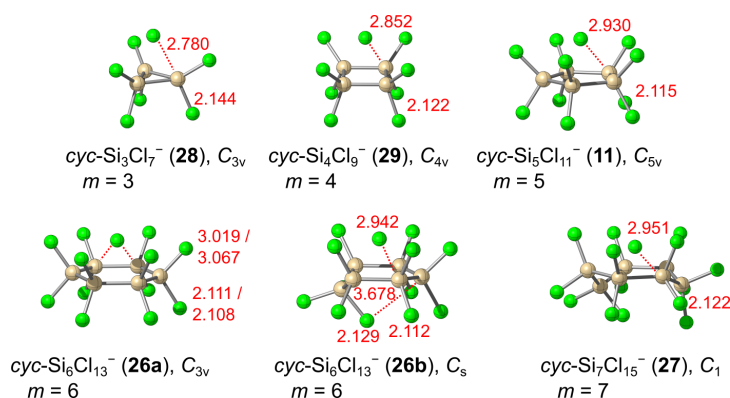


Abbildung 19: Strukturen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Ergebnisse) von Halbsandwichkomplexen cyclischer Perchlorsilane mit einem koordinierten Chloridion $cyc-Si_mCl_{2m+1}^-$ mit m Kettengliedern (erste Spalte, $m = 3-7$). Rot: Si-Cl-Bindungslängen in Å.

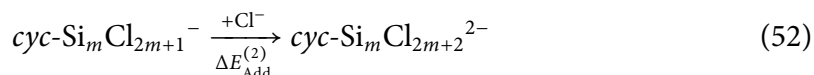
und auch in der Literatur gibt es einen Präzedenzfall für ein neutrales Cyclosilan: Stueger *et al.* beschrieben ein neutrales teilchloriertes Cyclopentasilan ($cyc-Si_5Cl_9Ar$, Ar = 4-*Tert*-butyl-2,6-dimethylphenyl oder Mesityl), in dem der zur Arylgruppe *geminal* stehende Chlorsubstituent eine längere Bindung aufweist (Beispiel Ar = Mes: 2.123(1) Å gegenüber ansonsten im Mittel 2.050 Å) und über der vom Dekachlorcyclopentasilan in Briefumschlagskonformation aufgespannten Ebene liegt.^[440]

In der Reihe der Halbsandwichkomplexe nimmt der Abstand zwischen apikalem Chloridion und den Siliciumatomen von 2.780 Å ($cyc-Si_3Cl_7^-$, **28**) über 2.852 Å ($cyc-Si_4Cl_9^-$, **29**) und 2.930 Å ($cyc-Si_5Cl_{11}^-$, **11**) bis 3.019 Å / 3.067 Å in $cyc-Si_6Cl_{13}^-$ (**26a**) zu. Diese sind hinsichtlich dieser Bindungslänge mit den Addukten $Si_{10}Cl_{17}^-$ (**17**) und $Si_{11}Cl_{19}^-$ (**20**) der Dekasilahexahydrotriquinacene vergleichbar. Die Bindungslängen der zum Chloridion *trans*-ständigen Chlorsubstituenten sind nach Adduktbildung aufgeweitet und das umso stärker, je kürzer der Chloridion-Siliciumatom-Kontakt ist: 2.144 Å ($\Delta d(Si-Cl) = 0.071$ Å) in $cyc-Si_3Cl_7^-$, 2.122 Å ($\Delta d(Si-Cl) = 0.057$ Å bzw. $\Delta d(Si-Cl) = 0.048$ Å) in $cyc-Si_4Cl_9^-$, 2.115 Å ($\Delta d(Si-Cl) = 0.042$ Å) in $cyc-Si_5Cl_{11}^-$ sowie 2.111 Å bzw. 2.108 Å ($\Delta d(Si-Cl) = 0.035$ Å bzw. $\Delta d(Si-Cl) = 0.037$ Å) in $cyc-Si_6Cl_{13}^-$ (**26a**). In der zweiten Konformation **26b** von $cyc-Si_6Cl_{13}^-$ besitzt der Chlorsubstituent in apikaler Position mit 2.129 Å eine besonders stark aufgeweitete Si-Cl-Bindung. Der Kontakt zum gegenüberliegende Siliciumatom ist allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als die Kontakte des Chloridliganden zu den nächsten Siliciumatomen (3.678 Å gegenüber 2.942 Å).

In Tabelle 5 sind die Deformationsenergien $\Delta E_{\text{Deform}}^{(1)}$ der neutralen Perchlorcyclosilane bei

Adduktbildung aufgelistet. Bei Ausbildung der Halbsandwichkomplexe ist die Deformation des Dekachlorcyclopentasilans mit $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch am günstigsten. Demgegenüber ist bei **26b** wegen der großen Änderungen der Bindungswinkel und -längen die Deformationsenergie mit $20.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ am größten. Zusammen mit der Interaktionsenergie zwischen den beiden Fragmenten ergibt sich die Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$; stabile Strukturen sind durch negative Werte gekennzeichnet, die Stabilität der Addukte nimmt mit der Ringgröße zu. Insgesamt ist die Bildung der Halbsandwichkomplexe mit Bezug auf Si_2Cl_6 und Cl^- ($\Delta G_{\text{Total}} = \Delta G_{\text{Cyc}} + \Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$) – außer für das Hexachlorcyclo-trisilan – stark exergon mit zunehmenden Beträgen von $-27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{cyc-Si}_4\text{Cl}_9^-$) bis $-49.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{cyc-Si}_7\text{Cl}_{15}^-$).

Inverse Sandwichkomplexe: In diesem Abschnitt werden die inversen Sandwichkomplexe hinsichtlich ihrer Struktur und Thermochemie untersucht. Als Bezugspunkt dienen dabei die Halbsandwichkomplexe (Gleichung 52). Bei der Untersuchung der Thermochemie wird zudem als Vergleichsreferenz die Gesamtaddition von zwei Chloridionen zu den Neutralsystemen untersucht, welche in den bisherigen theoretischen Arbeiten verwendet wurde.^[217–220,441]



Die Koordination eines zweiten Chloridions führt zu den in Abbildung 20 gezeigten inversen Sandwichkomplexen und Addukten mit penta- oder hexakoordinierten Siliciumatomen **1a**, **1b**, **1c**, **12**, **30b**, **31b** und **32**. Im Fall des Hexachlorcyclo-trisilans und Oktachlorcyclo-tetrasilans konnten keine D_{3h} - beziehungsweise D_{4h} -symmetrischen Minimumsstrukturen unter Gasphasenbedingungen gefunden werden – im Gegensatz zu Berechnungen mit einem impliziten Solvensmodell.^[39] Stattdessen ergeben die Rechnungen unsymmetrische Strukturen mit hexakoordinierten Siliciumatomen. In $\text{cyc-Si}_3\text{Cl}_8^{2-}$ (**30b**) resultieren daraus zwei unterschiedliche axiale Si–Cl-Bindungslängen mit 2.229 \AA und 2.578 \AA . Das weiter entfernte Chloridion nimmt hierbei eine Position über dem Ring ein, was zusätzliche Koordinationen an die beiden anderen Siliciumatome erlaubt (2.923 \AA). Analoges gilt für $\text{cyc-Si}_4\text{Cl}_{10}^{2-}$ (**31b**) mit axialen Bindungslängen von 2.192 \AA und 2.624 \AA . Solch ein Verhalten von Chlorsubstituenten an hexakoordinierten Siliciumatomen wurde bereits von Tillmann in der Kristallstruktur von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Si}_3\text{Cl}_{10}]$ beobachtet, wengleich dort wesentlich geringer ausgeprägt.^[39,41] Wie bereits in der Literatur beschrieben,^[217,218]

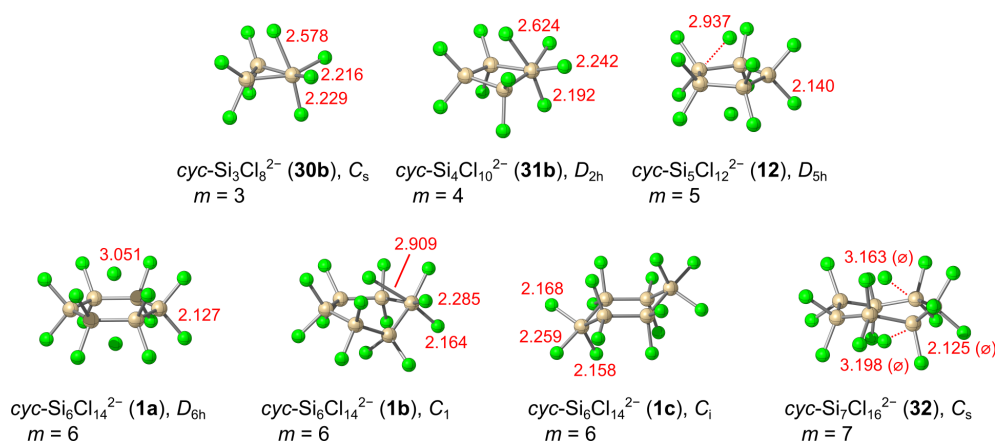


Abbildung 20: Strukturen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Ergebnisse) von inversen Sandwichkomplexen cyclischer Perchlorsilane mit zwei koordinierten Chloridionen $cyc-Si_mCl_{2m+2}^{2-}$ mit m Kettengliedern ($m = 3-7$). Rot: Si-Cl-Bindungsabstände in Å (bei sehr unsymmetrischen Strukturen ist die kürzeste Bindung bzw. der Durchschnittswert (\emptyset) angegeben).

weisen $cyc-Si_5Cl_{12}^{2-}$ und $cyc-Si_6Cl_{14}^{2-}$ (**1a**) vollständig planarisierter Silanringe auf. Für $cyc-Si_6Cl_{14}^{2-}$ wurden neben dem inversen Sandwichkomplex **1a** zwei weitere Isomere gefunden: **1b** weist ein unsymmetrisch hexakoordiniertes Siliciumatom auf und das C_1 -symmetrische Isomer **1c** besitzt zwei gegenüberliegende pentakoordinierte Siliciumatome. Gegenüber den kleineren analogen Systemen **30b** und **31b** ist in **1b** der Abstand zum Chloridion mit 2.909 Å deutlich aufgeweitet. Dieses nimmt dadurch quasi die apikale Position über dem Ring ein. Zusätzlich besitzt dieses Isomer aufgrund seiner Flexibilität das aus **26b** und **27** bekannte Strukturmotiv mit einem koordinierenden Chlorsubstituenten auf der gegenüberliegenden Seite. Im Gegensatz zu den anderen inversen Sandwichkomplexen besitzt $cyc-Si_7Cl_{16}^{2-}$ keinen planaren Siliciumatomring.

Wie bei den Halbsandwichkomplexen nimmt bei den inversen Sandwichkomplexen der Abstand zwischen apikal koordinierten Chloridionen und Siliciumatomen mit der Ringgröße zu. Er beträgt 2.937 Å in $cyc-Si_5Cl_{12}^{2-}$ (experimentell: 2.907(3)–2.930(3) Å^[212]) und 3.051 Å in $cyc-Si_6Cl_{14}^{2-}$ (experimentell: 2.953(1)–3.056(1) Å^[39]). Mit durchschnittlich 3.163 Å beziehungsweise 3.198 Å sind die beiden koordinierten Chloridionen in $cyc-Si_7Cl_{16}^{2-}$ deutlich weiter entfernt als in den kleineren Homologen. Gegenüber den in den Halbsandwichkomplexen *trans*-ständigen Si-Cl-Bindungen sind die analogen Bindungen in den inversen Sandwichkomplexen zusätzlich aufgeweitet: Beispielsweise liegt in $cyc-Si_5Cl_{12}^{2-}$ eine Aufweitung um 0.025 Å vor ($d = 2.140$ Å, experimentell: 2.081(3)–2.100(3) Å^[212]) sowie in $cyc-Si_6Cl_{14}^{2-}$ liegt eine Aufweitung um 0.016 Å beziehungsweise 0.019 Å vor ($d = 2.127$ Å, experimentell: 2.070(1)–2.083(1) Å^[39]).

Tabelle 6: Adduktbildungsenergien nach Reaktionsgleichung 52 mit Angabe der Punktgruppen (PG). Die RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Werte sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

<i>m</i>	PG (Isom.)	$\Delta E_{\text{Deform}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta G_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1+2)}$	$\Delta G_{\text{Add}}^{(1+2)}$	$\Delta G_{\text{Total}}^{(1+2)}$
3 ^[a]	C _s (30b)	28.3	29.2	35.7	-14.5	0.8	36.8
4 ^[a]	C _s (31b)	36.2	34.3	40.9	-18.5	-2.3	13.3
5	D _{5h}	12.1	19.3	27.9	-40.5	-20.5	-15.0
6	D _{6h} (1a)	7.8	-0.1	8.8	-59.0	-41.0	-37.5
6 ^[a]	C ₁ (1b)	13.8	25.9	33.6	-33.0	-16.1	-12.6
6 ^[a]	C _i (1c)	33.3	37.1	43.3	-21.8	-6.4	-2.9
7	C _s	17.8	4.0	11.3	-60.7	-44.2	-38.5

[a] Dies ist kein inverser Sandwichkomplex.

In Tabelle 6 sind die thermodynamischen Energien der zweiten Chloridaddition aufgelistet. Die Deformationsenergie $\Delta E_{\text{Deform}}^{(2)}$ gibt dabei an, wie viel Energie zur Deformation der Halbsandwichkomplexe bei Bindungsbildung mit dem zweiten Chloridion benötigt wird – im Fall von Si₆Cl₁₃⁻ ausgehend von dessen günstigsten Isomer **26b**. Für die Ausbildung der inversen Sandwichkomplexe muss am wenigsten Deformationsenergie aufgewendet werden. Deutlich stärker deformiert werden die Halbsandwichkomplexe mit nur drei (28.3 kcal mol⁻¹) und vier Gliedern (36.2 kcal mol⁻¹), welche Komplexe mit einem hexakoordinierten Siliciumatom bilden. Im direkten Vergleich der Isomere von *cyc*-Si₆Cl₁₄²⁻ ist die analoge Struktur **1b** mit 13.8 kcal mol⁻¹ ebenfalls deutlich verzerrter. Am größten ist die Deformationsenergie im dritten Isomer **1c** mit zwei pentakoordinierten Siliciumatomen (33.3 kcal mol⁻¹).

Analog zu den Deformationsenergien verhalten sich auch die Additionsenergien $\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$ der Isomere von *cyc*-Si₆Cl₁₄²⁻, welche ausgehend von einem Chloridion und dem günstigsten Halbsandwichkomplex **26b** berechnet werden: Für den inversen Sandwichkomplex **1a** wird in Gasphase eine Additionsenergie von -0.1 kcal mol⁻¹ berechnet, während die Additionsenergien der beiden anderen Isomere mit 25.9 kcal mol⁻¹ (**1b**) beziehungsweise 37.1 kcal mol⁻¹ (**1c**) deutlich ungünstiger sind. Die anderen dianionischen Komplexe sind thermodynamisch instabil. Bezogen auf die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{Add}}^{(2)}$ ist somit die zweite Chloridaddition in allen Fällen endergon. In bisherigen theoretischen Arbeiten^[217–220,441] wurde nur die Gesamtaddition von zwei Chloridionen $\Delta E_{\text{Add}}^{(1+2)}$ betrachtet, was diesen Umstand übergeht: $\Delta E_{\text{Add}}^{(1+2)}$ ist im Gegensatz zu $\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$ stets negativ und auch die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{Add}}^{(1+2)}$ deutet ab vier Siliciumatomen auf eine exergone Reaktion hin. Allerdings würden inverse Sandwichkomplexe unter Gasphasenbedingun-

gen durch Chloridionenabgabe in stabilere Halbsandwichkomplexe übergehen, sofern keine kinetische Hemmung auftritt.

Ausgehend von Si_2Cl_6 und Cl^- lässt sich für die Bildung von Halb- und inversen Sandwichkomplexen ausgehend unter Gasphasenbedingungen festhalten: Nach der totalen freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{Total}}^{(1)}$ bildet sich von den Halbsandwichkomplexen bevorzugt $\text{cyc-Si}_7\text{Cl}_{15}^-$ (**27**). Da die Addition eines weiteren Chloridions stets endergon ist ($\Delta G_{\text{Add}}^{(2)}$ positiv), bilden sich in Gasphase ausgehend von den Halbsandwichkomplexen keine inversen Sandwichkomplexe. Nach obigen Ergebnissen wird also die thermodynamische Präferenz von **27** gegenüber allen anderen möglichen Produkten vorhergesagt.

3.3.2 Bindungsanalyse von Sandwichkomplexen mit fünf und sechs Ringgliedern

Im Folgenden werden die relevanten halben und inversen Sandwichkomplexe mit fünf und sechs Ringgliedern weitergehend betrachtet. Davon wurde $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**) bereits mehrmals in der Literatur untersucht:^[217,219,220,441] Die beiden Chloridionen bilden mit dem Silanring eine Bindung mit Donor-Akzeptor-Anteilen aus.^[219] In der NBO-Analyse zeigt sich hauptsächlich eine Wechselwirkung $n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Cl})$ zwischen Chloridionen und Silan (Abbildung 21).^[219] Da diese für inverse Sandwichkomplexe ausführlich von

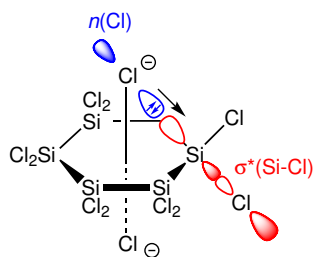


Abbildung 21: Stabilisierende Donor-Akzeptor-Wechselwirkung $n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Cl})$ in $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**).

Vedha *et al.* behandelt wurde und auch für Halbsandwichkomplexe kein zusätzlicher Informationsgewinn zu erwarten ist, werden die nachfolgenden Untersuchungen auf eine NPA beschränkt.

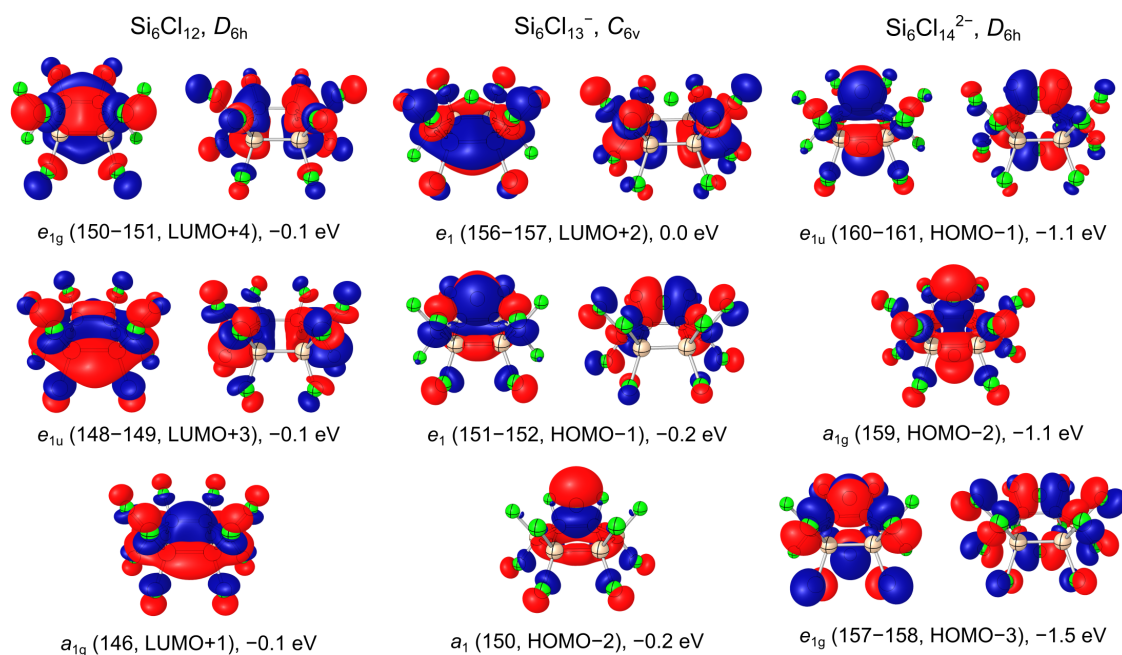


Abbildung 22: Orbitalrepräsentationen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) von *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ (Sattelpunkt 3. Ordnung), *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{13}^-$ (Sattelpunkt 1. Ordnung) und *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ mit jeweils planarisiertem Siliciumatomgerüst unter Angabe ihrer Orbitalnummer, -symmetrie und -energie. Orbitalenergien sind in eV angegeben ($0.02 a_0^{-3/2}$ Isoflächen).

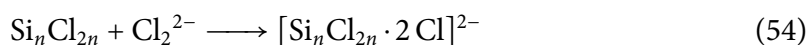
Bei Bildung von Sandwichkomplexen aus dem neutralen Silan und Chloridionen werden vormals unbesetzte Molekülorbitale des Silans, die den antibindenden Si–Cl-Orbitalen entsprechen, besetzt (siehe Abbildung 22).^[217] Dadurch kommt es zu einer Unterdrückung des für die Ausbildung einer Sesselkonformation verantwortlichen Pseudo-Jahn-Teller-Effekts wodurch im Dianion der Ring nunmehr planar ist. Eine analoge Untersuchung zur Planarisierung wurde ebenfalls für *cyc*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}^{2-}$ (**12**) durchgeführt.^[218]

EDA: Die Bindungsenergien lassen sich mithilfe der EDA genauer untersuchen um Aufschlüsse über die Art der Wechselwirkung zwischen den Fragmenten zu erhalten. In Tabelle 7 sind dazu die Interaktionsenergien und deren Einzelbeiträge aufgelistet. Für die Halbsandwichkomplexe wurde die geschlossenschalige Fragmentierung gemäß der Gleichung



gewählt (entsprechend $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$). Eine homolytische Fragmentierung wird an dieser Stelle nicht mehr in Betracht gezogen, da nach den Untersuchungen an kleinen Silan-Komplexen

(Kapitel 3.2) von einer deutlichen Bevorzugung des heterolytischen Falls in der EDA ausgegangen werden kann. Für die inversen Sandwichkomplexe wird eine Fragmentierung nach Gleichung 54 gewählt. Diese wurde bereits von Vedha *et al.* untersucht.^[219]



Die dabei erhaltenen Energiewerte in Tabelle 7 beziehen sich also auf Bindungen zu beiden Chloridionen. Die Halbsandwichkomplexe *cyc*-Si₅Cl₁₁⁻ (**11**) und *cyc*-Si₆Cl₁₃⁻ (**26b**)²⁶

Tabelle 7: EDA-Ergebnisse von *cyc*-Si_nCl_{2n+1}⁻ und *cyc*-Si_nCl_{2n+2}²⁻ (*n* = 5, 6). Die Fragmentierungen sind nach Gleichungen 53 und 54 berechnet (RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Werte in kcal mol⁻¹).

	[Si ₅ Cl ₁₀ + Cl ⁻]	[Si ₅ Cl ₁₀ + Cl ₂ ²⁻]
ΔE_{Int}	-70.4	-138.8
ΔE_{Disp}	-5.1	-10.2
ΔE_{Pauli}	136.2	242.9
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-116.0 (57.6%)	-196.9 (53.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-85.4 (42.4%)	-174.6 (47.0%)
	[Si ₆ Cl ₁₂ + Cl ⁻]	[Si ₆ Cl ₁₂ + Cl ₂ ²⁻]
ΔE_{Int}	-72.2	-164.7
ΔE_{Disp}	-6.2	-12.7
ΔE_{Pauli}	134.3	203.4
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-118.0 (58.9%)	-188.5 (53.0%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-82.3 (41.1%)	-166.9 (47.0%)

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

weisen jeweils ähnliche Einzelenergiebeiträge in der EDA auf. Im Gegensatz zur Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ ist die Interaktionsenergie ΔE_{Int} zwischen den Fragmenten beim größeren *cyc*-Si₆Cl₁₃⁻ mit -72.2 kcal mol⁻¹ gegenüber -70.4 kcal mol⁻¹ betragsmäßig etwas größer. Der Trendwechsel zwischen ΔE_{Int} und $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ wird durch die höhere Deformationsenergie des Sechsrings (20.4 kcal mol⁻¹) gegenüber die des Fünfrings (13.7 kcal mol⁻¹) hervorgerufen, welche zusammen mit ΔE_{Int} die Adduktbildungsenergie ergibt. Wie schon bei den kleineren Silanen ist die Dispersionskorrekturenergie ΔE_{Disp} mit -5.1 kcal mol⁻¹ und -6.2 kcal mol⁻¹ für die Beschreibung der Bindung vernachlässigbar. Die Interaktionsenergie wird hauptsächlich durch ΔE_{Elstat} (-116.0 kcal mol⁻¹ und -118.0 kcal mol⁻¹) sowie ΔE_{Orb} (-85.4 kcal mol⁻¹ und -82.3 kcal mol⁻¹) dominiert. Die Bindungen zwischen Chloridion und Perchlorcyclosilanen besitzen also einen ähnlichen Charakter wie jene

²⁶ Werte für **26a** sind im Anhang enthalten.

in $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ mit leicht dominierendem elektrostatischen Anteil (57.2 % beziehungsweise 58.9 %). Der Orbitalwechselwirkungsanteil geht hauptsächlich auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen besetzten s - und p -Orbitalen des Chloridions und unbesetzten antibindenden Si–Cl-Orbitalen des Silangerüsts zurück. Die Bindungen in den inversen Sandwichkomplexen ähneln stark denen der Halbsandwichkomplexe. Auch hier dominieren die elektrostatischen Wechselwirkungen, wenn auch in beiden Fällen mit nur noch 53.0 %.

Zusammengefasst zeigt sich also in der EDA, dass in Sandwichkomplexen die Wechselwirkung zwischen Perchlorsilan und Chloridion durch elektrostatische Beiträge leicht dominiert wird, analog zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen hyperkoordinierten Systemen. Gleichwohl bilden Orbitalbeiträge, hauptsächlich der Ladungstransfer vom Chloridion zum Silan, eine nicht unwesentliche Komponente.

NPA: Die aus der natürlichen Populationsanalyse erhaltenen natürlichen Partialladungen von $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12}$, $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{13}^-$ (**26a**)²⁷ und $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**) sind in Tabelle 8 aufgelistet (Fünfringsysteme im Anhang). Wie auch bei den kleineren hyperkoordinierten Siliciumver-

Tabelle 8: Natürliche Partialladungen q (NPA) in $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12}$, $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{13}^-$ (**26a**, C_{3v} -symmetrisch, Werte sind gemittelt) und $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$. Werte auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau in e .

Cluster	Atom	q (NPA)
$\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12}$	Si	0.589
	Cl _{ax}	-0.297
	Cl _{eq}	-0.292
$\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{13}^-$	Si	0.590
	Cl _{anti}	-0.354
	Cl _{syn}	-0.324
	Cl _{ap} ⁻	-0.472
$\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$	Si	0.590
	Cl	-0.385
	Cl _{ap} ⁻	-0.463

bindungen wird hier im Halbsandwichkomplex mehr als die Hälfte ($-0.528 e$) der apikalen Chloridladung auf das Silan übertragen. Entsprechend der besseren Wechselwirkung mit

²⁷ Das Konformer **26a** wird an dieser Stelle untersucht, da es ein einfacheres Strukturmotiv aufweist. Der Einfluss des apikalen Chloridions lässt sich in diesem Fall leichter untersuchen.

den *trans*-ständigen Si–Cl-Antibindungen mit den Donororbitalen des Chloridions wird diese Ladung hauptsächlich bei den dortigen elektronegativen Chlorsubstituenten Cl_{anti} angehäuft ($\Delta q(\text{NPA}) = -0.057 e$ bei ehemals axialen bzw. $-0.062 e$ bei ehemals äquatorialen). Ähnlich zu den großen hyperkoordinierten Silanverbindungen verändert sich hier auch die Partialladung der Siliciumatome mit $0.590 e$ nur wenig. Die Ladungen der Siliciumatome ändern sich auch im inversen Sandwichkomplex *cyc*-Si₆Cl₁₄²⁻ nicht. Die von den beiden Chloridionen in Summe übertragenen $-1.074 e$ verteilen sich hier ebenfalls nur über die Chlorsubstituenten. Die Gegebenheiten sind in den Fünfringsystemen analog.

QTAIM-Analyse: Die bisherigen Analysen konnten noch keine Auskunft über die Elektronendichtestruktur zwischen den Chloridionen und dem Silan in den Sandwichkomplexen liefern. Insbesondere die Bindungspfade in **26b** sind bisher unklar. Wegen der ansonsten analogen Bindungsverhältnissen werden die fünfgliedrigen Sandwichkomplexe hier nicht weiter diskutiert (diese sind im Anhang zu finden). In Abbildung 23 sind jeweils oben die molekularen Graphen von *cyc*-Si₆Cl₁₃⁻ (**26a** und **26b**) und *cyc*-Si₆Cl₁₄²⁻ (**1a**) dargestellt. Das Chloridion liegt hierbei immer mittig oben. **26a** (Abbildung 23(a)) weist ein Chloridion auf, das über sechs Bindungspfade mit den sechs Siliciumatomen verbunden ist. Im Isomer **26b** (Abbildung 23(b)) gehen vom Chloridion hingegen nicht wie erwartet fünf Bindungspfade zu den nahezu in einer Ebenen liegenden Siliciumatomen aus, sondern nur drei. Zusätzlich zu diesen Bindungspfaden gibt es noch einen, der den innen stehenden Chlorsubstituenten am abgewinkelten Siliciumatom mit dem gegenüberliegenden Siliciumatom verbindet. Somit zeigt sich hier, dass diese überdehnte Halbsesselstruktur in der Tat zu einer zusätzlichen Koordination führt. Weiterhin ist in Abbildung 23(c) der molekulare Graph von *cyc*-Si₆Cl₁₄²⁻ abgebildet. Wie schon in der Literatur beschrieben,^[219,220] ist jedes Siliciumatom über je einen Bindungspfad mit beiden apikalen Chloridionen verbunden, was zwei μ^6 -Liganden analog zum symmetrischen Halbsandwichkomplex **26a** entspricht.

In Abbildung 23 sind unten die Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ der jeweiligen Verbindungen dargestellt. Als Schnittebene ist in allen Fällen die Spiegelebene (σ_v) mit Schnitt durch zwei (SiCl₂)-Einheiten gewählt. Die gezeigten Verbindungen verhalten sich alle gleich: Die koordinierenden Chloridionen sind wie auch in Si₁₀Cl₁₇⁻ nahezu sphärisch symmetrisch; die Si-Cl-Bindungen zeigen die typische Elektronendichteverteilung mit einem σ -Loch an den Chloratomen. In **26b** (Abbildung

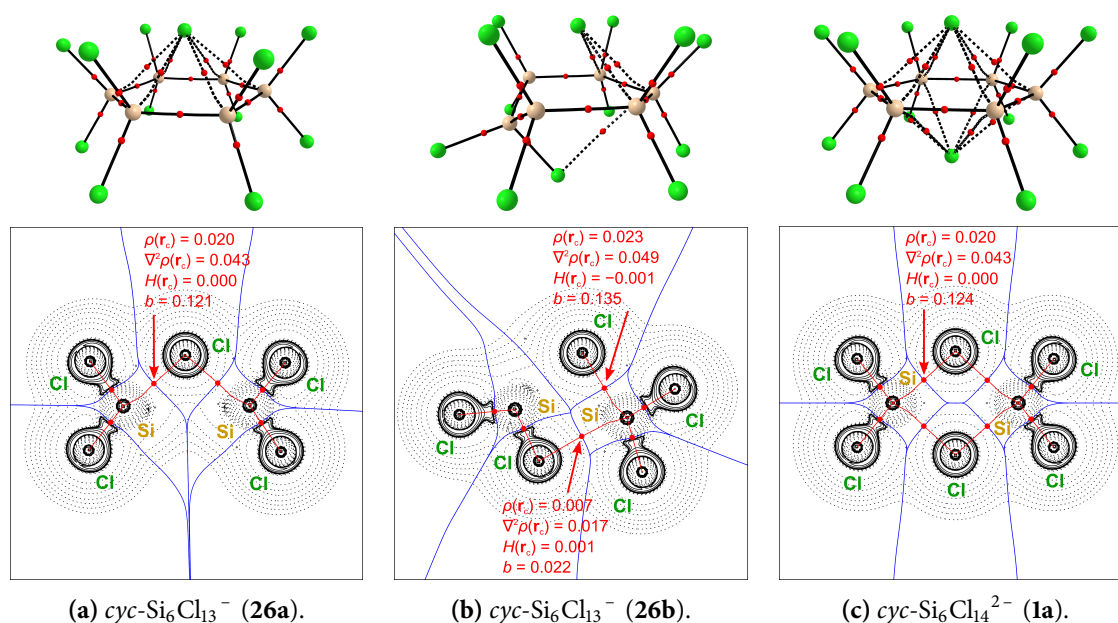


Abbildung 23: Molekulare Graphen (oben) und Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ (unten) mit Bindungspfaden (rot) und Nullflussoberflächen (blau) der beiden $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{13}^-$ -Konformere und von $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$. Molekulare Graphen mit Bindungspfaden (schwarze Linien, gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 \text{ e } a_0^{-3}$ entsprechend der Standardeinstellung des Programms AIMAll) und bindungskritischen Punkten (rote Sphären) zwischen den Atomen (Si: beige, Cl: grün). Durchgezogene Konturlinien geben Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$ an, gestrichelte schwarze Linien Bereiche mit $\nabla^2\rho > 0$. Die gewählte Ebene durchschneidet jeweils zwei gegenüberliegende Cl_2Si -Einheiten, und die apikalen Chloridionen. Rot: Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$ (in $e a_0^{-3}$), Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ($e a_0^{-5}$) und Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ ($E_h a_0^{-3}$) am bindungskritischen Punkt (BCP, \mathbf{r}_c) sowie Wiberg-Bindungsordnungen b für die den BCP entsprechenden Atompaaren (bei **26a** gemittelt). Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

23(b)) ist der zusätzliche Bindungspfad zwischen dem abgewinkelten Chlorsubstituenten und dem gegenüberliegenden Siliciumatom zu erkennen. Mit dem Siliciumatom ist er über die Seite verbunden, auf der besonders viel Elektronendichte konzentriert wird (durchgezogene Linien), was hinsichtlich einer überwiegend elektrostatischen Wechselwirkung besonders günstig ist.

Alle bindungskritischen Punkten \mathbf{r}_c zwischen Chloridionen und Siliciumatomen haben sehr ähnliche Werte: Elektronendichten $\rho(\mathbf{r}_c)$ von $0.020\text{--}0.023 \text{ e } a_0^{-3}$, Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ von $0.042\text{--}0.049 \text{ e } a_0^{-5}$ und Energiedichten $H(\mathbf{r}_c)$ von $-0.001\text{--}0.000 \text{ E}_h a_0^{-3}$, wobei nur marginale Unterschiede zwischen den Halbsandwichkomplexen und dem inversen Sandwichkomplex auftreten. Dies entspricht einer geschlossenschaligen, ionischen Bindungssituation. Der bindungskritische Punkt in **26b** zwischen formal neutralem Chlorsubstituenten und dem gegenüberliegenden Siliciumatom weist mit $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.007 \text{ e } a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0.017 \text{ e } a_0^{-5}$ sowie $H(\mathbf{r}_c) = -0.001 \text{ E}_h a_0^{-3}$

deutlich geringere Beträge auf, insgesamt ist diese Bindungssituation ebenfalls als eine stabilisierende geschlossenschalige Wechselwirkung zu kategorisieren. Zusammen mit der deutlich geringeren Deformationsenergie des Silangerüsts gegenüber dem Konformer **26a** kompensiert diese die in Summe schwächere Koordination des Chloridions.

3.3.3 Koordination alternativer Donorliganden

Wie bereits von Boudjouk und Mitarbeitern gezeigt wurde,^[209,210,441] können auch Nitrile wie MeCN als apikale Liganden in inversen Sandwichkomplexen fungieren. Diese besitzen ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom und binden damit analog zu Halogeniden an den Lewis-aciden Seiten des planarisierten Silanrings. Neben Nitrilen besitzen auch Amine das nötige Elektronenpaar zur Bindung. Diese sind von besonderem Interesse in der Siliciumchemie, da sie sehr häufig zur Katalyse von Disproportionierungsreaktionen von Silanen zur Anwendung kommen.^[36,42–44,105,401,442–449] In diesem Kapitel werden nun diese beiden Lewis-Basen hinsichtlich ihrer Bindung zum Silangerüst untersucht. Als Silan wird hierzu *cyc*-Si₆Cl₁₂ verwendet und als Liganden Acetonitril (NCMe) sowie Trimethylamin (NMe₃), deren Wechselwirkung zu ungeladenen Sandwichkomplexen führt.

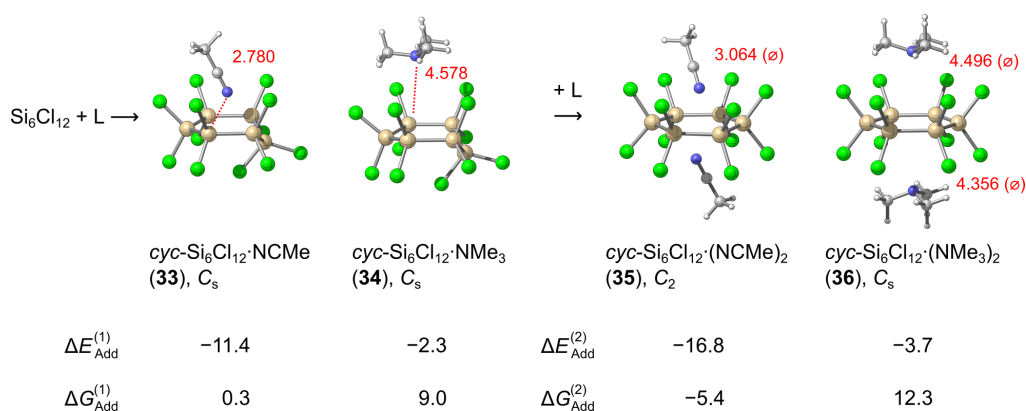


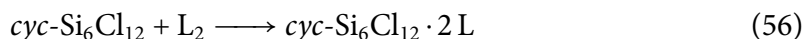
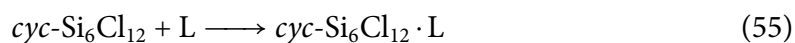
Abbildung 24: Schaubild zur schrittweisen Addition von Liganden (L) an *cyc*-Si₆Cl₁₂. Mono- und Diadduktstrukturen von **33**, **34**, **35** und **36** des *cyc*-Si₆Cl₁₂ mit NCMe sowie NMe₃ als apikalen Liganden (L) gezeigt. Strukturell ähneln diese Verbindungen den Chloridionenkomplexen stark. Auch hier ist die überdehnte Halbsesselkonformation der Halbsandwichkomplexe energetisch bevorzugt. Bei den

In Abbildung 24 sind die Halbsandwich- und inversen Sandwichkomplexe **33**, **34**, **35** und **36** des *cyc*-Si₆Cl₁₂ mit NCMe sowie NMe₃ als apikalen Liganden (L) gezeigt. Strukturell ähneln diese Verbindungen den Chloridionenkomplexen stark. Auch hier ist die überdehnte Halbsesselkonformation der Halbsandwichkomplexe energetisch bevorzugt. Bei den

Abständen der Liganden zu den Silanen gibt es deutliche Unterschiede untereinander: Der kürzeste Abstand im Halbsandwichkomplex $cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{12} \cdot \text{NCMe}$ ist mit 2.780 Å deutlich kürzer als der Abstand in $cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{12} \cdot \text{NMe}_3$ (4.578 Å), was auf eine wesentlich schwächere Bindung im zweiten Fall hindeutet. In den inversen Sandwichkomplex ist ähnliches zu beobachten.

Neben den Geometrien sind in der Abbildung auch die Adduktbildungsenergien $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ und $\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$ beziehungsweise freien Adduktbildungsenthalpien $\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$ und $\Delta G_{\text{Add}}^{(2)}$ der Komplexe aufgelistet. In Einklang mit den deutlich kürzeren Bindungen ist die Bildung des Halbsandwichkomplexes **33** mit $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)} = -11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{Add}}^{(1)} = 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber **34** mit $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)} = -2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{Add}}^{(1)} = 9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) bevorzugt. Acetonitril bildet also entsprechend der höheren Donorfähigkeit eine stärkere Bindung zum Silan aus als Trimethylamin. In beiden Fällen ist die Wechselwirkung also attraktiv, thermodynamisch ist die Bildung allerdings aufgrund entropischer Faktoren nicht begünstigt. Anders sieht es bei den inversen Sandwichkomplexen **35** und **36** aus: Die Addition eines zweiten Liganden ist im Fall von Acetonitril exergon ($\Delta G_{\text{Add}}^{(2)} = -5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ausgehend vom neutralen Perchlorcyclosilan und den zwei Liganden ist also nur die Bildung von $cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2 \text{ NCMe}$ exergon. Im Gegensatz zu Acetonitril ist Trimethylamin nicht in der Lage eine stabile Tetrelbindung auszubilden.

EDA: Zur weiteren Untersuchung der voneinander deutlich unterschiedlichen Bindungen wird nachfolgend die EDA herangezogen. Dazu sind in Tabelle 9 die Werte für die Energiedekompositionen entsprechend den Reaktionsgleichungen 55 und 56 aufgeführt.



Wie auch ΔE_{Add} ist hier ebenfalls die Interaktionsenergie ΔE_{Int} bei den Halbsandwichkomplexen zwischen Silan und Acetonitril mit $-18.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich attraktiver gegenüber $-8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Fall von Trimethylamin. So wie in den anionischen Komplexen sind auch in diesen die elektrostatischen Beiträge gegenüber den Orbitalbeiträgen bevorzugt. Allerdings sind die Energiebeiträge deutlich kleiner, was unter anderem am deutlich geringeren Ladungsunterschied zwischen den Fragmenten liegt. Damit sind hier dispersive Wechselwirkungen deutlich wichtiger: In $cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{12} \cdot \text{NCMe}$ macht der Energiebeitrag der

Tabelle 9: EDA-Ergebnisse der Sandwichkomplexe von *cyc*-Si₆Cl₁₂ mit NCMe und NMe₃ nach den Gleichungen 55 und 56. Die Energien in kcal mol⁻¹ sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	[Si ₆ Cl ₁₂ + NCMe]	[Si ₆ Cl ₁₂ + (NCMe) ₂]
ΔE_{Int}	-18.0	-43.8
ΔE_{Disp}	-11.9	-23.3
ΔE_{Pauli}	44.0	71.0
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-30.2 (60.3%)	-52.3 (57.2%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-19.9 (39.7%)	-39.2 (42.8%)
	[Si ₆ Cl ₁₂ + NMe ₃]	[Si ₆ Cl ₁₂ + (NMe ₃) ₂]
ΔE_{Int}	-8.2	-24.8
ΔE_{Disp}	-10.9	-27.9
ΔE_{Pauli}	11.6	32.0
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-5.2 (58.9%)	-17.8 (61.7%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-3.6 (41.1%)	-11.1 (38.3%)

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

Dispersionskorrektur mit -11.9 kcal mol⁻¹ mehr als die Hälfte der Interaktionsenergie aus, in *cyc*-Si₆Cl₁₂·NMe₃ ist diese mit -10.9 kcal mol⁻¹ sogar der wichtigste attraktive Term und betragsmäßig größer als die Gesamtinteraktionsenergie. Ohne dispersive Effekte wäre also NMe₃ nicht an *cyc*-Si₆Cl₁₂ gebunden, da die Pauli-Repulsion die anderen beiden attraktiven Beiträge überkompensiert. In den inversen Sandwichkomplexen verhalten sich die einzelnen Beiträge analog.

Es zeigt sich also, dass zumindest Nitrile in Gasphase stabile inverse Sandwichkomplexe mit Perchlorsilanen bilden können. Allen Tetrelbindungen in diesen Komplexen ist gemein, dass sie von ionischen Wechselwirkungen dominiert werden. Trotzdem kommt es in nicht unerheblichen Maß zu Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen besetzten Ligandorbitalen und unbesetzten Silanorbitalen, was unter anderem zu einer partiellen bis vollständigen Planarisierung des Silans führt.

3.3.4 Fazit

In diesem Unterkapitel wurden cyclische Perchlorsilane und deren Mono- und Diaddukte mit Chloridionen und stickstoffbasierten organischen Liganden untersucht. Das Hauptaugenmerk lag bei den Addukten hauptsächlich auf den Halbsandwichkomplexen und inversen Sandwichkomplexen. Von den hier untersuchten cyclischen Perchlorsilanen bildet sich aus Si_2Cl_6 bevorzugt Dodekachlorcyclohexasilan. In der untersuchten Reihe der Halbsandwichkomplexe mit Chloridionen nimmt die Bindungsstärke mit der Systemgröße zu, eine Komplexierung mit einem weiteren Chloridion hin zu den inversen Sandwichkomplexen ist thermodynamisch nicht bevorzugt. Aufgrund der geringeren Coulomb-Repulsion bildet Acetonitril stabilere inverse Sandwichkomplexe als Chloridionen. Amine eignen sich nicht als Liganden für Sandwichkomplexe. In allen Fällen kommt es zu einer Planarisierung des Silans durch Koordination. Im Gegensatz zu den vorher untersuchten Tetrelbindungskomplexen verfügen die Halbsandwichkomplexe über eine erheblich größere Flexibilität, wodurch eine zusätzliche intramolekulare Koordination durch Ausbildung einer Halbsesselkonformation ausgebildet werden kann. Die Bindungen zwischen den Liganden und den Silanen gleichen den vorher untersuchten in den Dekasilahexahydrotriquinacenkomplexen und lassen sich dementsprechend als Tetrelbindungen charakterisieren. Hierbei konnte ein komplexes Wechselwirkungsmuster zwischen Donorliganden und Silan beobachtet werden, bei dem sich individuelle Beiträge identifizieren lassen: Der größte Anteil wird durch elektrostatische Wechselwirkungen ausgemacht. Die Dominanz gegenüber den Orbitalbeiträgen besteht unabhängig von den Liganden. Die Orbitalbeiträge setzen sich hauptsächlich aus den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Liganden und dem Silan zusammen ($n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{Cl})$).^[219] Dabei wird Ladung eines Liganden zu den dazu transständigen Substituenten am Ring verschoben.

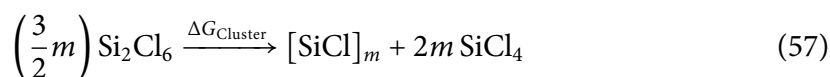
3.4 Silancluster mit endohedralem Gast

Im Zuge der Arbeiten von Tillmann im Arbeitskreis Wagner zur chloridinduzierten Disproportionierung von Hexachlordisilan gelang die Synthese des ersten molekularen [20]Silafullerankomplexes $[\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}]^-$ (**4a**, R = Et, *n*Bu).^[40] Dieser Komplex besteht aus einem Si_{20} -Dodekaederkäfig, einem eingelagerten Chloridion, sowie exohedralen Substituenten (acht Chlor- und zwölf Trichlorsilylgruppen). Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden

begleitend zu diesen Experimenten Untersuchungen zu verschiedenen Clusterstrukturen, Substitutionsmuster und zur Wechselwirkung zwischen den Silanen und einem darin eingelagerten Gast durchgeführt. Die Methoden orientieren sich dabei an den bisher verwendeten. Zudem wurden diverse Eigenschaften der leeren wie auch gefüllten dodekaedrischen Cluster berechnet – die Berechnung von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen erfolgt erst im nachfolgenden Kapitel 3.5 (UV/Vis-Absorptionsspektren und Infrarot- und Raman-Spektren finden sich im Anhang).

3.4.1 Variation der Clustergröße

Die Bildung von Perchlorsilafulleranen mit unterschiedlicher Anzahl von Ecken m lässt sich formal nach Gleichung 57 beschreiben. Die thermodynamischen Bezugspunkte sind wie bisher Si_2Cl_6 und SiCl_4 .



In diesem Abschnitt werden allgemein nur konvexe Polyhedrane berücksichtigt, wobei sich diese an den von Earley^[246] für Gruppe 14-Polyhedrane ($m = 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 24$) berechneten Strukturen sowie an der aus Clathraten^[297] bekannten Struktur mit 28 Ecken orientieren. Ihnen gemeinsam ist, dass die Siliciumatome tetravalent sind und stets eine Si–Cl-Bindungen nach außen hin haben (die Si–Si-Bindungsanzahl ist folglich $\frac{3}{2}m$). Die meisten der Polyhedrane basieren hinsichtlich ihres Siliciumatomgerüsts auf platonischen und archimedischen Körpern sowie Prismanen:

- Tetraeder (4 Ecken),
- trigonales Prisma (6),
- Kubus (8),
- pentagonales Prisma (10),
- hexagonales Prisma (12),
- Dodekaeder (20) und
- Oktaederstumpf (24).

Die restlichen Struktur motive werden aus unterschiedlich vielen Vierecken, Fünfecken und Sechsecken gebildet:

- 4 Vierecke, je zwei benachbart, und 4 Fünfecke (12),
- 2 gegenüberliegende Vierecke und 8 Fünfecke (16),
- 2 gegenüberliegende Sechsecke und 12 Fünfecke (24) sowie
- 12 Fünfecke und 4 Sechsecke, die von je 6 Fünfecken umgeben sind (28).

In seiner Arbeit untersuchte Earley^[246] die Käfigspannung in Gruppe 14-Polyhedranen M_mH_m : Diese sinkt stetig von Kohlenwasserstoffen bis zu den Plumbanen und in allen Fällen besitzt die Dodekahedranstruktur die geringste Käfigspannung.

Die optimierten Minimumsstrukturen **37**, **38**, **39**, **40**, **41a**, **41b**, **42**, **43a**, **44a**, **44b** und **45** sind in Abbildung 25 dargestellt. Bis auf Si_4Cl_4 (**37**) resultieren die Strukturoptimierungen in den erwarteten konvexen Polyhedranstrukturen.²⁸ Das perchlorierte Silacuban **39** zeigt eine leicht verzerrte Struktur mit D_3 -satt O_h -Symmetrie. Si_4Cl_4 entspricht in der Tetraederstruktur (Punktgruppe T_d) einem Sattelpunkt zweiter Ordnung. Durch Reoptimierung entlang einer der Übergangsmode wird eine Minimumsstruktur erhalten, die schon von Nagase und Takao für Si_4H_4 beschrieben wurde.^[450] Da der Charakter des stationären Punktes methodenabhängig ist^[450,451] und die Hartree-Fock-Methode die Tetraederminimumsstruktur als Minimum beschreibt, ist diese von Earley entsprechend als eine solche aufgeführt. Wie von Nagase und Takao bereits vermutet, lässt sich die Tetraederstruktur des Siliciumgrundgerüsts durch geeignete Substituenten stabilisieren: Mittlerweile konnten mehrere [4]Silatetraedrane mit Supersilylsubstituenten ($-Si(tBu)_3$)²⁹ synthetisiert werden.^[35,266] Auch *in silico* lässt sich der stabilisierende Substituenteneinfluss bestätigen: Für $Si_4(SiMe_3)_4$ (als Modellsystem für die experimentell isolierte Verbindung $Si_4(Si(tBu)_3)_4$) existiert eine Tetraederminimumsstruktur, wohingegen diese für Si_4H_4 , Si_4Cl_4 und $Si_4(SiCl_3)_4$ nicht existiert.

In Tabelle 10 sind die Clusterbildungsenergien entsprechend der isodesmischen Reaktionsgleichung 57 zusammengestellt, der Vergleich mit homodesmotischen Werten findet sich im Anhang. Die Stabilitäten der perchlorierten Silancluster folgen den von Earley^[246] für perhydrierte Cluster beschriebenen Trends. Wie erwartet ist $Si_{20}Cl_{20}$ (**43a**) am wenigsten gespannt ($\Delta E_{\text{Cluster}} = 63.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), da alle Bindungswinkel ($\angle(\text{Si-Si-Si}) = 108.0^\circ$, $\angle(\text{Cl-Si-Si}) = 110.9^\circ$) dem Tetraederwinkel für sp^3 -hybridisierte Siliciumatome am nächsten

²⁸ Wegen Limitierungen bei der Optimierung in Gaussian ist **44a** hier nur in C_{2v} -Symmetrie berechnet.

²⁹ Die Nomenklatur folgt der Benennung nach Wiberg,^[452,453] In der Literatur wird auch die Tris(trimethylsilyl)silylgruppe (TTMSS, $-Si(SiMe_3)_3$)^[454,455] beziehungsweise im Allgemeinen Tris(trialkylsilyl)silylgruppen^[456] als Supersilylgruppen bezeichnet.

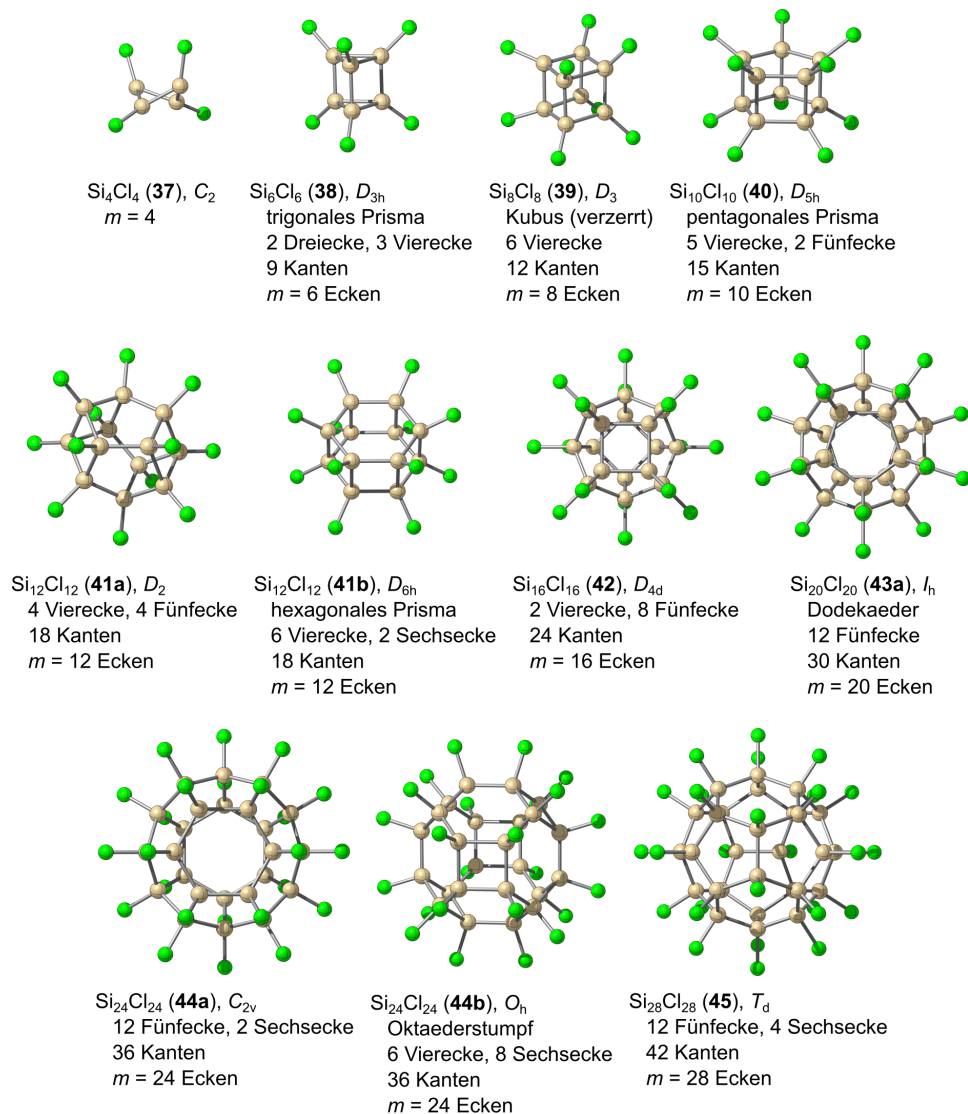


Abbildung 25: Strukturen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau von Perchlorsilanclustern [SiCl]_{*m*} mit *m* Siliciumatomen (mit Angabe ihrer Punktgruppe). Für die von den Siliciumatomen (und Si-Si-Bindungen) ab *m* = 6 gebildeten konvexen Polyeder sind zusätzlich die Charakteristika (Anzahl und Art der Flächen, Kanten- ($\frac{3}{2}m$) sowie Eckenanzahl (*m*)) angegeben.

Tabelle 10: $[\text{SiCl}]_m$ -Clusterbildungsenergie $\Delta E_{\text{Cluster}}$ und freie $[\text{SiCl}]_m$ -Clusterbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Cluster}}$ nach Gleichung 57, Punktgruppe PG vor und nach der Einlagerung eines Chloridions, Deformationsenergie des Clusters ΔE_{Deform} bei der Einlagerung, Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} beziehungsweise freie Einlagerungsenthalpie ΔG_{Einl} sowie die totale freie Reaktionsenthalpie beider Schritte $\Delta G_{\text{Total}} = \Delta G_{\text{Cluster}} + \Delta G_{\text{Einl}}$. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

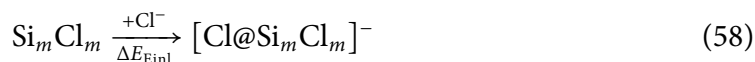
m	Isom.	PG	$\Delta E_{\text{Cluster}}$	$\Delta G_{\text{Cluster}}$	ΔE_{Deform}	ΔE_{Einl}	ΔG_{Einl}	ΔG_{Total}
4 ^[a]		C_2	107.7	78.0	–	–	–	–
6		D_{3h}	108.6	72.3	–	–	–	–
8		D_3	101.1	60.8	–	–	–	–
10		$D_{5h} \xrightarrow{\text{Einl.}} D_{5h}$	89.7	42.0	30.0	0.9	11.9	53.8
12	a	$D_2 \rightarrow D_{2d}$	84.4	32.3	20.4	–45.2	–34.5	–2.2
12	b	$D_{6h} \rightarrow D_{6h}$	109.8	55.7	13.7	–66.5	–54.3	1.3
16		$D_{4d} \rightarrow D_{4d}$	71.6	9.1	9.1	–104.9	–93.5	–84.4
20	a	$I_h \rightarrow I_h$	63.9	–7.8	4.2	–138.2	–127.6	–135.4
24	a	$C_{2v} \rightarrow C_{2v}$	76.6	–3.5	5.0	–137.8	–128.7	–132.3
24	b	$O_h \rightarrow O_h$	132.5	48.1	3.9	–135.4	–124.8	–76.7
28		$T_d \rightarrow C_1$	94.9	8.6	4.8	–134.0	–128.0	–119.4

[a] Keine Tetraederstruktur, sondern disphenoidal.

sind. Mit zunehmender Clustergröße nehmen die Reaktionsenergien stetig zu, ebenso mit abnehmender Größe. Da bei der Reaktion zusätzliche $\frac{1}{2}m + 1$ Teilchen gebildet werden, ist diese mit zunehmender Größe zunehmend entropisch begünstigt. Trotzdem bleiben die generellen Trends auch bei den freien Clusterbildungsenthalpien erhalten – mit Bevorzugung größerer Cluster. Die Bildung von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (**43a**) ist mit $-7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ am günstigsten, dicht gefolgt von $\text{Si}_{24}\text{Cl}_{24}$ (**44a**) mit $-3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Bis auf diese beiden sind alle anderen Clusterbildungen aus Si_2Cl_6 bei Raumtemperatur endergon.

Ausgehend von den konvexen Clustern mit mehr als acht Ecken werden nun durch endohedrale Einlagerung eines Chloridions die Komplexe **46**, **47a**, **47b**, **48**, **49a**, **50a**, **50b** und **51** gebildet, die analog wie das experimentell gefundene $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ (**4a**) aufgebaut sind. Wegen des für die Einlagerung eines Chloridions zu geringen Innenvolumens gibt es keine entsprechenden endohedralen Komplexe von Si_6Cl_6 und Si_8Cl_8 . Ab $m = 10$ ist eine Einlagerung ohne Weiteres möglich. Diese belässt grundsätzlich das Silangerüst in seiner ursprünglichen Form und ein Wechsel der Punktgruppe tritt nur in zwei Fällen auf: $\text{Si}_{12}\text{Cl}_{12}$ (**41a**, $D_2 \xrightarrow{\text{Einl.}} \text{47a}$, D_{2d}) und $\text{Si}_{28}\text{Cl}_{28}$ (**45**, $T_d \xrightarrow{\text{Einl.}} \text{51}$, C_1). Der große Symmetrieverlust von $\text{Si}_{28}\text{Cl}_{29}^-$ (**51**) gegenüber $\text{Si}_{28}\text{Cl}_{28}$ rührt daher, dass im Gegensatz zu den kleineren Clustern soviel Platz für das Chloridion im Innern vorhanden ist, so dass dieses sich nun nicht mehr

im Zentrum des Clusters befindet, sondern an einer Wandseite koordiniert ist (analog zu $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ an drei fünfgliedrigen Ringen). In Tabelle 10 sind die relevanten energetischen Größen für die Einlagerung



eines Chloridions in den Cluster aufgelistet. Die Deformationsenergie ΔE_{Deform} des neutralen Clustergerüsts ist wie zu erwarten bei den kleinen Systemen sehr groß (30.0 kcal mol⁻¹ beim pentagonalen Prisma **40**) und nimmt generell zu den größeren stark ab, wobei in der ausgewählten Reihe beim Oktaederstumpf **44b** (3.9 kcal mol⁻¹) ein Minimum durchlaufen wird. Die Verzerrung des Dodekahedrans **43a** ist mit 4.2 kcal mol⁻¹ allerdings kaum stärker ausgeprägt. Bei ausreichendem Innenvolumen werden Silancluster durch Einlagerung eines Chloridions im Gegensatz zu den kleinen Silanverbindungen und Halbsandwichkomplexen also kaum verzerrt, was eine starke Bindung zwischen den beiden Fragmenten begünstigt. Die Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} verhält sich ähnlich: Bei $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{11}^-$ gibt es mit 0.9 kcal mol⁻¹ ($\Delta G_{\text{Einl}} = 11.9$ kcal mol⁻¹) noch keine attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten. Mit zunehmender Clustergröße nimmt diese dann sehr stark zu – die Bindung in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ (**49a**) ist am stärksten mit –138.2 kcal mol⁻¹ ($\Delta G_{\text{Einl}} = 127.7$ kcal mol⁻¹). Zu noch größeren Clustern als $m = 20$ nimmt die Einlagerungsenergie dann wieder leicht zu. Die Bindungsstärke übertrifft ab $m = 16$ (–104.9 kcal mol⁻¹, $\Delta G_{\text{Einl}} = -93.5$ kcal mol⁻¹) die bisherig untersuchten bei weitem, was nicht nur auf die deutlich geringere Deformationsenergie zurückzuführen ist. Bei Betrachtung der Totalreaktion aus Clusteraufbau und Chloridioneinlagerung (ΔG_{Total}) wird trotz leichter entropischer Bevorzugung der Einlagerung in $\text{Si}_{24}\text{Cl}_{24}$ (**50a**) das endohedral funktionalisierte Dodekahedran $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ (**49a**) vorzugsweise gebildet (–135.4 kcal mol⁻¹).

Der experimentell gebildete Dodekaedergrundkörper ist also thermodynamisch nicht nur hinsichtlich seiner Spannung am günstigsten, auch die Bindung zu einem endohedralen Chloridion ist am stärksten. Bei der totalen Bildungsreaktion stellt die Einlagerung den Hauptbeitrag der negativen freien Enthalpie. Allerdings zeigen diese Ergebnisse auch, dass $\text{Si}_{24}\text{Cl}_{25}^-$ (**50a**) mit –132.3 kcal mol⁻¹ ebenfalls sehr exergon gebildet werden kann – der Cluster ist im Vergleich zu $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ nur unwesentlich mehr gespannt, die Bindung ist kaum schwächer und außerdem ist die Einlagerung entropisch bevorzugt. **50a** könnte also bei einer rein thermodynamisch kontrollierten Reaktion durchaus als Nebenprodukt auftreten.

3.4.2 Bindungsanalyse ($m = 20$)

Im vorangegangenen Kapitel hat sich gezeigt, dass die Bildung eines [20]Silafullerans sowohl ohne wie auch mit einem endohedralem Chloridion thermodynamisch bevorzugt ist. Zudem ist die Bindung zwischen Chloridion und Silan deutlich stärker als in den bisher untersuchten Komplexen. In diesem Kapitel soll nun die Wechselwirkung für diese Clustergröße anhand des Modellsystems $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ (**49a**) näher untersucht werden und mit den bisherigen verglichen werden.

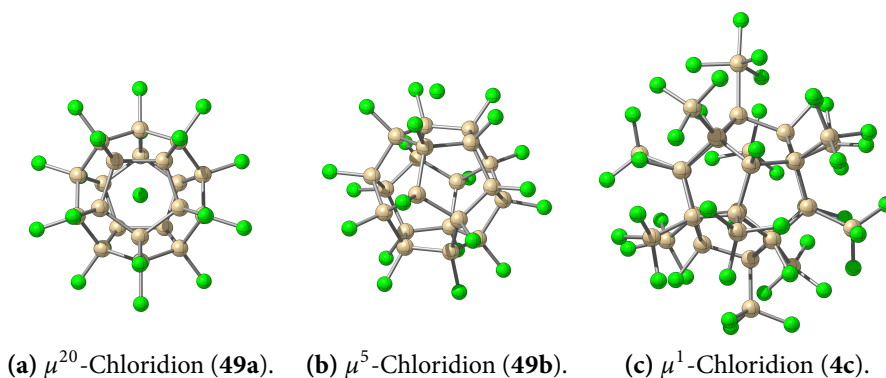


Abbildung 26: Strukturen der Regioisomere von Addukten der Silafullerane mit Chloridionen – Fall (c) mit einem pentakoordinierten Siliciumatom ist nur bei vorhandenen Silylgruppen möglich. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Abbildung 26 zeigt, dass mit Silafulleranen alle bisher untersuchten Bindungsmuster dargestellt werden können: Bei $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ kann das Chloridion endohedral eingelagert werden ($[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$, **49a**, μ^{20} -Koordination, Subabbildung (a)) oder auch exohedral angelagert werden ($[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}]^-$ (C_1), **49b**, μ^5 -Koordination direkt über der Mitte eines fünfgliedrigen Rings, Subabbildung (b)). Das exohedrale Isomer entspricht einem Halbsandwichkomplex analog der Cyclosilanstruktur $\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{11}^-$ (**11**), welcher auf der *anti*-Seite SiR-Gruppen trägt. Die Adduktbildungsenergie von **49b** ist mit $-58.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ähnlich hoch wie die von **11** und entspricht etwa der Hälfte der Einlagerungsenergie des endohedralen Isomers **49a**. Die hohe Bindungsenergie des μ^{20} -koordinierten Chloridions kann also nicht einfach nur mit der deutlich gestiegenen Systemgröße und damit einhergehenden besseren Ladungsverteilung begründet werden. Im Gegensatz zur Stammverbindung $\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{10}$ sind im Silafulleran **43a** die fünfgliedrigen Ringe bereits planar, was zu einer geringeren Deformationsenergie bei Adduktausbildung führt ($7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei **49a** gegenüber $12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei vorhandenen Silylgruppen ist noch ein drittes Isomer möglich mit einem ebenfalls exohedralen Chloridion, welches allerdings direkt am Siliciumatom der

Silylgruppe gebunden ist (Subabbildung (c) zeigt $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ (C_s), **4c**, als Beispiel).

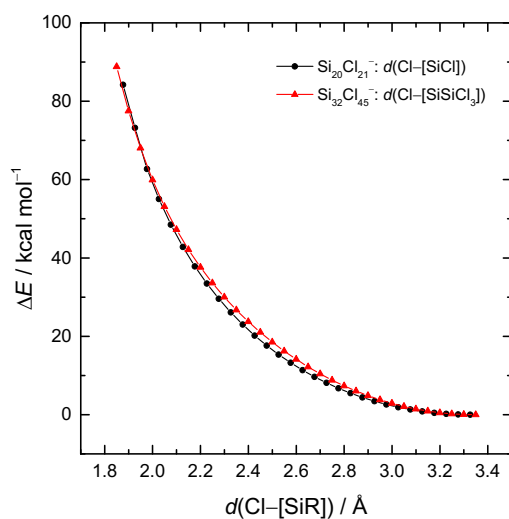


Abbildung 27: Relaxierte Scans der Abstände $d(\text{Cl}-[\text{SiR}])$ zwischen endohedralem Chloridion und einem Siliciumatom in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ (**49a**, R = Cl, schwarz) und $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ (**4a**, R = SiCl_3 , rot). Die mit SMD(DCM)/RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Energien sind relativ zur jeweiligen Gleichgewichtsstruktur angegeben.

Im Fall eines endohedralen Chloridions stellt sich die Frage, ob es analog zum Isomer **1c** des inversen Sandwichkomplexes $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**) bei ausreichend kurzem Bindungsabstand ebenfalls ein Isomer eines endohedral funktionalisierten Silafullerans mit einem hypervalenten Siliciumatom gibt. Der Scan³⁰ des Abstandes zwischen Chloridion und Siliciumatom in Abbildung 27 zeigt, dass es kein zweites Isomer mit kurzem Si-Cl-Abstand existiert, unabhängig von der *trans*-ständigen funktionellen Gruppe. Wie auch bei den Dekasilahexahydrotriquinacenkomplexen verhindert das starre Silangerüst eine nötige Planarisierung.

Die Si-Si- und Si-Cl-Bindungslängen in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (**43a**) fallen mit 2.381 Å und 2.079 Å in den Bereich von typischen Einfachbindungen (zum Vergleich jene in Si_2Cl_6 mit selber Methode: 2.346 Å und 2.063 Å). Der Abstand vom Clusterzentrum (Z) zu den Siliciumatomen ist somit 3.336 Å weit. Nach Einlagerung eines Chloridions schrumpft der Siliciumdodekaeder leicht: Der Si-Si-Abstand beträgt nun 2.374 Å beziehungsweise der Abstand zum Zentrum, an dessen Position sich nun das Chloridion befindet, 3.326 Å. Im Gegenzug hierzu expandieren die Si-Cl-Bindungen auf 2.094 Å. Dieses Verhalten ist also analog zu dem in den Sandwichkomplexen, wenn auch schwächer, was also auf eine

³⁰ Gemäß der Arbeitshypothese, dass unter Berücksichtigung von Solvenseffekten mehr Minima (inklusive aller Gasphasenstrukturen) gefunden werden, wurden die Scans an dieser Stelle mit SMD(DCM) durchgeführt.

ähnliche Wechselwirkung hindeutet. Das exohedrale Isomer $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}]^-$ (**49b**) besitzt als Halbsandwichkomplex mit 3.036 Å eine wesentlich kürzere mittlere Distanz zwischen Chloridion und dem Siliciumatomen. Diese um 0.29 Å kürzere Bindung würde stärkere Wechselwirkungen pro Atompaar erlauben.

Kohn-Sham-Molekülorbitale: In Abbildung 28 ist eine Auswahl von Orbitalrepräsentationen der Kohn-Sham-Orbitale von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (**43a**) dargestellt. Neben den Grenzorbitalen sind weitere Orbitale in a_g und t_{1u} -Symmetrie gezeigt, welche mit den besetzten 3s- und 3p-Orbitalen eines möglichen endohedralen Chloridions mischen können. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist fünffach entartet (h_u -Symmetrie) und entspricht größtenteils den delokalisierten Si-Si- σ -Bindungen mit Beiträgen aus den freien Elektronenpaaren der Chlorsubstituenten. Das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO), 1.1 eV darüber liegend mit a_g -Symmetrie, entspricht der günstigsten Linearkombination aus den σ^* (Si-Cl)-Antibindungen. Das energetisch nächsthöher liegende dreifach entartete LUMO+1 entspricht ebenfalls eine Linearkombination der Antibindungen, allerdings nun mit einer Knotenebene. Dieses Verhalten der leeren exohedralen σ^* -Orbitale kann auch im homologen Eikosafluordodekahedran $\text{C}_{20}\text{F}_{20}$ beobachtet werden, wofür von Irikura der Begriff „Sigmastellation“ eingeführt wurde.^[457] Die sternartige Anordnung der σ^* -Orbitale führt zu einem außergewöhnlich stabilen LUMO was diese Verbindungsklasse zu ausgezeichneten Elektronenfängern macht.^[458] Pichierri, Kumar und Kawazoe machten beim LUMO von $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ zwar eine ähnliche Beobachtung, ordneten dieses aber hauptsächlich dem inneren Käfig zu.^[248]

Die unbesetzten Molekülorbitale besitzen also eine ideale nach innen gerichtete Form als Akzeptororbitale für besetzte s- und p-Orbitale von endohedralen Gästen. Das Orbitalkorrelationsdiagramm für diese Wechselwirkung zwischen $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und dem endohedralen Gast Cl^- ist in Abbildung 29 dargestellt. Im Gegensatz zu den Sandwichkomplexen würde dies zudem ohne elektronisch induzierte Geometrieänderung geschehen. Insgesamt werden die Molekülorbitale im negativen Feld des Anions energetisch um mehrere eV angehoben. Anders als aus den Beobachtungen bei den Sandwichkomplexen und dem Vorhandensein prinzipiell geeigneter Akzeptororbitale zu schließen wäre, kommt es allerdings nicht zu ausgeprägten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren am Chloridion und den unbesetzten Orbitalen am Silancluster. Die generelle Charakteristik bleibt im Gegensatz zu den analogen in den Ringen erhalten. In

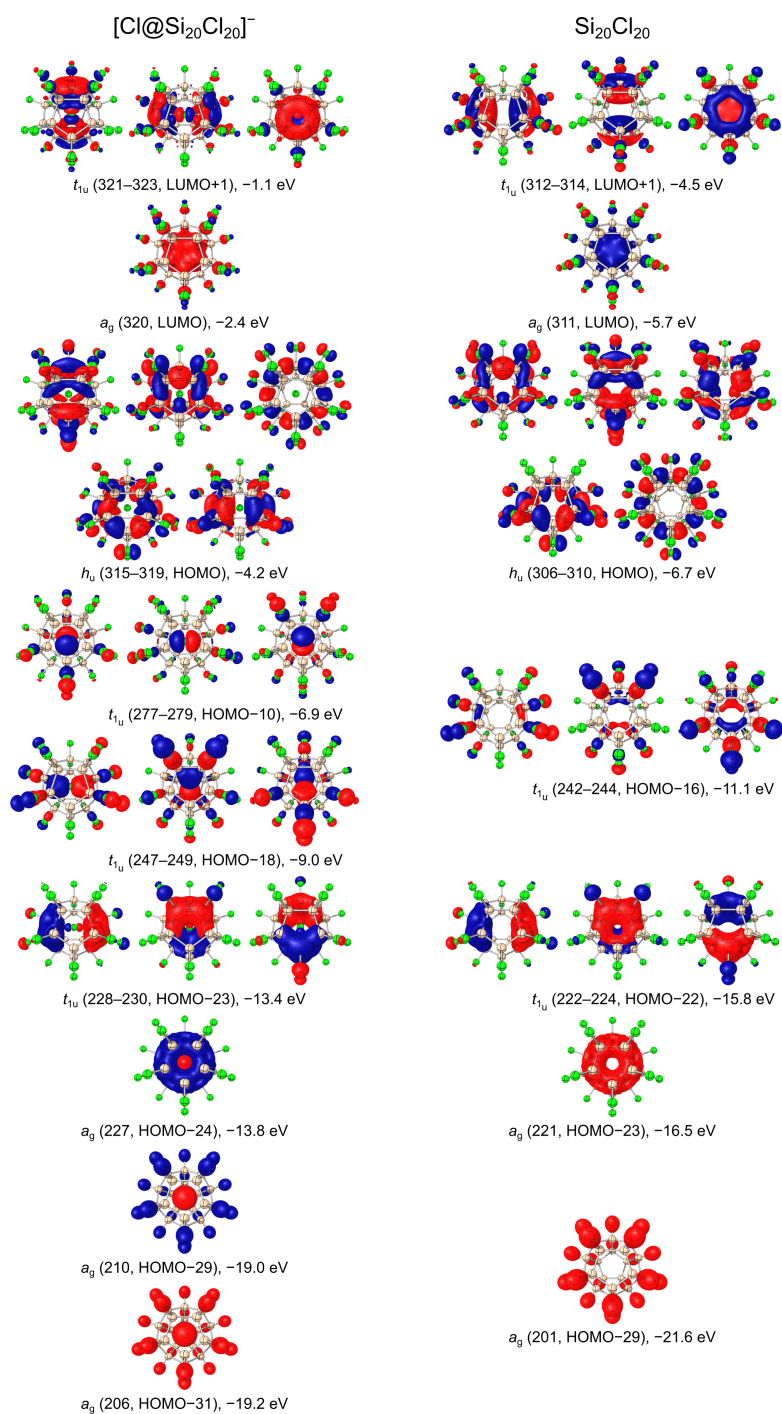


Abbildung 28: Orbitalrepräsentationen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) von $[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$ (**49a**) und $Si_{20}Cl_{20}$ (**43a**) unter Angabe ihrer Orbitalnummer/Lage, Symmetrie und Energie. Orbitalenergien sind in eV angegeben ($0.025 a_0^{-3/2}$ Isoflächen).

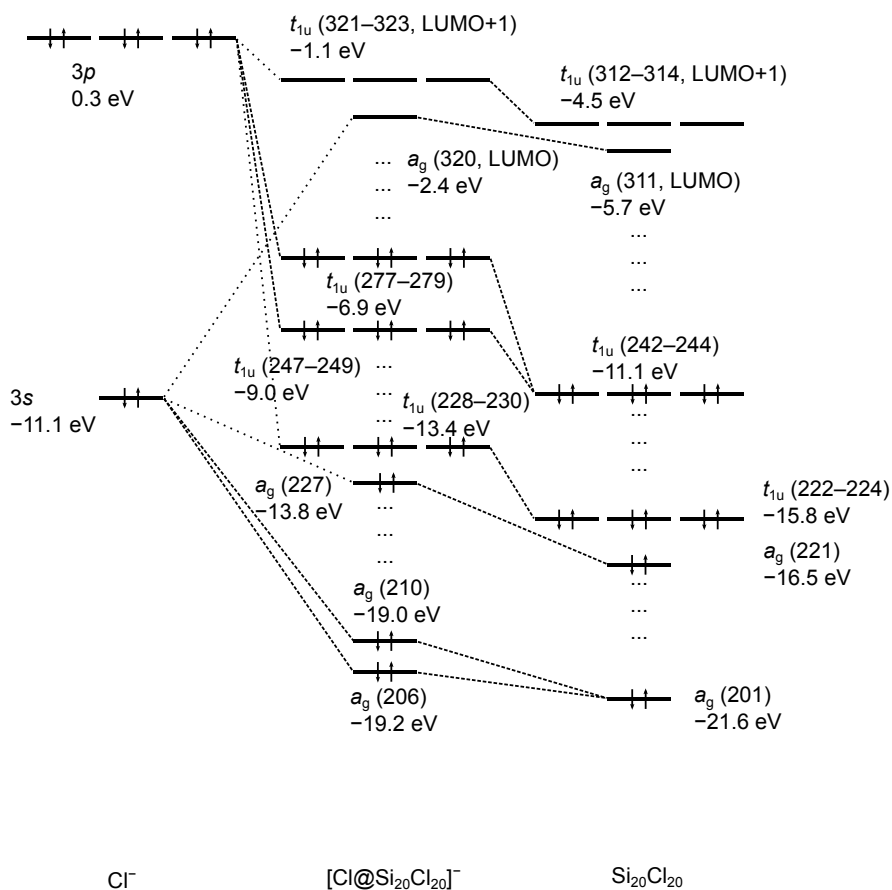


Abbildung 29: Orbitalkorrelationsdiagramm zwischen Si₂₀Cl₂₀ (**43a**) und einem endohedralen Chloridion (nur Valenzorbitale des Cl⁻ und dazu passende Orbitale in a_g- und t_{1u}-Symmetrie mit Angabe der Orbitalnummer in Klammern). Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Abbildung 28 ist zu erkennen, dass es nur zu kleineren Beimischungen aus den besetzten Chloridionorbitalen kommt: beim LUMO+1 in Form von den drei *p*-Orbitalen, im LUMO ist die Beimischung des *s*-Orbitals vorhanden – allerdings in der Abbildung verdeckt. Die von Pichierri, Kumar und Kawazoe berechnete Vertauschung der vormaligen LUMO und LUMO+1-Orbitale von Si₂₀H₂₀ (**52a**) bei Halogenideinlagerung^[288] findet nicht statt. Entsprechend der *h_u*-Symmetrie verbleibt das HOMO unverändert. Der Abstand zum LUMO darüber erhöht sich auf 1.9 eV. Die größten Wechselwirkungen zwischen den beiden Fragmenten ist zwischen den besetzten Orbitalen unterhalb des HOMOs zu finden. Neben kleineren Beimischungen der *p*-Elektronenpaare im dreifach entarteten HOMO–23 (Orbitalnummer 228–230), ist eine Aufspaltung des vormaligen HOMO–16 (242–244) in die Orbitale HOMO–18 (247–249) und HOMO–10 (277–279) zu erkennen. Analog verhält es sich mit dem *s*-Elektronenpaar: kleine Beimischung im HOMO–24 (227) sowie Aufspaltung des vormaligen HOMO–29 (201) in das HOMO–31 (206) und HOMO–29

(210).

Trotz der scheinbare perfekten Grundvoraussetzungen der Orbitalgeometrien für ausgeprägte Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, zeigt sich wohl wegen zu großer energetischer Differenzen eine Interaktion von hauptsächlich geschlossenschaliger Art – formal also ein in einen neutralen Silankäfig eingelagertes Chloridion.

EDA-NOCV: Im nachfolgenden Paragraph wird die Bindungsenergie zwischen neutralem Perchlorsilafulleran und dem endohedralem Chloridion weitergehend untersucht. Mithilfe der NOCV soll zudem der Orbitalbeitrag ΔE_{Orb} näher untersucht werden. Dieser geschlossenschalige endohedrale Fall $[\text{Cl}^- @ \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$ (**49a**) soll zudem mit dem geschlossenschaligen exohedralem Fall $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}^-]$ (**49b**) verglichen werden, welcher einen Halbsandwichkomplex darstellt.

Wegen der Sigmastellation und den elektronegativen Substituenten ist die Elektronenaffinität von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ mit 4.34 eV ($-99.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) vergleichsweise sehr hoch (zweite Elektronenaffinität gleich 1.84 eV) – aufgrund des a_g -symmetrischen LUMOs in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ bleibt auch in den Anionen die I_h -Symmetrie bestehen. Dies wird insbesondere im Born-Haber-Kreisprozess (Abbildung 30) deutlich. Ausgehend von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und atomarem Chlor kann

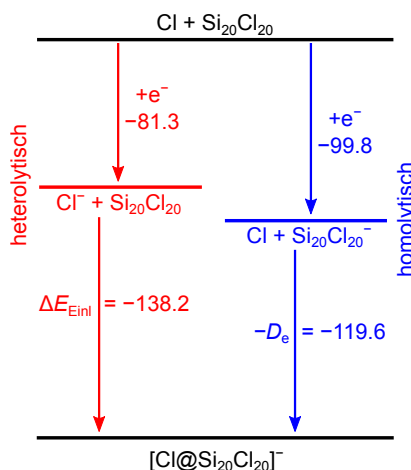


Abbildung 30: Born-Haber-Kreisprozess für die Einlagerung eines Elektrons und Chloratoms in den neutralen Cluster $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ über Elektronenaffinitäten und Einlagerungsenergien beziehungsweise Bindungsenergien (Rot: heterolytischer Weg, Blau: homolytischer Weg). Methode: RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

$[\text{Cl}^- @ \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$ über einen heterolytischen und einen homolytischen Weg gebildet werden.

Im ersten Fall nimmt das Chlor ein Elektron auf ($EA = 3.53$ eV bzw. -81.3 kcal mol⁻¹) und wird dann in das neutrale Silan eingelagert ($\Delta E_{\text{Einl}} = -138.2$ kcal mol⁻¹). Im zweiten Fall nimmt das Silan das Elektron auf und da dieses eine höhere Elektronenaffinität als Chlor besitzt, wird bei der Einlagerung des Chloratoms in den radikalischen Cluster mit -119.6 kcal mol⁻¹ eine geringere Energie frei. Mit dieser somit günstigeren homolytischen Spaltung wäre diese Bindung also nach dem Haaland-Kriterium als „normal“ zu bezeichnen, vergleichbar mit jener in SiCl₄. Daher wird trotz des sehr langen Bindungsabstandes analog zur Untersuchung der kleinen hyperkoordinierten Silanverbindungen neben der heterolytischen Fragmentierung auch eine homolytische in ein negatives Silafulleranradikal und ein neutrales Chloratom gewählt.

Tabelle 11: EDA-NOCV-Ergebnisse (Fragmentierung in Klammern) von $[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (**49a**, $\rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} + \text{Cl}^-$ beziehungsweise $\rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet$) und $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}]^-$ (**49b** $\rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} + \text{Cl}^-$). Die Energien in kcal mol⁻¹ sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	$[\text{Cl}^- @ \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$	$[\text{Cl}^\bullet @ \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{\bullet-}]$	$[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}^-]$
ΔE_{Int}	-130.7	-112.9	-65.3
ΔE_{Disp}	-12.7	-12.7	-5.8
ΔE_{Pauli}	145.7	137.5	112.2
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-174.4 (66.1%)	-82.5 (34.7%)	-93.2 (54.3%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-89.2 (33.9%)	-155.2 (65.3%)	-78.5 (45.7%)
$\Delta E_{\text{Orb}}(1)^{[b]}$	-22.8		
$\Delta E_{\text{Orb}}(2)^{[b]}$	-22.8		
$\Delta E_{\text{Orb}}(3)^{[b]}$	-22.8		
$\Delta E_{\text{Orb}}(4)^{[c]}$	-5.2		

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$. [b] $p \rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$. [c] $s \rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$.

In Tabelle 11 sind die Werte der drei EDA-NOCV aufgelistet. Die Gesamtinteraktionsenergie zwischen den geschlossenschaligen Fragmenten in $[\text{Cl}^- @ \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$ (**49a**) beträgt -130.7 kcal mol⁻¹. Ähnlich wie in den anderen ionischen Komplexen ist der Beitrag der Dispersionskorrektur nur sehr gering ($< 10\%$) mit -12.7 kcal mol⁻¹ und daher von geringerer Wichtigkeit. Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie sowie die Orbitalwechselwirkungsenergie tragen mit -174.4 kcal mol⁻¹ beziehungsweise -89.2 kcal mol⁻¹ deutlich mehr zur Gesamtinteraktionsenergie bei. Im Vergleich zu den Halbsandwichkomplexen steigt somit die Bedeutung der ionischen Anteile deutlich an auf nun *circa* zwei Drittel (66.1%).

Der Orbitalanteil kann mithilfe von NOCV weiter untersucht werden. Die berechneten vier größten Beiträge zur NOCV-Deformationsdichte sind in Abbildung 31 dargestellt. Sie zeigen, wie sich die eingefrorenen Elektronendichten beider Fragmente bei Relaxation zur

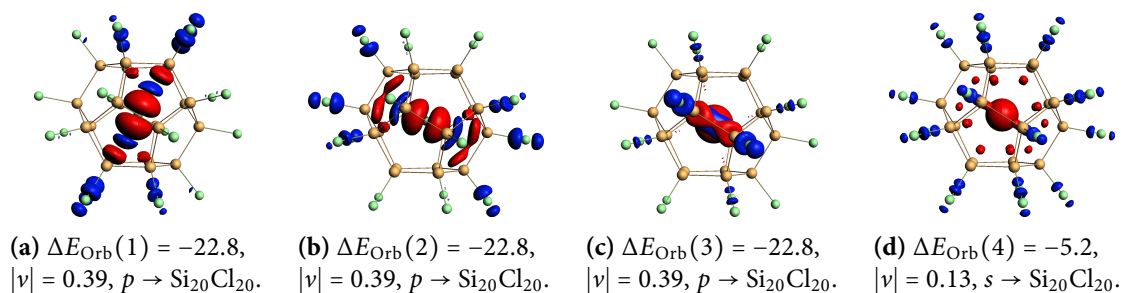


Abbildung 31: Beiträge zur NOCV-Deformationsdichte $\Delta\rho$ in $[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (**49a**) in kcal mol^{-1} mit Angabe des Ladungstransfers $|\nu|$ in e ((a)–(c) $0.0005 a_0^{-3/2}$ und (d) $0.00025 a_0^{-3/2}$ Isoflächen). Blau: Verarmung, Rot: Anreicherung. Methode: RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Gesamtelektronendichte im letzten EDA-Schritt verändern. Rote Isoflächen geben Bereiche an, in die Elektronendichte angereichert wird, welche aus den blauen Isoflächenbereichen entnommen wird. Die vier Beiträge können der erwarteten Ladungsdonierung vom Chloridion zum Silancluster, vorzugsweise zu den exohedralen Chlorsubstituenten zugeordnet werden. Hierbei sind drei Beiträge mit je $-22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und einem Ladungstransfer $|\nu|$ von $0.39 e$ entartet. Sie entsprechen somit den Wechselwirkungen $p \rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$.³¹ Der vierte Beitrag zur NOCV-Deformationsdichte entspricht der Wechselwirkung $s \rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$. Er ist mit $-5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $0.13 e$ wesentlich geringer ausgeprägt als die anderen drei. Weitere Einzelbeiträge wie beispielsweise die Rückdonierung $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \rightarrow d$ zum Chloridion sind vernachlässigbar klein.

Die Interaktionsenergie ΔE_{int} der homolytischen Fragmentierung ($[\text{Cl}^\bullet@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{\bullet-}]$) beträgt $-112.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist somit betragsmäßig deutlich geringer als jene des heterolytischen Falls. Im Gegensatz zu diesem wird diese zu zwei Dritteln (65.3%) vom Orbitalbeitrag mit $-155.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber dem elektrostatischen Beitrag ($-82.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, 34.7%) dominiert. Die Pauli-Repulsion beträgt $137.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Da der Betrag der Orbitalenergie also größer ist als im heterolytischen Fall, wird nach diesem Kriterium^[75] die Bindung am besten durch die Wechselwirkung eines Chloridions mit einem neutralen Silancluster beschrieben. Sie verhält sich in diesem Sinne also ähnlich wie die Si–Cl-Bindung in SiCl_4 , wobei dort allerdings trotz deutlich größerer Differenz zwischen den beiden Interaktionsenergien ($120.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ versus $17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) eine wesentlich geringere Differenz zwischen den Orbitalbeiträgen vorliegt ($13.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ versus $66.0 \text{ kcal mol}^{-1}$).

³¹ Die Summe der Ladungstransfers ist Größer als $1 e$, da zusätzlich noch innerhalb des Clusters bei Relaxation Elektronendichte verschoben wird – die Ladung wird vorzugsweise aus dem endohedralen Siliciumbereich entnommen.

Diese Ergebnisse stimmen größtenteils³² mit den Beobachtungen von Ponce-Vargas und Muñoz-Castro überein, welche sie bei analogen Energiedekompositionsanalysen (nur heterolytisch) der Systeme $[E@Si_{32}Cl_{44}]$ ($E = \text{Halogenanion}$) mit der Methode ZORA-BP86-D3/TZ2P gemacht haben.^[293]

Im Isomer $[Si_{20}Cl_{20} \cdot Cl^-]$ (**49b**) beträgt die Interaktionsenergie zwischen dem exohedralen Chloridion und dem neutralen Silangerüst $-65.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist somit von gleicher Größenordnung wie jene der anderen Halbsandwichkomplexe. Mit einer Coulomb-Energie von $-93.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (54.3 %) sowie einer Orbitalenergie von $-78.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (45.7 %) ist diese Wechselwirkung auch von ihrer Art gleich einzuordnen. Gegenüber dem endohedral funktionalisierten Isomer $[Cl^- @Si_{20}Cl_{20}]$ ist diese Bindung deutlich weniger von ionischen Beiträgen geprägt.

Aus der EDA-NOCV geht also hervor, dass die Bindung des endohedralen Gastes zum Cluster am besten heterolytisch, das heißt zwischen einem Chloridion und einem neutralen Silan beschrieben wird. Entsprechend den Erkenntnissen aus der Betrachtung der Kohn-Sham-Orbitale ist die Bindung dabei wesentlich stärker von elektrostatischen Beiträgen geprägt, Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen spielen eine wesentlich geringere Rolle als in den Sandwichkomplexen. Da die potentiellen Akzeptororbitale LUMO und LUMO+1 des leeren Silafullerans von ihrer Form und Symmetrie ideal dafür wären, muss der Grund also in der großen energetischen Differenz liegen. Nichtsdestotrotz gibt es eine geringe Mischung der Orbitale, was sich auch in der Betrachtung der Einzelbeiträge der NOCV-Deformationsdichte zeigt, welche den Donierungen aus den $3s$ und $3p$ -Chloridorbitalen zugeordnet werden können.

NBO-Analyse: Um die Bindung zwischen dem endohedralen Gast und dem Silafulleran weiter zu untersuchen, wird die Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) herangezogen. Im Falle von $SiCl_4$ hatte sich gezeigt, dass im Gegensatz zur EDA die Dichtematrix besser durch eine Einfachbindung zwischen Si und Cl beschrieben wird und nicht durch getrennte ionische Einheiten (*no-bond*-Lewis-Struktur). Wegen der zwanzig gleichberechtigten Bindungspartnern und des sehr langen Abstandes vom endohedralen Gast ist allerdings von einem isolierten Chloridion als Gast auszugehen. Dies bestätigt sich mit

³² Größere Differenzen zwischen den Werten bei gleichen Systemen (insbesondere dem später folgendem **4a**) lassen sich größtenteils auf die unterschiedliche Behandlung relativistischer Effekte und auf unterschiedliche Basissätze zurückführen.

der natürlichen Lewis-Struktur, welche $[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (**49a**) als ein Molekül beschreibt, das aus einer Chlorideinheit und einer Silafulleraneinheit besteht. Somit entspricht das Ergebnis aus der NBO-Analyse der heterolytischen Fragmentierung in der EDA-NOCV und unterscheidet sich deutlich von SiCl_4 . Dem zentralen Chloridion werden im Valenzbereich vier NBO zugeordnet – ein *s*- und drei *p*-Orbitale ohne jegliche Hybridisierung. Analog zu $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ wird die Silafulleraneinheit mit sp^3 -Siliciumatomen beschrieben.

Die NBO-Donor-Akzeptor-Störungstheorie zweiter Ordnung ausgehend von den lokalisierten NBO-Beschreibungen zeigt hauptsächlich eine Donierung vom zentralen Chloridion zum Silafullerancluster. Die Gesamtsumme sämtlicher Beiträge über $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ in diese Richtung beträgt $74.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Rückdonierung kann mit einer Summe von $1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ vernachlässigt werden. Dies steht somit im Einklang mit den Ergebnissen aus der Betrachtung der NOCV in der EDA. Die größten Beiträge der Donierung vom Chloridion zum Silafullerankäfig sind Interaktionen zwischen den freien Elektronenpaaren am Chloridion und den $\sigma^*(\text{Si}-\text{Cl})$ -Antibindungen ($p_z(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{Cl})$). Die Amplitude einer einzelnen Wechselwirkung beträgt allerdings maximal nur $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist somit wesentlich geringer als jene in den kleineren hyperkoordinierten Silanverbindungen.

Tabelle 12: Natürliche Partialladungen $q(\text{NPA})$ aus der natürlichen Populationsanalyse (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau, in e) in Perchlorsilanclustern ohne und mit einem endohedralem Chloridion ($\text{Cl}_{\text{endo}}^-$).

Cluster	Atom	$q(\text{NPA})$
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$	Si	0.273
	Cl	-0.273
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$	Si	0.264
	Cl	-0.314
$[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^{2-}$	Si	0.255
	Cl	-0.355
$[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$	Si	0.281
	Cl	-0.311
	$\text{Cl}_{\text{endo}}^-$	-0.392

In Tabelle 12 sind die natürlichen Partialladungen von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und $[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ aufgelistet. In $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ beträgt die Partialladung des Siliciumatoms $0.273 e$ und die des Chlors $-0.273 e$. Bei Einlagerung eines einfach geladenen Chloridions besitzt dieses im Molekül eine Partialladung von $-0.392 e$ und doniert somit eine Ladung von $-0.608 e$ an den $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ -Cluster. Diese zusätzliche Ladung ist im Silanteil größtenteils an den elektronegativeren Chlorsubstituenten lokalisiert ($\Delta q(\text{NPA}) = -0.038 e$), wohingegen die Siliciumatome durch

Polarisationseffekte sogar leicht positiver sind ($\Delta q(\text{NPA}) = 0.008 e$). Auch bei den bereits untersuchten Komplexen $[\text{X@Si}_{20}\text{H}_{20}]^-$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)^[288] und $[\text{X@Si}_{20}\text{F}_{20}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}$)^[263,292] wurde dieser deutliche Ladungstransfer beobachtet – jeweils am stärksten bei den leichter polarisierbaren Gästen mit der höchsten Ordnungszahl (I^- bzw. Se^{2-}). Bei den Chalkogenidkomplexen nahmen die Siliciumatome zusätzlich zu den exohedralen Fluorsubstituenten ebenfalls Ladung auf. Im Falle der beiden Anionen $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ und $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^{2-}$ des Silafullerans **43a** nimmt die negative Ladung des mit $\Delta q(\text{NPA}) = -0.041 e$ pro zusätzlichem Elektron ähnlich stark zu, allerdings wird auch an den Siliciumatomen Ladung angehäuft ($\Delta q(\text{NPA}) = -0.009 e$ pro zusätzlichem Elektron).

QTAIM-Analyse: Die QTAIM-Analyse wurde für $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (**43a**), $[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (**49a**) und den Halbsandwichkomplex $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}]^-$ (**49b**) durchgeführt. Die erhaltenen molekularen Graphen sind in Abbildung 32 dargestellt. Wie erwartet besteht der leere Silafuller-

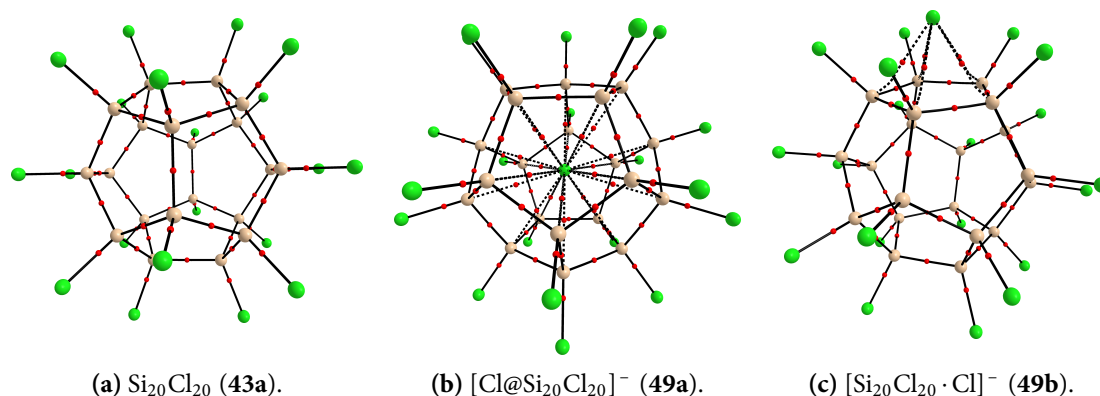


Abbildung 32: Molekulare Graphen von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (a) ohne, (b) mit einem eingelagerten Chloridion und (c) mit einem angelagerten Chloridion. Schwarze Linien sind Bindungspfade (gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 e a_0^{-3}$) und rote Kugeln sind bindungskritische Punkte. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

ancluster (Subabb. 32(a)) aus Bindungspfaden zwischen den Atomen, welche den bekannten Si–Si- und Si–Cl-Bindungen entsprechen. Die beiden Chloridaddukte $[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ und $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}]^-$ weisen erwartungsgemäß zusätzlich zwanzig beziehungsweise fünf Bindungspfade zwischen dem Chloridion und dem Silafulleran auf. In Abbildung 33 ist vom endohedral funktionalisierten Silafulleran das Konturliniendiagramm der der Laplace-Verteilung $\nabla^2 \rho$ (mit Bindungspfaden und Schnitten durch die Nullflussoberflächen) dargestellt. Der gewählte Schnitt verläuft dabei durch die σ -Ebene des Moleküls, welche vier SiCl-Einheiten und das Chloridion (Mitte) enthält. Beim Chloridion in der Mitte ist gut zu erkennen, dass dieses eine perfekt sphärisch symmetrische Ladungsverteilung

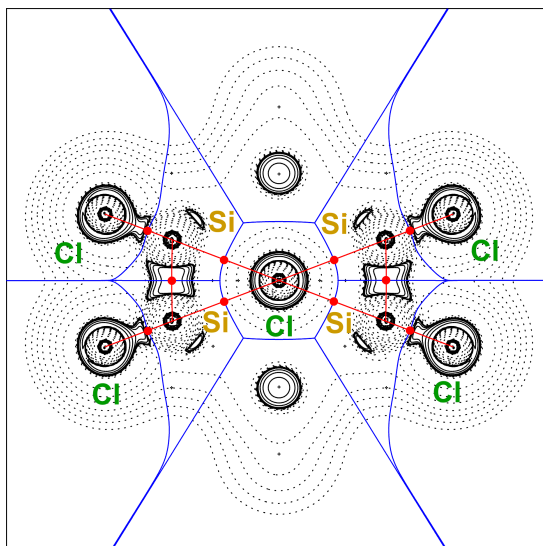


Abbildung 33: Konturliniendiagramm der Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho$ mit den Bindungspfaden (rot) und den eingezeichneten Schnitten durch die Nullflussoberflächen (blau) in $[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$. Durchgezogene schwarze Linien in den Konturliniendiagrammen geben Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$ an, gestrichelte schwarze Linien Bereiche mit $\nabla^2\rho > 0$. Die gewählte Ebene (σ -Ebene) zeigt das zentrale Chloridion und vier SiCl-Einheiten. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

aufweist. Mit den benachbarten Siliciumatomen ist dieses Chloridion über jeweils einen Bindungspfad mit mittig dazwischenliegendem bindungskritischem Punkt verbunden. Die Form der Laplace-Verteilung in den übrigen Bindungsregionen entspricht weitgehend den aus den kleineren Silanen bekannten. Die Ladungsanhäufungen über und unter dem zentralen Chloridion gehören zu den Si–Si-Bindungspfaden, welche senkrecht zur Ebene stehen.

Tabelle 13: Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$ (in $e a_0^{-3}$), Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ($e a_0^{-5}$) und Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ ($E_h a_0^{-3}$) am jeweiligen bindungskritischen Punkt (BCP, \mathbf{r}_c) sowie Wiberg-Bindungsordnungen b (in der NAO-Basis) für die den BCP entsprechenden Atompaaren (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)).

Cluster	BCP	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)$	b
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$	Si–Si	0.086	–0.125	–0.040	0.864
	Si–Cl	0.093	0.184	–0.051	0.942
$[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$	Si–Si	0.086	–0.128	–0.041	0.870
	Si–Cl	0.091	0.170	–0.049	0.898
	$\text{Cl}_{\text{endo}}^-$ –Si	0.012	0.031	0.001	0.042
$[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}]^-$	Cl_{exo}^- –Si	0.021	0.043	0.000	0.113
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$	Si–Si	0.087	–0.129	–0.041	0.847
	Si–Cl	0.090	0.165	–0.049	0.887

Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$, die Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ und die Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ an den bindungskritischen Punkten \mathbf{r}_c in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$, $[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ und $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} \cdot \text{Cl}]^-$ sind in Tabelle 13 aufgelistet. In $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ wird zwischen zwei Siliciumatomen ein bindungskritischer Punkt gefunden mit einer Elektronendichte von $0.086 e a_0^{-3}$, einem Laplace-Wert von $-0.125 e^5$ und einer Energiedichte von $-0.040 E_h a_0^{-3}$. Diese Bindung kann somit als kovalent klassifiziert werden. Im Gegensatz dazu ist die Bindung zwischen Silicium und dem exohedralen Chlorsubstituenten stark polar mit hohen ionischen Anteilen. Die Elektronendichte ist mit $0.093 e a_0^{-3}$ ähnlich hoch, allerdings besitzen sowohl der Laplace-Wert ($0.184 e^5$) als auch die Energiedichte ($-0.051 E_h a_0^{-3}$) umgekehrte Vorzeichen. Die Werte an den BCP zwischen Siliciumatomen und dem eingelagerten Chloridion ($\text{Cl}_{\text{endo}}^-$) in $[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ sind wesentlich niedriger: Die Elektronendichte beträgt $0.012 e a_0^{-3}$, der Laplace-Wert $0.031 e^5$ sowie die Energiedichte $0.001 E_h a_0^{-3}$. Wie auch im Halbsandwichkomplex **49b** ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.021 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0.043 e^5$, $H(\mathbf{r}_c) = 0.000 E_h a_0^{-3}$) und in $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ handelt es sich eher um eine geschlossenschalige, ionische Wechselwirkung. Im Gegensatz zum Halbsandwichkomplex allerdings sind die Werte (abgesehen von der Energiedichte) signifikant herabgesetzt – wahrscheinlich weil es in diesem Komplex 20 und nicht 5 Kontakte zwischen dem Chloridion und dem Silan gibt und der Abstand deutlich größer ist. Nach Einlagerung des Chloridions in das Silafulleran ändern sich die Werte des bindungskritischen Punktes zwischen zwei Siliciumatomen im Silafulleran nur marginal ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.086 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0.128 e^5$, $H(\mathbf{r}_c) = -0.041 E_h a_0^{-3}$). Bei der exohedralen Si-Cl-Bindung ist allerdings eine leichte Abschwächung der Werte zu erkennen auf $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.091 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0.170 e^5$ und $H(\mathbf{r}_c) = -0.049 E_h a_0^{-3}$. Ähnlich verhält es sich mit dieser Bindung wenn der Cluster statt des Chloridions ein zusätzliches Elektron aufnimmt. Die Werte an diesem BCP sinken auf $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.087 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0.129 e^5$ sowie $H(\mathbf{r}_c) = -0.041 E_h a_0^{-3}$.

Aus der QTAIM-Analyse folgt also, dass die Bindung zwischen endohedralem Chloridion und dem Silan **43a** vergleichbar zu denen in den Sandwichkomplexen oder $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ ist. Wegen der größeren Anzahl an gleichberechtigten Bindungspartnern fallen die Werte eines einzelnen BCP allerdings etwas geringer aus. Zumindest bei der exohedralen Si-Cl-Bindung ist eine geringe Veränderung messbar, die einer leichten Abschwächung der Bindung – passend zu einer Donierung in das entsprechende LUMO – entspricht. Analog verhält es sich mit dem einfachen Anion $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$, bei dem das zusätzliche Elektron das vormalige LUMO des Silans besetzt.

Insgesamt zeigt sich also aus den Analysen, dass die Bindung zwischen endohedralem Gast und dem [20]Silafulleran auch trotz der sehr hohen Elektronegativität von letzterem am besten als eine geschlossenschalige beschrieben werden kann. Die Bindung zwischen Chloridion und neutralem Cluster ist von elektrostatischen Beiträgen dominiert. Nichtsdestotrotz kommt es zu einem deutlichen Ladungstransfer vom Chloridion zum Cluster und dort nur zu den exohedralen Chlorsubstituenten. Im Vergleich zu den kleineren Chloridkomplexen aus den Kapiteln 3.2 und 3.3 ist zwar entsprechend der längeren Bindung ein einzelner Chloridion-Si-Cl-Kontakt schwächer, durch die deutlich größere Anzahl von diesen ist die Bindung insgesamt allerdings wesentlich stärker.

3.4.3 Perchlorsilylgruppen als exohedrale Substituenten

Experimentell wurde ein [20]Silafulleran ($[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$, **4a**) isoliert, welches genau acht Chlorsubstituenten und zwölf Trichlorsilylgruppen besitzt, die regelmäßig angeordnet sind. In diesem Kapitel soll untersucht werden, wieso das Silafulleran in dieser Form stabil ist. Dabei wird zwischen dem reinen thermodynamischen Aufbau des leeren Clusters mit einer unterschiedlichen Anzahl an Silylgruppen sowie dem Effekt der Silylgruppen auf die Einlagerungsenergie eines Chloridions unterschieden.

3.4.3.1 Variation der Anzahl

Um zu untersuchen, wieso bevorzugt **4a** mit dem charakteristischen Substitutionsmuster gebildet wird, werden im Folgenden die [20]Siladodekahedrane $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ und $[\text{Cl}@\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}]^-$ mit unterschiedlicher Anzahl n an Trichlorsilylgruppen hinsichtlich ihrer thermodynamischen Bildung verglichen. Die Silylgruppen werden dabei möglichst gleichmäßig entsprechend der Symmetrieelemente des Dodekaeders mit maximalen Abstand zueinander verteilt (weitere Isomere im Anhang). Aus technischen Gründen ist hier nur die Verwendung von def-TZVPP möglich.

In Abbildung 34 sind die Siliciumgrundgerüste der jeweiligen leeren Cluster $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ (**43a**, **53**, **54a**, **55a**, **56a**, **57**, **58a**, **59**, **60**, **61** und **62**) dargestellt. Für die gewählten $n = 1, 2, 4, 8$ ergeben die Trichlorsilylgruppenpositionen hier somit Eckpunkte von regulären

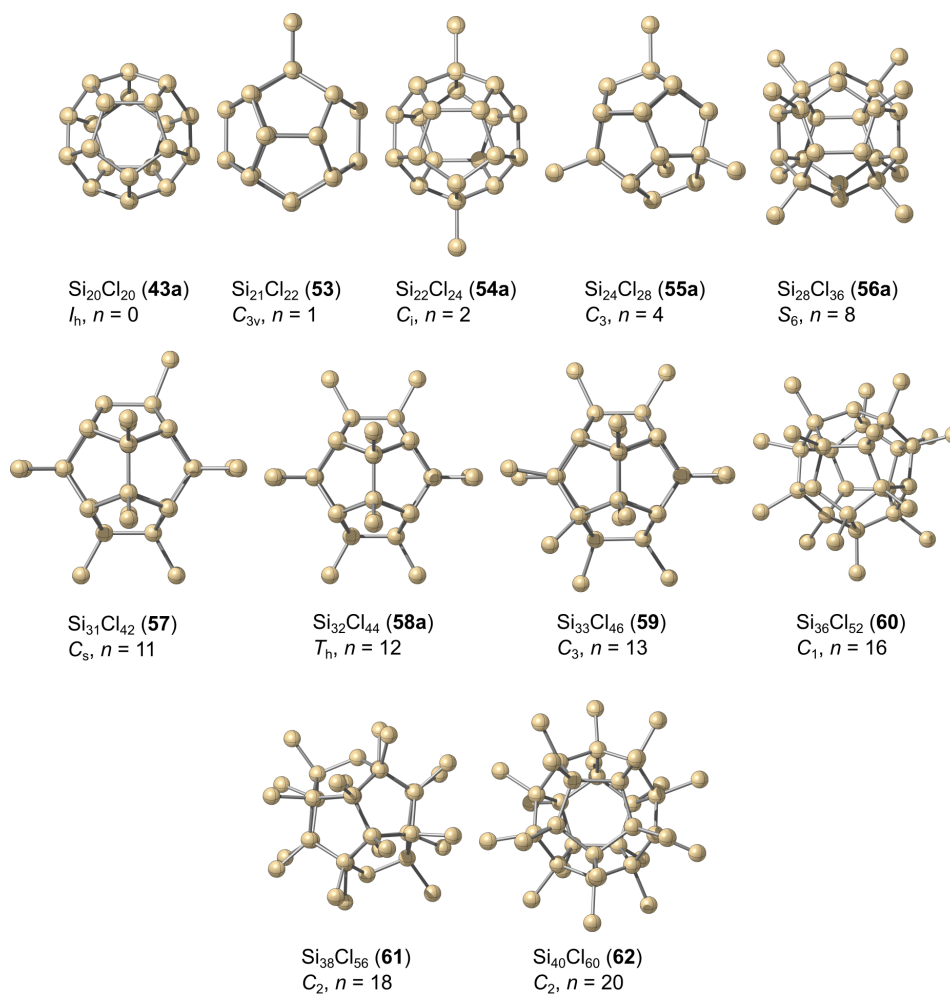
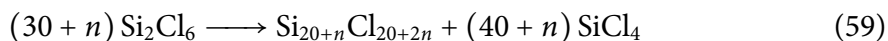


Abbildung 34: Strukturen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau von Perchlorsilanclustern $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ mit n Trichlorsilylgruppen (mit Angabe ihrer Punktgruppe). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit ist nur das Si-Grundgerüst dargestellt.

konvexen 0-, 1- oder 3-Polytopen: Punkt ($n = 1$), Strecke ($n = 2$) und Polyeder (Tetraeder ($n = 4$) beziehungsweise Würfel ($n = 8$)). Bei $n = 12, 16, 18$ und 20 werden die invertierten Muster erhalten: Hier bilden die verbliebenen Chlorsubstituenten in umgekehrter Reihenfolge diese Polytope (ohne Punkt). Zusätzlich zu diesen hochsymmetrischen Verteilungen werden ausgehend vom experimentell isolierten System mit 12 Trichlorsilylgruppen die zwei Systeme mit einer Gruppe weniger ($n = 11$) beziehungsweise einer Gruppe zusätzlich ($n = 13$) untersucht. Die leeren Cluster $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ auf Dodekaederbasis werden aus Si_2Cl_6 nach Gleichung 59 gebildet.



Pro zusätzlicher Trichlorsilylgruppe wird also ausgehend vom theoretisch gebildeten Stammsystem $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ ein Dichlorsilylen aus Si_2Cl_6 extrudiert und in eine exohedrale Si-Cl-Bindung intrudiert. Die Clusterbildungsenergien $\Delta E_{\text{Cluster}}$ (schwarz, gestrichelt) und freien Clusterbildungsenthalpien $\Delta G_{\text{Cluster}}$ (rot, gestrichelt) hierzu sind in Tabelle 14 aufgelistet sowie in Abbildung 35 graphisch gegen die Anzahl n der Silylgruppen aufgetragen.

Tabelle 14: $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenergie $\Delta E_{\text{Cluster}}$ und freie $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Cluster}}$ aus Si_2Cl_6 ([20]Siladodekahedran mit n Trichlorsilylgruppen), Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} beziehungsweise freie Einlagerungsenthalpie ΔG_{Einl} bei der Einlagerung eines Chloridions in den jeweiligen Cluster (mit Angabe der dabei gleichbleibenden Punktgruppe PG) sowie die totale Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{Total}} = \Delta E_{\text{Cluster}} + \Delta E_{\text{Einl}}$ beziehungsweise freie Reaktionsenthalpie ΔG_{Total} beider Schritte. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/def2-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	PG	$\Delta E_{\text{Cluster}}$	$\Delta G_{\text{Cluster}}$	ΔE_{Einl}	ΔG_{Einl}	ΔE_{Total}	ΔG_{Total}
0	I_h	59.3	-12.5	-143.3	-132.7	-84.0	-145.2
1	C_{3v}	46.5	-23.5	-141.3	-130.1	-94.8	-153.7
2	D_{3d}	33.8	-33.5	-139.0	-128.7	-105.2	-162.1
4	C_3	8.3	-55.8	-134.5	-124.8	-126.2	-180.6
8	S_6	-42.2	-100.0	-128.0	-118.6	-170.2	-218.7
11	C_s	-72.3	-120.1	-124.1	-115.8	-196.5	-235.9
12	T_h	-83.7	-127.7	-122.6	-114.7	-206.3	-242.4
13	C_3	-81.8	-121.5	-121.9	-113.5	-203.6	-235.0
16	C_1	-72.1	-99.9	-120.0	-111.6	-192.1	-211.5
18	C_2	-39.5	-54.8	-117.6	-109.0	-157.2	-163.9
20	C_2	9.8	-0.1	-111.8	-102.7	-102.0	-102.8

Beiden Größen liegt ein vergleichbarer Verlauf zugrunde. Die Bildungsenergie des Stammsystems $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ ohne Silylgruppen beträgt $59.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, die freie Bildungsenthalpie liegt aufgrund der zunehmenden Entropie als Triebkraft mit $-12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich niedriger, weshalb dieser Cluster also in einer exergonen Reaktion gebildet werden kann. Bis hin zu 8 Trichlorsilylsubstituenten ($\Delta E_{\text{Cluster}} = -42.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{Cluster}} = -100.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) nehmen beide Größen linear mit geringfügig unterschiedlichen Steigungen ab. Jede zusätzlich eingebaute Silylgruppe verringert dabei $\Delta E_{\text{Cluster}}$ um 13 kcal mol^{-1} ($\Delta G_{\text{Cluster}}$ um 11 kcal mol^{-1}). Die Silylgruppen haben bis zu diesem Punkt bei einer idealen Verteilung nur kleinere Chlorsubstituenten als direkte *vicinale* Nachbarn. Bei einer weiteren Substitution der verbleibenden Reste wird dieser linear sinkende Trend durch einen (möglicherweise) exponentiell steigenden zweiten überlagert. Somit wird bei $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ (**58a**, $n = 12$) ein Minimum durchlaufen ($\Delta E_{\text{Cluster}} = -81.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{Cluster}} = -127.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zu größeren n folgt ein rascher Anstieg bis $\Delta E_{\text{Cluster}} = 9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{Cluster}} = -0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) bei vollständiger exohedralem Substitution durch Trichlorsilylgruppen in $\text{Si}_{40}\text{Cl}_{60}$ (**62**).

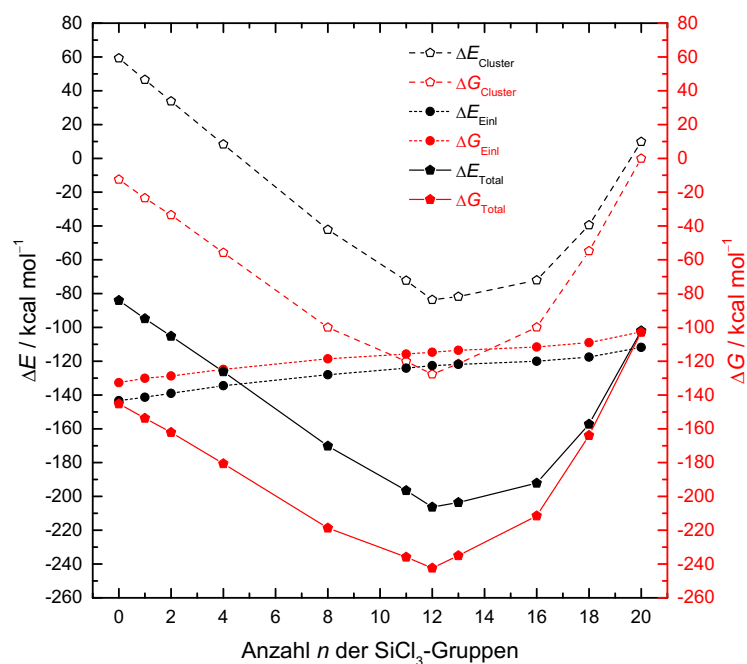
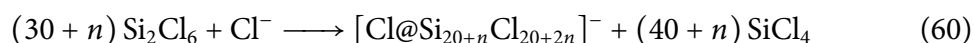


Abbildung 35: Graphische Auftragung der $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenergie $\Delta E_{\text{Cluster}}$ und freien $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Cluster}}$ aus Si_2Cl_6 , der Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} beziehungsweise freien Einlagerungsenthalpie ΔG_{Einl} bei der Einlagerung eines Chloridions in den jeweiligen Cluster sowie der totalen Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{Total}} = \Delta E_{\text{Cluster}} + \Delta E_{\text{Einl}}$ beziehungsweise freien Reaktionsenthalpie ΔG_{Total} beider Schritte in Abhängigkeit von der Anzahl n der Trichlorsilylgruppen. Methode: RI-B2GPP-PLYP-D3/def2-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Es ist also davon auszugehen, dass dieser Verlauf von zwei gegensätzlichen Trends bestimmt wird: Zum einen sind sterisch ungestörte Dichlorsilyleneinlagerungen (hier in Form von isodesmischen Reaktionen), also die Umwandlung von *iso*-Siliciumatomzentren in *neo*-Zentren, thermodynamisch bevorzugt (linear fallender Trend). Zum anderen stoßen sich benachbarte Trichlorsilylgruppen zunehmend ab, was zu einer Destabilisierung des Clusters führt (exponentiell steigender Trend). Für die These der ansteigenden sterischen Spannung spricht eine zunehmende Verzerrung der Struktur beziehungsweise Abweichung von idealen Tetraederwinkeln wie in Abbildung 35 an beispielsweise $\text{Si}_{40}\text{Cl}_{60}$ zu erkennen ist. Zudem nähern sich die Clusterbildungsenergien und freien Clusterbildungsenthalpien ab $n = 13$ deutlich an, was für einen zusätzlichen Verlust von Schwingungsfreiheitsgraden gegenüber einem ungehinderten System durch zunehmende Verzahnung der Silylsubstituenten spricht. Deutlich wird diese sterische Abstoßung von benachbarten Trichlorsilylsubstituenten bereits bei $n = 2$: Im Vergleich zum Isomer **54a** mit den beiden Silylresten auf gegenüberliegenden Seiten ist das Isomer **54b** mit direkt benachbarten Resten mit $\Delta E_{\text{Cluster}} = 36.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{Cluster}} = 31.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) mit einer Differenz von $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) signifikant instabiler.

Ausgehend von den leeren Silafulleranclustern sind in Tabelle 14 und Abbildung 35 die Einlagerungsenergien ΔE_{Einl} (schwarz, kurz gestrichelt) und freien Einlagerungsenthalpien ΔG_{Einl} (rot, kurz gestrichelt) eines Chloridions aufgelistet beziehungsweise dargestellt (mit den Komplexen **4a**, **49a**, **63**, **64a**, **65a**, **66a**, **68**, **69**, **70**, **71** und **72**). Die angegebenen Punktgruppen der leeren Systeme verändern sich nicht durch ein endohedrales Chloridion. Die geometrischen Änderungen durch dieses beim experimentell relevanten System **4a** mit zwölf Trichlorsilylgruppen fallen deutlich geringer aus als beim zuvor diskutierten perchlorierten Modellsystem **49a**. Der Dodekaederkern wird kaum beeinflusst mit Si–Si-Bindungslängen von 2.360–2.371 Å in **4a** (experimentell: 2.344(2)–2.360(2) Å) gegenüber 2.356–2.372 Å in **58a**. Die Si–Cl-Bindungen weiten sich auch hier geringfügig auf mit 2.103 Å (experimentell: 2.061(2000)–2.063(2000) Å) gegenüber 2.092 Å. Diese Beobachtung kann bei den hier neu auftretenden exohedralen Si–Si-Bindungen allerdings nicht gemacht werden: 2.343 Å (experimentell: 2.319(2000)–2.332(2000) Å) gegenüber 2.347 Å. Die Gasphaseneinlagerung ist in allen Fällen thermodynamisch bevorzugt. Mit zunehmender Zahl an Trichlorsilylgruppen nimmt die Einlagerungsenergie nahezu linear von $-143.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ bis $-111.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{Cl@Si}_{40}\text{Cl}_{60}]^-$ zu (Steigung von $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Substituenten). Bei der freien Einlagerungsenthalpie ist der gleiche Verlauf zu erkennen mit Werten zwischen $-132.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($[\text{Cl@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$) und $-102.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($[\text{Cl@Si}_{40}\text{Cl}_{60}]^-$), welcher sich aber wegen der wegfallenden Translationsfreiheitsgrade des Chloridions um durchschnittlich $+9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ verschiebt.

Durch Addition der Clusterbildungsenergie und der Einlagerungsenergie ergibt sich die totale Reaktionsenergie ΔE_{Total} für die Bildung der endohedral funktionalisierten [20]Silafullerane aus einem Chloridion und Si_2Cl_6 analog zur im Experiment ablaufenden Reaktion.



Die generellen Kurveneigenschaften werden hierbei vom dominanten Verlauf der Clusterbildungsenergie geerbt. Somit ist auch hier die Bildung von $[\text{Cl@Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ (**4a**) thermodynamisch bevorzugt mit einer totalen Reaktionsenergie von $-206.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{Total}} = -242.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Eine Einschränkung dieser Untersuchung ist, dass bisher nur die thermodynamische Stabilitäten betrachtet wurden und der eigentliche Aufbaumechanismus bisher unbekannt ist. Die Übereinstimmung des Experiments und der Berechnungen deuten also auf eine thermodynamische Kontrolle hin. Nichtsdestotrotz sollten im Falle einer kinetischen Kontrolle auch die Übergangszustände, beispielsweise Silyleninsertionen, stark abhängig von der Sterik je nach exohedralem Substitutionsgrad sein.

3.4.3.2 Bindungsanalyse

In diesem Kapitel wird die Bindungssituation zwischen Clustergerüst und endohedralem Chloridion im realen System $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ (**4a**) untersucht und mit dem Perchlorsystem $[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (**49a**) als dessen Modellsystem verglichen. Hierbei soll zudem der lineare Trend der Einlagerungsenergie in Abhängigkeit von der Anzahl der Trichlorsilylsubstituenten untersucht werden.

Kohn-Sham-Molekülorbitale: In Abbildung 36 sind eine Auswahl von Orbitalrepräsentationen der Kohn-Sham-Orbitale von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ (**58a**) und $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ (**4a**) abgebildet. Generell sind zwar hier die Gegebenheiten analog zu denen in den perchlorierten

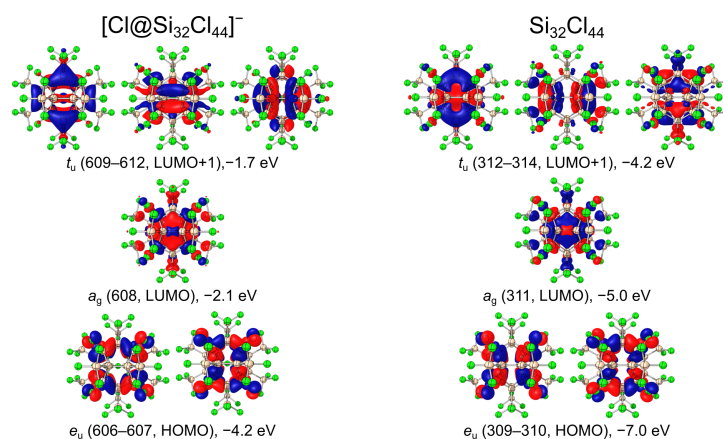


Abbildung 36: Orbitalrepräsentationen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ und $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ unter Angabe ihrer Orbitalnummer/Lage, Symmetrie und Energie. Orbitalenergien sind in eV angegeben ($0.02 a_0^{-3/2}$ Isosflächen).

Modellsystemen, wegen der geringeren Symmetrie kommt es allerdings zu kleineren Differenzen. Die T_h -Symmetrie von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ führt dazu, dass das HOMO nur zweifach entartet ist (e_u -Symmetrie). Wie auch im Modellsystem entsprechen diese den Si-Si- σ -Bindungen. Die darauf folgenden LUMO und LUMO+1 behalten ihre a_g - beziehungsweise t_u -Symmetrien und ihre prinzipiellen Formen (delokalisierte σ^* (Si-Cl)-Antibindungen mit Sigmastellation).

Die aus der Einlagerung resultierenden Orbitalrepräsentationen von HOMO, LUMO und LUMO+1 von $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ sind in Abbildung 36 dargestellt, Abbildung 37 zeigt das dazugehörige Orbitalkorrelationsdiagramm. Analog zum Modellsystem kommt es bei

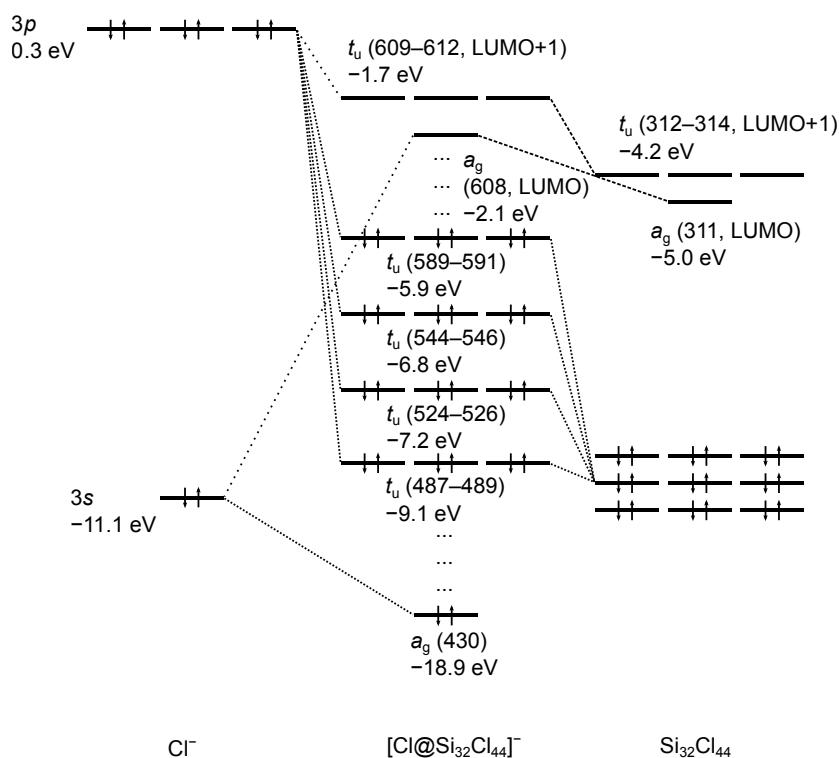


Abbildung 37: Orbitalkorrelationsdiagramm zwischen $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ und einem endohedralen Chloridion (nur Valenzorbitale des Cl und dazu passende relevante Orbitale in a_g - und t_u -Symmetrie in $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ mit Angabe der Orbitalnummer in Klammern, bei $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ können wegen starker Polarisierung keine genaueren Zuordnungen gemacht werden). Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

LUMO und LUMO+1 zu geringen Beimischungen der s - beziehungsweise p -Valenzorbitale des Chloridions, aufgrund der nicht passenden Symmetrie bleibt das HOMO unverändert. Auch hier vergrößert sich der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO leicht von 2.0 eV auf 2.1 eV. Ebenfalls findet die Hauptmischung der Chloridionorbitale mit bereits besetzten niedriger liegenden Orbitalen in $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ statt. Hierbei kommt es allerdings bei den t_u -symmetrischen Orbitalen zu einer deutlichen Polarisierung im Cluster, sodass es nicht mehr möglich ist eine eindeutige Zuordnung zu finden. Insgesamt konnten vier Sätze solcher Orbitale mit signifikanten Beiträgen der p -Orbitale gefunden werden. Einen weiteren deutlichen Unterschied gibt es auch beim s -Orbital: Dieses spaltet in diesem Fall nicht durch Mischung mit besetzten Clusterorbitalen auf.

Insgesamt bleiben also die generellen Charakteristika der relevanten Grenzorbitale nach Substitution von zwölf exohedralen Chlorresten erhalten. Da sich allerdings die weiteren besetzten Orbitale im Cluster bei Substitution energetisch verschieben, kommt es hier zu einer leicht anderen Mischung mit den freien Elektronenpaaren des endohedralen

Chloridions.

EDA-NOCV: Um den linear ansteigenden Trend der Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} in Abhängigkeit von der Anzahl der Trichlorsilylsubstituenten zu untersuchen, wird nachfolgend die Energiedekompositionsanalyse für eine Auswahl der Verbindungen herangezogen. Idealerweise würde die lineare Einlagerungsenergie von den ebenfalls linear abhängigen Komponenten bestimmt. Da die Deformationsenergie in fast allen Fällen nahezu gleich ist ($4.2\text{--}6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $n = 20: 11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), lässt sich direkt die Interaktionsenergie der heterolytischen Bindungsspaltung heranziehen.

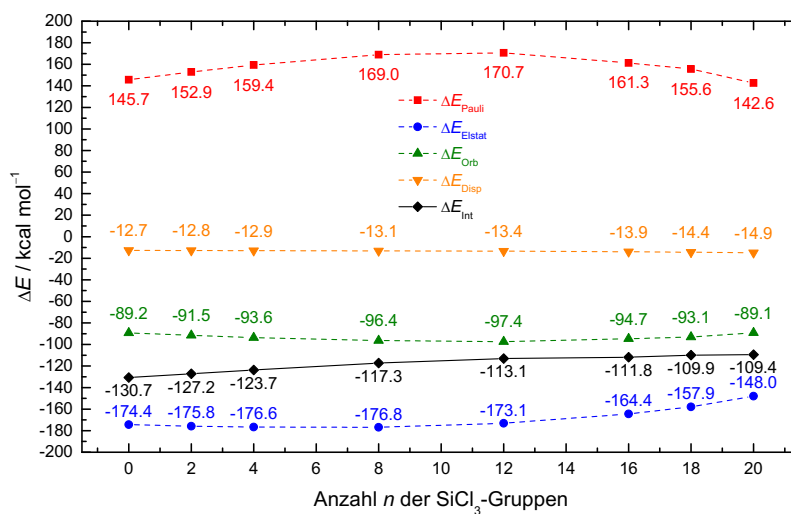


Abbildung 38: Graphische Auftragung der EDA-Ergebnisse der Fragmentierung von $[\text{Cl}@Si_{20+n}Cl_{20+2n}]^-$ in $Si_{20+n}Cl_{20+2n} + Cl^-$ in Abhängigkeit von verschiedenen SiCl_3 -Gruppenanzahlen n . Methode: RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Die Ergebnisse für die Komplexverbindungen $[\text{Cl}@Si_{20+n}Cl_{20+2n}]^-$ (**4a**, **49a**, **64a**, **65a**, **66a**, **70**, **71** und **72**, $n = 0, 2, 4, 8, 12, 16, 18, 20$ Silylgruppen) sind in Abbildung 38 graphisch aufgetragen. Wie auch die Einlagerungsenergie ist die Interaktionsenergie ΔE_{Int} nahezu linear abhängig von der Anzahl n der Trichlorsilylsubstituenten. Sie steigt von $-130.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$ auf $-109.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{Cl}@Si_{40}Cl_{60}]^-$. Ebenfalls linear abhängig ist die Dispersionsenergie ΔE_{Disp} , die von der Atomzahl in den Molekülen abhängt.^[313] Alle anderen Komponenten zeigen jedoch kein solches Verhalten, wie eigentlich erwartet. Die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} verläuft von $145.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$) über ein Maximum von $170.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{Cl}@Si_{32}Cl_{44}]^-$ bis $142.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($[\text{Cl}@Si_{40}Cl_{60}]^-$). Analog dazu durchläuft die der Orbitalbeitrag ΔE_{Orb} ausgehend von $-89.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$) bei $[\text{Cl}@Si_{32}Cl_{44}]^-$ ein Minimum mit $-97.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und steigt dann wieder bis auf

$-89.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($[\text{Cl@Si}_{40}\text{Cl}_{60}]^{-}$) an. Beim elektrostatischen Beitrag ΔE_{Elstat} wird ein Minimum bereits bei $n = 8$ durchlaufen ($-97.4 \text{ kcal mol}^{-1}$); danach steigt diese deutlich bis $-148.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ an ($n = 20$).

Es lässt sich also aus dieser Reihe von Energiedekompositionsanalysen kein eindeutiger Effekt festmachen, der zum linearen Anstieg der Einlagerungsenergie in Abhängigkeit von der Zahl der Trichlorsilylsubstituenten führt. Der aus der geringeren Gruppenelektro negativität der Silylgruppen im Vergleich zu den substituierten Chlorresten zu erwartende Abfall des (absoluten) elektrostatischen Beitrages kann zumindest für die Reihe der größeren Systeme erkannt werden.

NBO-Analyse: Von $[\text{Cl@Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^{-}$ wurden weiterführende Untersuchungen mit der NBO-Analyse durchgeführt.³³ Auch hier ergibt sich im Vergleich zum Modellsystem kein großer Unterschied. Wie auch dort ist hier das Molekül aus einem endohedralen Chloridionfragment und einem neutralen Silafulleranfragment aufgebaut. Neben den Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Chloridions (Donor) und den $\sigma^*(\text{Si}^{\text{I}}-\text{Cl})$ -Orbitale (Akzeptor) gibt es hier auch Wechselwirkungen der Donororbitale mit den hinzugekommenen $\sigma^*(\text{Si}^{\text{0}}-\text{Si}^{\text{III}})$ -Orbitalen. Diese sind aber mit einem maximalen Betrag von $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringer ausgeprägt. Dieser Effekt bei Substitution von exohedralen Chlorresten durch Trichlorsilylresten böte neben der geringeren Gruppenelektro negativität eine Teilerklärung für die Abnahme der Einlagerungsenergie. Jedoch zeigt sich bei Aufsummierung aller Donor-Akzeptor-Beiträge ($> 0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$) zwischen endohedralem Gast und Cluster, dass dieser – so wie auch der Orbitalbeitrag aus der EDA – zunimmt: von $74.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei $n = 0$ auf $81.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei $n = 12$. Demnach lässt sich mittels Analyse von NBO-Wechselwirkungen zwar im direkten Vergleich eine energetische Bevorzugung von exohedralen Si–Cl gegenüber Si–Si-Bindungen für Tetrelbindungen ausmachen, bei Heranziehen sämtlicher Beiträge lässt sich allerdings keine Korrelation feststellen.

In Tabelle 15 sind die natürlichen Partiaalladungen für die beiden Cluster $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ und $[\text{Cl@Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^{-}$ aufgelistet. Wie auch beim Stammsystem doniert in $[\text{Cl@Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^{-}$ das eingelagerte Chloridion ($-0.473 e$) den Großteil seiner Ladung bei Einlagerung an den

³³ Bei $[\text{Cl@Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^{-}$ ist es nicht möglich eine NLMO-Analyse durchzuführen. Bei noch größeren Systemen wie beispielsweise $[\text{Cl@Si}_{40}\text{Cl}_{60}]^{-}$ ist die NBO-Analyse generell nicht mehr machbar. Daher wird hier nur ein Vergleich der beiden wichtigsten Systeme mit $n = 0$ und 12 angestrebt.

Tabelle 15: Natürliche Partialladungen $q(\text{NPA})$ aus der natürlichen Populationsanalyse (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau, in e) in Perchlorsilanclustern ohne und mit einem endohedralem Chloridion ($\text{Cl}_{\text{endo}}^-$).

Cluster	Atom	$q(\text{NPA})$
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$	Si^{I}	0.409
	Si^0	-0.206
	Si^{III}	1.009
	Cl	-0.285
	$\text{Cl}^{[\text{a}]}$	-0.299
	$\text{Cl}^{[\text{b}]}$	-0.293
$[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{Cl}_{44}]^-$	Si^{I}	0.414
	Si^0	-0.186
	Si^{III}	1.004
	Cl	-0.309
	$\text{Cl}^{[\text{a}]}$	-0.312
	$\text{Cl}^{[\text{b}]}$	-0.310
	$\text{Cl}_{\text{endo}}^-$	-0.473

[a] Ein Äquivalent in der Silylgruppe. [b] Zwei Äquivalente in der Silylgruppe.

Cluster. Gegenüber der Donierung von 0.608 e im Stammsystem, fällt diese hier allerdings mit nur 0.527 e deutlich geringer aus. Es kann also bei einem steigenden Orbitalbeitrag in der EDA beziehungsweise gestiegenen Summe aller Donor-Akzeptorbeiträge in der NBO nicht auf eine entsprechend gestiegene Ladungsdonierung geschlossen werden. Die Siliciumatome des Dodekaederkerns werden durch Polarisierungseffekte auch hier geringfügig positiver (Si^{I} : von -0.409 e zu -0.414 e , Si^0 : von -0.206 e zu -0.186 e) und die donierte negative Ladung befindet sich dann an den exohedralen Substituenten Cl beziehungsweise SiCl_3 . Somit gibt es hinsichtlich der Ladungen keine qualitativen Unterschiede zum Modellsystem.

QTAIM-Analyse: Für einen weiterführenden Vergleich von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ und $[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{Cl}_{44}]^-$ mit den Modellsystemen wurden QTAIM-Analysen durchgeführt. Insbesondere ist dabei zu untersuchen, ob es qualitative Unterschiede zwischen den möglichen Bindungspfaden zwischen endohedralem Chloridion und Silancluster ($\text{Cl}_{\text{endo}}^- - \text{Si}^{\text{I}}$ und $\text{Cl}_{\text{endo}}^- - \text{Si}^0$) gibt.

In Abbildung 39 sind die molekularen Graphen von (a) $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ und (b) $[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{Cl}_{44}]^-$ abgebildet. Zur Übersichtlichkeit ist von $[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{Cl}_{44}]^-$ nur der $\text{Cl}@_{\text{Si}_{20}}$ -Kern ohne exohedrale Substituenten gezeigt. Im neutralen Cluster sind neben den zu erwarteten Bindungs-

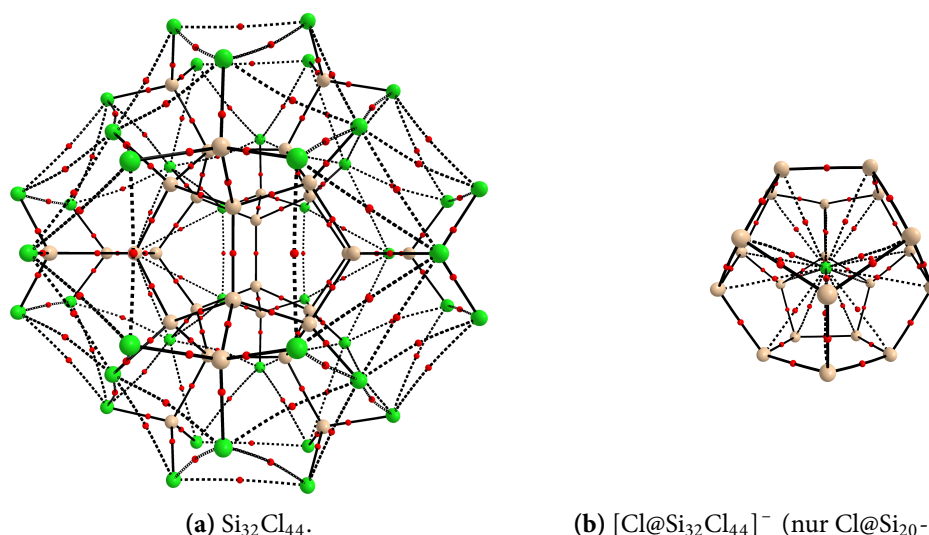


Abbildung 39: Molekulare Graphen von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ (a) ohne und (b) mit einem eingelagerten Chloridion. Schwarze Linien sind Bindungspfade (gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 \text{ e } a_0^{-3}$) und rote Kugeln sind bindungskritische Punkte. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

pfaden für Si–Cl- und Si–Si-Bindungen zusätzlich Cl–Cl-Kontakte (Halogenkontakte des Typs III) wie in den kleineren Systemen $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$ vorhanden. Nach Einlagerung des Chloridions bleiben die bisherigen Bindungspfade bestehen. Zusätzlich werden 20 $\text{Cl}_{\text{endo}}^-$ -Si-Bindungspfade wie im Stammsystem ausgebildet. Qualitativ gibt es hier also keinen Unterschied. Auch das Konturliniendiagramm der Laplace-Verteilung von $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ in Abbildung 40 (Schnitt durch die σ_h -Ebene) zeigt für das endohedrale Chloridionbassin die gleiche sphärisch symmetrische Verteilung wie in $[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$. Zusätzlich ist die polarisierte Si–Si-Bindung zwischen Clusterkern und exohedralen Silylgruppen zu erkennen (das Siliciumatom der Trichlorsilylgruppe erhält den größeren Anteil). Im Gegensatz zu den Si–Cl-Bindungen ist diese aber weniger stark polarisiert. Dieses Verhalten entspricht weitgehend jenem in den analogen kleineren Verbindungen mit Trichlorsilylresten.

Die dazugehörigen relevanten Werte für die bindungskritischen Punkte sind in Tabelle 16 aufgelistet. Die Elektronendichten $\rho(\mathbf{r}_c)$ liegen an den bindungskritischen Punkten zwischen zwei Siliciumatomen im leeren Cluster $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ zwischen 0.084 und $0.088 \text{ e } a_0^{-3}$, die Laplace-Funktionswerte $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ zwischen -0.139 und $-0.119 \text{ e } a_0^{-5}$ sowie die Energiedichten $H(\mathbf{r}_c)$ zwischen -0.040 und $-0.045 \text{ E}_h \text{ } a_0^{-3}$. Die betragsmäßig größten Werte sind dabei an den exohedralen Bindungen zu finden. Die Werte für die acht Si^1 -Cl-Bindungen direkt am Cluster betragen $0.090 \text{ e } a_0^{-3}$ ($\rho(\mathbf{r}_c)$), $0.146 \text{ e } a_0^{-5}$ ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$) und $-0.050 \text{ E}_h \text{ } a_0^{-3}$

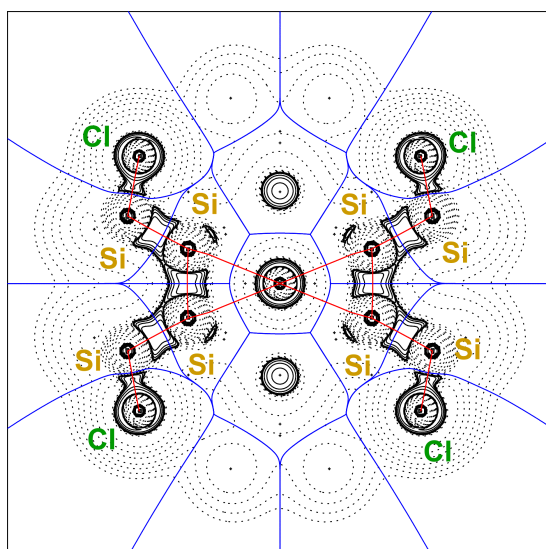


Abbildung 40: Konturliniendiagramm der Laplace-Verteilung $\nabla^2 \rho$ mit den Bindungspfaden (rot) und den eingezeichneten Schnitten durch die Nullflussoberflächen (blau) in $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$. Durchgezogene schwarze Linien in den Konturliniendiagrammen geben Bereiche mit $\nabla^2 \rho < 0$ an, gestrichelte schwarze Linien Bereiche mit $\nabla^2 \rho > 0$. Die gewählte Ebene (σ_h -Ebene) zeigt das zentrale Chloridion und vier $\text{Si}(\text{SiCl})$ -Einheiten. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Tabelle 16: Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$ (in $e a_0^{-3}$), Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ (in a_0^{-5}) und Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ ($E_h a_0^{-3}$) am jeweiligen bindungskritischen Punkt (BCP, \mathbf{r}_c) sowie Wiberg-Bindungsordnungen b (in der NAO-Basis) für die den BCP entsprechenden Atompaaren (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)).

Cluster	BCP	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)$	b
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$	$\text{Si}^{\text{I}}-\text{Si}^{\text{0}}$	0.085	-0.124	-0.040	0.901
	$\text{Si}^{\text{0}}-\text{Si}^{\text{0}}$	0.084	-0.119	-0.040	0.933
	$\text{Si}^{\text{0}}-\text{Si}^{\text{III}}$	0.088	-0.139	-0.045	0.870
	$\text{Si}^{\text{I}}-\text{Cl}$	0.090	0.146	-0.050	0.913
$[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$	$\text{Si}^{\text{I}}-\text{Si}^{\text{0}}$	0.084	-0.122	-0.039	0.900
	$\text{Si}^{\text{0}}-\text{Si}^{\text{0}}$	0.083	-0.116	-0.038	0.928
	$\text{Si}^{\text{0}}-\text{Si}^{\text{III}}$	0.089	-0.146	-0.052	0.875
	$\text{Si}^{\text{I}}-\text{Cl}$	0.090	0.157	-0.050	0.881
	$\text{Cl}_{\text{endo}}^- - \text{Si}^{\text{I}}$	0.013	0.033	0.001	0.052
	$\text{Cl}_{\text{endo}}^- - \text{Si}^{\text{0}}$	0.013	0.032	0.001	0.022

($H(\mathbf{r}_c)$). Während also die vergleichbaren Si-Si-Bindungen gegenüber dem Modellsystem $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ fast gleich bleiben, verringern sich die Elektronendichte und Laplace-Funktionswerte der $\text{Si}^{\text{I}}-\text{Cl}$ -Bindungen geringfügig. Alle Bindungen sind analog zu denen im Modellsystem zu klassifizieren: kovalente Si-Si-Bindung sowie stark polare Si-Cl-Bindungen. Nach Einlagerung des Chloridions ist wie im Modellsystem ebenfalls nur eine

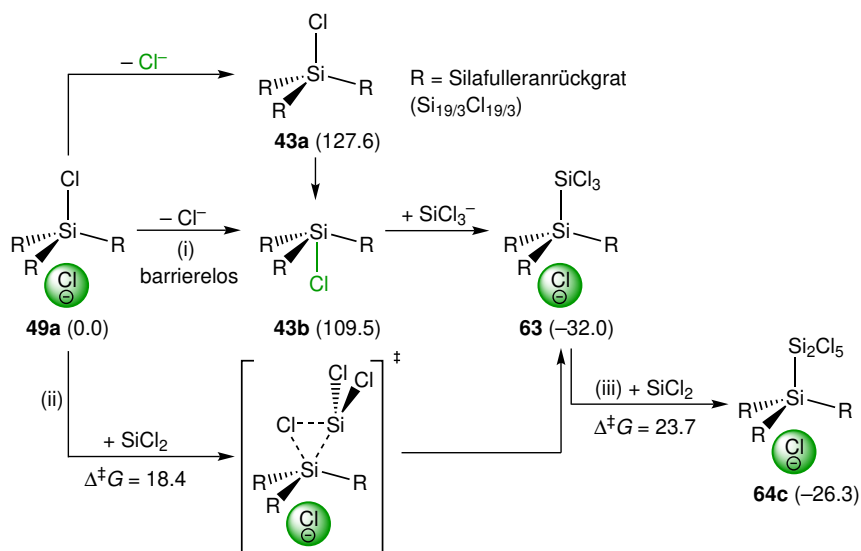
marginale Änderung der Werte für die Si–Si-Bindungen messbar. Am größten sind dabei die Änderungen bei den neu hinzugekommenen exohedralen Bindungen, welche auch wie in $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ die betragsmäßig größten Werte für diesen Bindungstyp besitzen: $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.089 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0.146 e a_0^{-5}$ sowie $H(\mathbf{r}_c) = -0.052 E_h a_0^{-3}$. Im Gegensatz zum Modellsystem erhöhen sich allerdings die Beträge dieser exohedralen BCP leicht. Die $\text{Si}^{\text{I}}\text{–Cl}$ -Bindungen weisen Elektronendichten von $0.090 e a_0^{-3}$, Laplace-Funktionswerte von $-0.157 e a_0^{-5}$ und Energiedichten von $-0.050 E_h a_0^{-3}$ auf und verändern sich somit bei Einlagerung fast nicht. Zwischen den beiden unterschiedlichen endohedralen bindungskritischen Punkten ist quasi kein Unterschied vorhanden und diese sind mit $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.013 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0.33 e a_0^{-5}$ bzw. $0.32 e a_0^{-5}$ sowie $H(\mathbf{r}_c) = 0.001 E_h a_0^{-3}$ ebenfalls kaum von den endohedralen BCP im Modellsystem zu unterscheiden.

Aus dieser Analyse folgt also, dass es bezüglich der Elektronendichtetopologie keine wesentlichen Unterschiede zwischen den endohedralen Bindungen im großen System $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ gibt und diese auch analog durch das kleinere Modellsystem beschrieben werden können. Die aus dem Sigmastellationskonzept zu erwartenden Trends bei einer Einlagerung eines Chloridions können allerdings im Gegensatz zum Modellsystem und zur NBO-Analyse nicht beobachtet werden. Allerdings waren im Modellsystem die Änderungen der Werte an den Cluster-BCP und exohedralen BCP bereits so gering, dass es möglich sein könnte, dass diese nun durch andere, gegenläufige Effekte überlagert werden.

3.4.3.3 Substituentenaustauschreaktionen

In den vorherigen beiden Unterkapiteln wurde der Einfluss von exohedralen Trichlor-silylsubstituenten auf die Thermochemie des Clusteraufbaus sowie auf die endohedrale Bindung untersucht. In der homologen Reihe $[\text{Cl}@\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}]^-$ wird $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ (**4a**) bevorzugt gebildet. Über den Bildungsmechanismus dieser Verbindung ist bisher wenig bekannt, außer dass dieser vermutlich aufbauend auf den bisherigen untersuchten Mechanismen zur Synthese der inversen Sandwichkomplexe^[39] durch Selbstorganisation abläuft. Dabei ist es wahrscheinlich, dass bereits beim Aufbau des Clusters die späteren exohedralen Silylgruppen in den Intermediaten vorhanden sind, analog zu den synthetisierten ISC mit unterschiedlichen Substitutionsmustern. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob die Silylgruppen auch nachträglich eingeführt werden können. Dabei ist auch die Frage zu klären, inwiefern das endohedrale Chloridion katalytisch bei den auftretenden

Reaktionen wirken kann.



Schema 2: Austauschreaktion eines exohedralen Chlorsubstituenten in $[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$ mit einer Trichlorsilylgruppe über eine (i) chloridkatalysierte S_N1 -Reaktion oder (ii) eine Silyleninsertion sowie (iii) eine mögliche anschließende zweite Silyleninsertion in die nun verfügbare Trichlorsilylgruppe. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger G$ sowie die relative freie Enthalpie ΔG in kcal mol^{-1} sind berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D3/6-31+G(d,p).

In Schema 2 ist dazu die Austauschreaktion eines exohedralen Chlorsubstituenten in $[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$ (**49a**) mit einer Trichlorsilylgruppe dargestellt (zur Wahrung der Übersicht wird dabei die Clusterstruktur nur angedeutet). Der Austausch kann entweder über (i) eine schrittweise nukleophile Substitution erster Ordnung (S_N1), möglicherweise chloridassistent, oder über (ii) eine konzertierte Silyleninsertion ablaufen. Bei der S_N1 -Reaktion wird zunächst ein exohedraler Chlorsubstituent in Form eines Chloridions abgespalten, wonach ein im Reaktionsgemisch vorhandenes Trichlorsilylanion an der nun vorhandenen freien Position nukleophil angreifen kann. Aus den bisherigen Ergebnissen ist hierbei bekannt, dass wegen des starren Silangerüsts kein zusätzliches Intermediat mit einem pentakoordinierten Silicium auftritt. Zur Untersuchung des Einflusses des zentralen Chloridions auf den Reaktionsverlauf wurde für den ersten Reaktionsschritt ein Bindungslängenscan der exohedralen Si–Cl-Bindung in $Si_{20}Cl_{20}$ (**43a**, schwarz) und $[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$ (**49a**, rot) durchgeführt (Abbildung 41).³⁴ In beiden Fällen ist ein deutlicher Anstieg ohne Durchlaufen eines Übergangszustands zu erkennen – dieser würde auf eine $S_N2@C$ -artige Reaktion mit dem endohedralen Cl^- als Nukleophil hindeuten. Verglichen mit den von Bento und Bickelhaupt untersuchten $S_N2@Si$ -Reaktionsverläufen^[91] scheint es sich hier (und

³⁴ Wie auch im Falle des endohedralen $d(\text{Cl}^-[\text{SiR}])$ -Scans (Abbildung 27) wurde dieser unter Anwendung von SMD(DCM) durchgeführt.

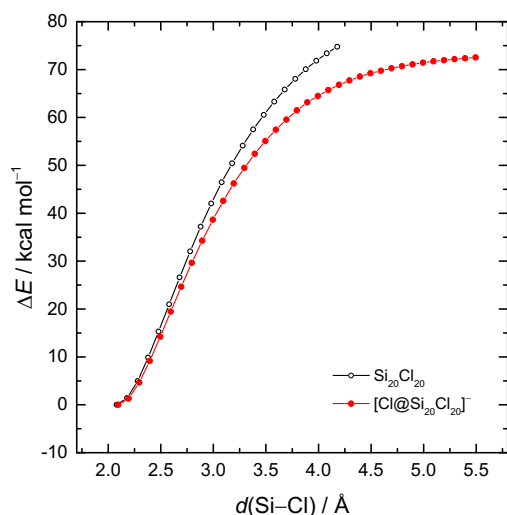


Abbildung 41: Relaxierte Scans der Abstände $d(\text{Si-Cl})$ (exohedrales Cl) in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (schwarz) und $[\text{Cl}@Si_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (rot). Die mit SMD(DCM)-RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Energien sind relativ zur jeweiligen Gleichgewichtsstruktur angegeben.

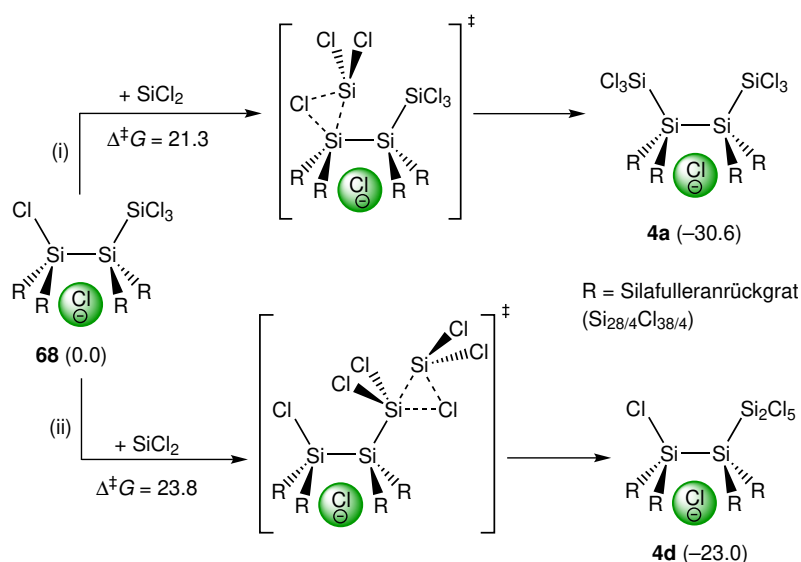
wahrscheinlich auch beim verwandten $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{17}^-$) um einen neuen, vierten zu handeln: Es existiert nur ein Minimum (*single-well* PES), welches aber den Tetrelbindungskomplex darstellt. Der Graph von $[\text{Cl}@Si_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ nähert sich dabei asymptotisch dem Wert 74 kcal mol^{-1} . Die Verbindung bildet dabei ein isoliertes Chloridion und ein Isomer von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ mit 19 exohedralen Si-Cl-Bindungen und einer endohedralen Si-Cl-Bindung. Das vormals endohedrale Chloridion sättigt also die freigewordene Valenz am Siliciumatom ab. Steht dieses Chloridion nicht zur Verfügung, so kommt es folglich nicht zu einer Stabilisierung und die Abstraktion eines exohedralen Chloridions verläuft wesentlich ungünstiger ab, wie im zweiten Graphen für $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ zu erkennen ist. Allerdings fällt die Stabilisierung durch das endohedrale Chloridion nicht stark genug aus, um solch eine Heterolyse in ausreichendem Maße zu katalysieren. Der Grund dafür ist, dass die negative freie Einlagerungsenthalpie eines Chloridions so groß ausfällt – selbst bei Verwendung eines Solvensmodells. Die betrachtete Heterolyse lässt sich formal auch aus zwei Schritten zusammensetzen: Extrusion des endohedralen Chloridions aus dem Cluster mit anschließender Inversion des Siliciumzentrums (Bildung des Isomers **43b** von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$). Die freie Extrusionenthalpie entspricht der negativen freien Einlagerungsenthalpie; sie beträgt also für $[\text{Cl}@Si_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (in Gasphase) $127.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Mit der freien Reaktionsenthalpie des ersten Heterolyseschrittes von $109.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt sich somit eine freie Reaktionsenthalpie für die formale Inversion am Siliciumzentrum von $-18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das dabei gebildete Isomer **43b**, das wegen des starren Clustergerüsts ein sehr gespanntes tetravalentes Siliciumatom aufweist, ist somit um $18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG) beziehungsweise $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$

(ΔE) stabiler als das bisher betrachtete leere Silafulleran. In einer abschließenden Reaktion mit einem SiCl_3^- kann dieses ansonsten labile Intermediat **43b** zu $[\text{Cl@Si}_{21}\text{Cl}_{22}]^-$ (**63a**) weiterreagieren ($\Delta_{\text{R}}G = 141.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

$[\text{Cl@Si}_{21}\text{Cl}_{22}]^-$ kann auch über eine konzertierte Dichlorsilyleninsertion gebildet werden. An dieser Stelle wird nur die Insertion ohne Beteiligung eines katalysierenden^[42,44,448] Amins betrachtet, obwohl dieses auch in der Reaktionslösung während der Synthese anwesend ist. Es wird hier angenommen, dass dieses die relativen Unterschiede zwischen den Pfaden nur geringfügig verändert. Die Reaktionsbarriere ist mit $18.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen überwindbar und eine Reaktion hängt somit nur von der Verfügbarkeit der Edukte ab. Wenn ein Amin vorhanden ist, so kann dieses das notwendige Dichlorsilylen aus Si_2Cl_6 extrudieren.^[42,44] Bei Insertion in **43a**, also ohne Anwesenheit eines endohedralen Chloridions, verringert sich die Barriere leicht auf $17.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es kommt also bei diesem Reaktionstyp zu keiner zusätzlichen Katalyse durch das Chloridion. Zwar sollte dieses die exohedrale Si–Cl-Bindung abschwächen, allerdings wird dies im Übergangszustand ebenfalls mit der sich ausbildenden Si–Si-Bindung stattfinden. Bemerkenswert an der Insertionsreaktion ist zudem ihre Regioselektivität. Diese ist in α -Position am Cluster deutlich herabgesetzt im Vergleich zur β -Position, die sich ergibt, sobald eine Silylgruppe vorhanden ist. Ausgehend von $[\text{Cl@Si}_{21}\text{Cl}_{22}]^-$ ist somit die Insertion eines weiteren Dichlorsilylens in eine silylische Si–Cl-Bindung mit einer freien Aktivierungsenthalpie von $23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich ungünstiger. Daraus folgt, dass Insertionsreaktionen bevorzugt direkt am Cluster stattfinden und somit nach und nach weitere Silylgruppen eingebaut werden, ohne dass es zu einem Kettenwachstum an diesen kommt (bevorzugte Bildung von **64a** gegenüber **64c**).

Dies gilt auch für spätere, sterisch anspruchsvollere Insertionen, wie beispielsweise in Schema 3 für $[\text{Cl@Si}_{31}\text{Cl}_{42}]^-$ (**68**) gezeigt. Die Reaktion direkt am Cluster ist mit einer Barriere von $21.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ immer noch leicht gegenüber der Konkurrenzreaktion an der exohedralen Trichlorsilylgruppe ($\Delta^\ddagger G = 23.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) kinetisch begünstigt. Zudem bildet diese das thermodynamisch bevorzugte Produkt **4a** aus mit $\Delta G = -30.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $-23.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**4d**). Unter Berücksichtigung der freien Extrusionsenthalpie von Dichlorsilylen aus Si_2Cl_6 mit Tetrachlorsilan als Nebenprodukt ($23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) wird nur **4a** exergon gebildet.

Es zeigt sich also, dass innerhalb der untersuchten Reaktionsmöglichkeiten ein Austausch



Schema 3: Regioselektivität der Silyleninsertion in $[\text{Cl}@\text{Si}_{31}\text{Cl}_{42}]^-$ (**68**): (i) Reaktion am Cluster und (ii) Reaktion an der exohedralen Trichlorsilylgruppe. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger G$ sowie die relative freie Enthalpie ΔG in kcal mol^{-1} sind berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D3/6-31+G(d,p).

von exohedralen Chlorsubstituenten durch Trichlorsilylsubstituenten nur mittels Dichlorsilyleninsertionen plausibel ist. Dieser Reaktionstyp zeigt zwar die nötige Selektivität, hängt allerdings davon ab, ob überhaupt Dichlorsilylen als Edukt vorliegt, was unter den vorherrschenden Bedingungen, wie in vergangenen Arbeiten gezeigt, nur mittels Aminkatalyse der Fall ist. Aufgrund der Beschränkung auf Gasphasenreaktionen ohne Aminbeteiligung lassen sich die vorliegenden Ergebnisse für die Silyleninsertion zusätzlich für die Beschreibung der ablaufenden Reaktionen während der durchgeführten Laser-desorptionsionisationsmassenspektrometrie (LDI-MS) heranziehen. Im Experiment^[40] wurden dabei mehrere SiCl_2 -Extrusionen beobachtet, welche der Rückreaktion der hier beschriebenen entspricht. Das dominant erzeugte Signal für $\text{Si}_{31}\text{Cl}_{43}^-$ entspräche dann der Rückreaktion von Pfad (i) in Schema 3 mit einer freien Aktivierungsenthalpie von $51.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ und einer freien Reaktionsenthalpie von $30.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das endohedrale Chloridion im Cluster begünstigt allerdings nicht diesen Reaktionsweg, sondern nur die $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion, welche trotzdem kinetisch deutlich ungünstiger bleibt. Zumindest konnte dabei eine interessante Beobachtung gemacht werden: Von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (**43a**) gibt es ein Isomer **43b** mit einem endohedralen Chlorsubstituenten, welches überraschenderweise stabiler ist.

Ein stabileres Isomer des leeren [20]Silafullerans: Das in Schema 2 beschriebene Intermediat **43b** während der chloridkatalysierten S_N1 -Reaktion hat sich als ein thermodynamisch stabileres Inversionsisomer des leeren [20]Silafullerans **43a** herausgestellt mit einer relativen Energie von $-19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

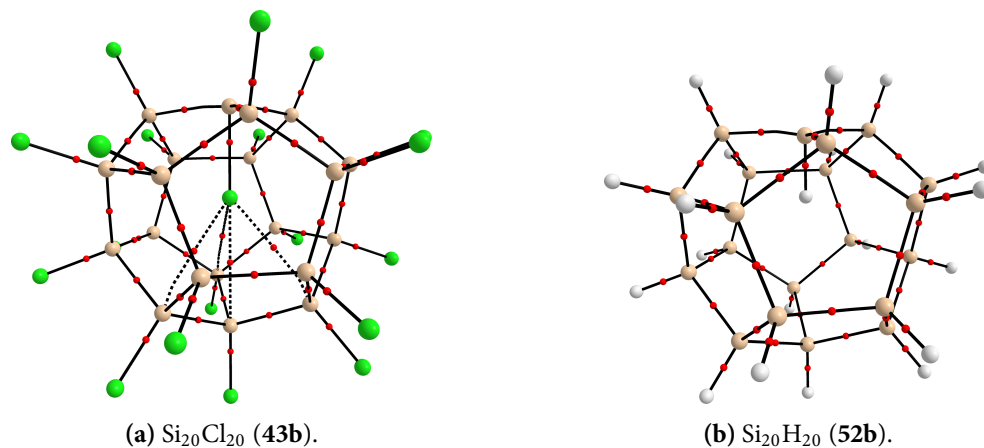


Abbildung 42: Molekulare Graphen von (a) $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und (b) $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ mit je einem endohedralen Substituenten. Schwarze Linien sind Bindungspfade (gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 \text{ e } a_0^{-3}$) und rote Kugeln sind bindungskritische Punkte. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Dieses ist in Abbildung 42(a) in Form seines molekularen Graphen (C_s -Symmetrie) gezeigt. Es entspricht hinsichtlich seiner Geometrie weitgehend seinem Isomer bis auf einen Substituenten, der endohedral steht. Das daran gebundene Siliciumatom weicht wegen der starren Kugelstruktur des Clusters deutlich von seiner gewohnten Tetraederstruktur ab. Der $\text{Si-Si-Cl}_{\text{endo}}$ -Bindungswinkel beträgt 84.7° und die endohedrale Bindung ist mit 2.401 \AA wesentlich aufgeweitet gegenüber gegenüber der exohedralen (2.079 \AA in **43a**). Aufgrund der Geometrie stellt diese Verbindung trotz seiner relativen Stabilität eine sehr labile Spezies dar. Am Siliciumzentrum können Nukleophile hervorragend angreifen und im Falle eines negativen wird an der endohedralen Position wieder das Chloridion mit seiner stabilisierenden Wirkung freigesetzt. Die relative Stabilität widerspricht auf den ersten Blick der chemischen Intuition, da die Struktur deutlich gespannt ist. Um der Frage nachzugehen, wieso dies nun trotzdem der Fall ist, wurde zum Vergleich daher ein zweites Isomerenpaar berechnet mit Wasserstoffsubstituenten anstatt Chlorsubstituenten. Die Struktur von $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ (**52a**) mit 20 exohedralen Substituenten entspricht mit seiner I_h -Symmetrie weitgehend seinem perchloriertem Analogon; die Struktur (C_{3v}) seines Inversionsisomers **52b** ist in Abbildung 42(b) als molekularer Graph dargestellt. Der Bindungswinkel zum endohedralen Substituenten ist mit 90.3° etwas größer als beim Perchlorsystem aber unterscheidet sich immer noch deutlich vom Tetraederwinkel. Ebenso

fällt die Bindungsaufweitung mit 1.552 Å (gegenüber 1.504 Å in **52a**) deutlich geringer aus. Der wesentliche Unterschied ist jedoch, dass dieses Isomer mit einer relativen Energie von 6.7 kcal mol⁻¹ instabiler gegenüber **52a** ist und somit der aus der Geometrie erwarteten relativen Stabilität entspricht. Erst bei wesentlich größeren Silafulleranen ($m \geq 60$) sind Isomere mit endohedralen H-Substituenten wegen ihrer geringeren Gerüstspannung stabiler.^[459] Ein Grund für den Unterschied zwischen den beiden Inversionsisomerpaaren kann unter anderem mithilfe der beiden molekularen Graphen der QTAIM-Analyse aus Abbildung 42 gefunden werden: Während Si₂₀H₂₀ (**52b**) die erwarteten 50 Bindungspfade entsprechend der Anzahl der kovalenten Bindungen aufweist, besitzt Si₂₀Cl₂₀ (**43b**) vier zusätzliche: zwischen endohedralem Chlorsubstituenten und den vier gegenüberliegenden Siliciumatomen (Werte am zentralen BCP: $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.008 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0.023 e a_0^{-5}$, $H(\mathbf{r}_c) = 0.001 E_h a_0^{-3}$). Neben der besseren Donoreigenschaft des mit $q(\text{NPA}) = -0.308 e$ gegenüber $-0.140 e$ deutlich negativeren Chlors (Referenzwerte der exohedralen Substituenten in den Isomeren: $q(\text{NPA}) = -0.273 e$ in Si₂₀Cl₂₀ und $q(\text{NPA}) = -0.054 e$ in Si₂₀H₂₀), kommt diesem System zusätzlich die deutlich längere Si-Cl-Bindung zugute, wodurch der endohedrale Chlorsubstituent nahe am Zentrum des Clusters sitzt. Diese Stabilisierung durch einen zwar partiell negativ geladenen, aber formal neutralen Chlorsubstituenten unter Geometrieänderung wurde bereits beim Halbsandwichkomplex *cyc*-Si₆Cl₁₃⁻ (**26b**) in dieser Arbeit beobachtet sowie experimentell von Stueger *et al.* in einem neutralen teilchlorierten Cyclopentasilan (*cyc*-Si₅Cl₉Ar, Ar = 4-*Tert*-butyl-2,6-dimethylphenyl oder Mesityl) beschrieben.^[440] Um zu überprüfen, ob die Stabilisierung im Perchlorsystem wirklich an den Kontakten des endohedralen Substituenten mit den gegenüberliegenden [SiCl]-Einheiten liegt, wurde zusätzlich ein Vergleich mit dem bekannten Dekasilahexahydrotriquinacensystem Si₁₀Cl₁₆ herangezogen. Hiervon lässt sich ebenfalls ein Inversionsisomer (am zentralen Siliciumzentrum) generieren und mit dem bisher betrachteten Isomer energetisch vergleichen. Da dort nun die gegenüberliegenden [SiCl]-Einheiten fehlen, fällt nun das verzerrte Inversionsisomer 8.1 kcal mol⁻¹ instabiler aus (siehe auch Abbildung 71 im Anhang).

Inversionsisomere von [20]Silafulleranen sind somit dann stabiler, wenn die ungünstige Gerüstspannung durch interne Tetrelbindungsstabilisierungen kompensiert wird. Aus einem direkten Vergleich mit dem unstabilisierten System Si₁₀Cl₁₆ kann geschlossen werden, dass diese Stabilisierung für den perchlorierten Fall *circa* 27 kcal mol⁻¹ beträgt. Es zeigt sich also, dass schon ein Chlorsubstituent aus einer sehr polaren Si-Cl-Bindung ein ausreichend starker Bindungspartner für Tetrelbindungen ist, womit ungewöhnliche Struk-

tur motive stabilisieren werden können. Dies bezieht sich allerdings nur auf einen direkten *in silico*-Vergleich beider möglichen Isomere. In realen Umgebungen sollte Verbindung **43b** aufgrund seiner außerordentlichen Labilität und auch Instabilität gegenüber einer Weiterreaktion von geringer tatsächlicher Bedeutung sein.

3.4.4 Weitere exohedrale Substituenten

Experimentell wurde bereits schon eine Substituentenaustauschreaktion an $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ durchgeführt. Allerdings handelte es sich dabei um eine einfache Hydrierungsreaktion mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.^[40] Unter Erhalt der Käfigstruktur und vollständiger Substitution aller Chlor- durch Wasserstoffatome wird bei solch einer Reaktion $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{H}_{44}]^-$ erhalten. Dies zeigt also, dass mit geeigneten Reagenzien die exohedralen Substituenten ausgetauscht werden können, ohne die generelle Clusterstruktur oder das Chloridion im Innern zu verändern. Aufgrund dessen sollen in diesem Kapitel diese und weitere möglichen Substituenten (X) auf ihren Einfluss auf die Clustereigenschaften (Einlagerungsenergie des Chloridions, adiabatische Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten) hin untersucht werden. Neben den chlorierten und hydrierten Systemen (je teilweise 12 entsprechend substituierte Silylgruppen beinhaltend) sollen zudem noch Perfluor- und Percyanoverbindungen untersucht werden. Unter anderem aufgrund der höheren Gruppenelektro negativität wäre bei diesen eine deutlich höhere Einlagerungsenergie und Elektronenaffinität zu erwarten.

Tabelle 17: Punktgruppen (vor und nach der Einlagerung), erste adiabatische Ionisierungsenergien (1. *IE* in eV) und erste sowie zweite adiabatische Elektronenaffinitäten (1./2. *EA* in eV) der leeren [20]Silafullerancluster $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$, $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$, $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$, $\text{Si}_{32}\text{H}_{44}$, $\text{Si}_{20}\text{F}_{20}$, und $\text{Si}_{20}(\text{CN})_{20}$. Ausgehend von den neutralen Clustern sind die Einlagerungsenergien ΔE_{Einl} in kcal mol^{-1} eines Chlorids sowie für die dann gefüllten Cluster $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ und $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ zusätzlich die ersten adiabatischen Ionisierungsenergien und ersten adiabatischen Elektronenaffinitäten angegeben. Berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Cluster	PG	leer			gefüllt		
		1. <i>IE</i>	1. <i>EA</i>	2. <i>EA</i>	ΔE_{Einl}	1. <i>IE</i>	1. <i>EA</i>
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$	I_h	8.04	4.34	1.84	-138.2	5.50	0.73
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$	T_h	8.18	3.75	1.66	-117.3	6.02	0.74
$\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$	I_h		1.83	-1.24	-77.9		
$\text{Si}_{32}\text{H}_{44}$	T_h		1.91	-0.40	-75.3		
$\text{Si}_{20}\text{F}_{20}$	I_h		5.00	1.89	-155.1		
$\text{Si}_{20}(\text{CN})_{20}$	I_h		5.78	3.13	-177.2		

In Tabelle 17 sind dazu ausgehend von den leeren Clusterverbindungen $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$, $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$,

Si₂₀H₂₀, Si₃₂H₄₄, Si₂₀F₂₀ und Si₂₀(CN)₂₀ die Einlagerungsenergien ΔE_{Einl} und ersten beiden adiabatischen Elektronenaffinitäten aufgelistet. Wie auch die bisher untersuchten Systeme besitzen alle Strukturen I_h -Symmetrie beziehungsweise im Falle von 12 Silylgruppen T_h -Symmetrie. Diese Symmetrieeigenschaften ändern sich ebenfalls nicht bei Einlagerung eines Chloridions oder Addition eines oder zweier Elektronen. Für die Systeme Si₂₀Cl₂₀/[Cl@Si₂₀Cl₂₀]⁻ und Si₃₂Cl₄₄/[Cl@Si₃₂Cl₄₄]⁻ sind zusätzlich noch die adiabatischen ersten Ionisierungsenergien angegeben. Den Orbitalkorrelationsdiagrammen (Abbildungen 29 und 37) entsprechend wird dabei aus dem fünffach- beziehungsweise zweifach entarteten HOMO ein Elektron entnommen, was im Gegensatz zur Addition von Elektronen zu einer Reduktion der vorhandenen Symmetrieelemente führt. Die bei der 1. IE erhaltenen Verbindungen wurden daher nur mit den Punktgruppe C_i (Si₂₀Cl₂₀⁺/[Cl@Si₂₀Cl₂₀]), C_1 (Si₃₂Cl₄₄⁺) und C_{2h} ([Cl@Si₃₂Cl₄₄]) als Minimum berechnet.

Die Einlagerungsenergie eines Chloridions in Si₂₀Cl₂₀ beträgt $-138.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, auch die Addition von Elektronen ist thermodynamisch deutlich bevorzugt mit einer 1. EA von 4.34 eV und einer 2. EA von 1.84 eV. Im Gegensatz dazu ist die erste Ionisierungsenergie mit 8.04 eV sehr ungünstig. Mit einem endohedralem Chloridion ist die 1. EA soweit herabgesetzt, dass diese mit 0.73 eV noch deutlich unter der 2. EA des leeren Clusters liegt. Bei Substitution mit 12 Trichlorsilylresten erhöht sich für den leeren Cluster ΔE_{Einl} auf $-117.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, die 1. EA sinkt auf 3.75 eV und die 2. EA auf 1.66 eV. Die einfache Ionisierung wird ebenfalls ungünstiger mit einer Erhöhung des Wertes auf 8.18 eV. Wie auch im Modellsystem verringert sich bei Anwesenheit eines endohedralen Chloridions die 1. EA auf 0.74 eV und die 1. IE auf 6.02 eV. Verglichen mit diesen chlorierten Verbindungen ist für Si₂₀H₂₀ die Bindungsstärke zum endohedralem Gast mit nur $-73.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich reduziert. Auch die beiden Elektronenaffinitäten liegen mit 1.83 eV und -1.24 eV deutlich niedriger und das soweit, dass die Addition des zweiten Elektrons thermodynamisch nicht bevorzugt ist. Bei Einführung von 12 Silylgruppen ändert sich die Einlagerungsenergie nur unwesentlich mit $-75.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Im Vergleich zum kleinen Si₂₀H₂₀ kann Si₃₂H₄₄ trotz der relativ geringeren Gruppenelektro negativität (H: χ nach Pauling = 2.20^[421], SiH₃: χ nach Pauling = 1.84 umgerechnet aus theor. RIXS - χ = 1.70 nach Carniato *et al.*^[422]) die zusätzliche Ladung durch die aufgenommenen Elektronen offenbar deutlich besser verteilen, was zu größeren Elektronenaffinitäten mit 1.91 eV (1. EA) und -0.40 eV (2. EA) führt. Ersetzt man die 20 exohedralen Chlorsubstituenten mit wesentlich elektronegativeren (bzw. welche, die die negative Ladung besser stabilisieren), so kommt es zu einer Bindungsstärkung beziehungsweise Erhöhung der Elektronenaffinitäten: Si₂₀F₂₀ besitzt

eine Einlagerungsenergie von $-155.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, eine 1. EA von 5.00 eV und eine 2. EA von 1.89 eV. Die Verwendung von Cyanosubstituenten verstärkt diesen Effekt noch einmal deutlich mit $\Delta E_{\text{Einl}} = -177.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, 1. EA = 5.78 eV und 2. EA = 3.13 eV. Diese Trends sind im Einklang mit den von Marsusi und Qasemnazhand^[265] sowie den von Ponce-Vargas und Muñoz-Castro^[293] berechneten.

Tabelle 18: EDA-Ergebnisse (Fragmentierung in Klammern) von $[\text{Cl}@Si_{20}X_{20}]^-$ ($\rightarrow Si_{20}X_{20} + Cl^-$ mit $X = H, F, CN$) und $[\text{Cl}@Si_{32}X_{44}]^-$ ($\rightarrow Si_{32}X_{44} + Cl$ mit $X = Cl, H$). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	$[\text{Cl}^- @Si_{32}Cl_{44}]$	$[\text{Cl}^- @Si_{20}H_{20}]$	$[\text{Cl}^- @Si_{32}H_{44}]$
ΔE_{Int}	-113.1	-71.7	-72.1
ΔE_{Disp}	-13.4	-11.5	-12.3
ΔE_{Pauli}	170.7	163.1	173.7
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-173.1 (64.0%)	-139.0 (62.2%)	-141.7 (60.7%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-97.4 (36.0%)	-84.4 (37.8%)	-91.9 (39.3%)
	$[\text{Cl}^- @Si_{20}F_{20}]$	$[\text{Cl}^- @Si_{20}(CN)_{20}]$	$[\text{Cl}^- @Si_{20}Cl_{20}]$
ΔE_{Int}	-150.2	-166.5	-130.7
ΔE_{Disp}	-12.0	-12.5	-12.7
ΔE_{Pauli}	129.6	154.1	145.7
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-185.3 (69.2%)	-220.5 (71.6%)	-174.4 (66.1%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-82.6 (30.8%)	-87.6 (28.4%)	-89.2 (33.9%)

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

Um weitergehend zu untersuchen, inwiefern die Variation der exohedralen Substituenten die Bindung zum endohedralen Chloridion beeinflusst, wurden einfache Energiedekompositionen für die heterolytische Spaltung in neutralem Cluster und Cl^- durchgeführt. Die Ergebnisse dieser sind in Tabelle 18 enthalten. Bis auf die relativen Lagen der hydrierten Spezies zueinander spiegeln die Interaktionsenergien ΔE_{Int} die Trends der Einlagerungsenergien wider. Aufgrund der fast gleichen Interaktionsenergie in $[\text{Cl}@Si_{32}H_{44}]^-$ fällt die größere Verformbarkeit der darin enthaltenen Silylsubstituenten gegenüber $[\text{Cl}@Si_{20}H_{20}]^-$ stärker ins Gewicht. Generell lässt sich mittels EDA hier eine Korrelation zwischen Einlagerungsenergie und Prozentsatz der elektrostatischen Wechselwirkungen feststellen: Je kleiner die Einlagerungsenergie ist, desto größer ist der Prozentsatz. Die Bindung in $[\text{Cl}@Si_{32}H_{44}]^-$ besitzt nur zu 60.7 % ionische Anteile, in $[\text{Cl}@Si_{20}Cl_{20}]^-$ sind es bereits 66.1 % und schließlich in $[\text{Cl}@Si_{20}(CN)_{20}]^-$ 71.6 % – mit Ausnahme der beiden hydrierten Systeme, die dicht beieinander liegen, nimmt dabei auch der absolute Betrag von ΔE_{Elstat} zu. Bei den Orbitalbeiträgen lässt sich bei den hydrierten Systemen der gleiche Trend feststellen, wie auch vorher bereits bei den beiden chlorierten: Der Wert ist im größeren

System mit Silylgruppen ebenfalls kleiner mit $-91.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $-84.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{Cl@Si}_{20}\text{H}_{20}]^-$. Im Allgemeinen liegen alle Orbitalbeiträge bis auf kleinere Unterschiede relativ dicht beieinander.

Die größtenteils ionisch dominierte Tetrelbindung zwischen endohedralem Chloridion und einem [20]Silafulleran kann also durch Erhöhung der Gruppenelektro negativität beziehungsweise Akzeptoreigenschaften der exohedralen Substituenten und somit der Polarität der exohedralen Bindungen weiter stabilisiert werden. Die stärkste Bindung wird mit Cyanosubstituenten erreicht, welche gute π - und σ -Akzeptoreigenschaften aufweisen und daher in Elektronenakzeptoren wie beispielsweise Tetracyanoethen (TCNE) Verwendung^[460] finden. Elektronenaffinitäten werden analog begünstigt, wobei diese allgemein sehr hoch ausfallen. Auch hier werden die größten adiabatischen Elektronenaffinitäten mit Cyanosubstituenten erhalten, welche mit 5.78 eV (1. EA) wesentlich höher ausfällt als zum Beispiel die von TCNE ($3.17(20) \text{ eV}$ ^[461]) und die bisher beschriebenen Werte^[265] von $\text{Si}_{20}\text{F}_{20}$ deutlich übertrifft. Bei den untersuchten leeren Systemen ist bis auf die beiden hydrierten Fälle auch die Aufnahme eines zweiten Elektrons thermodynamisch günstig. Im Vergleich zu den leeren Clustern verringert sich allerdings die Aufnahmebreiterschaft deutlich, wenn der Cluster ein endohedrales Chloridion beherbergt. Dies beschränkt die tatsächliche Anwendung als beispielsweise Elektronenakzeptoren deutlich, da das endohedrale Chloridion nach der Synthese kaum entfernt werden kann. Entsprechend der hohen Elektronenaffinitäten fallen die Ionisierungsenergien hoch aus. Dabei lässt sich das Elektron aber deutlich leichter entfernen, wenn sich bereits ein endohedrales Chloridion im Cluster befindet.

3.4.5 Variation des endohedralen Gastes

Neben den exohedralen Substituenten lässt sich auch der endohedrale Gast (L) variieren und dessen Einfluss auf die Bindung zum Cluster untersuchen. Im Nachfolgenden wird dabei zum einen das Element bei gleichbleibender negativer Ladung verändert ($L = \text{H}^-, \text{F}^-$), zum anderen zum Chloridion isoelektronische Gäste ($L = \text{K}, \text{Ar}, \text{S}^{2-}, \text{P}^{3-}$) getestet sowie mit einem oder zwei Protonen die eine mögliche Bindung untersucht, wenn der Gast keine Elektronendichte donieren kann. Als Referenzcluster wird in allen Fällen das Modellsystem $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ verwendet. Aufgrund der sehr unterschiedlichen endohedralen Gäste und den daraus resultierenden deutlichen Differenzen der BSSE, werden zum direkten Vergleich

Tabelle 19: Einlagerungsenergien ΔE_{Einl} in kcal mol^{-1} von Cl^- , H^- , F^- , K^+ , Ar , S^{2-} , P^{3-} , H^+ und 2H^+ (unter Angabe der Punktgruppe nachher) in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$. Mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Gast	PG	ΔE_{Einl}	$\Delta E_{\text{Einl}}^{\text{CPC}}$
Cl^-	I_h	-138.2	-133.0
H^-	C_s	-153.6	-136.4
F^-	C_1	-142.0	-138.6
K^+	I_h	40.3	46.6
Ar	I_h	-2.5	1.3
S^{2-}	I_h	-330.6	-296.4
P^{3-}	I_h	-507.8	-396.6
H^+	C_1	-158.7	-158.0
2H^+	C_{2h}	-314.7	-313.5

untereinander die Einlagerungsenergien mit Ausgleichskorrekturen (CPC) angegeben, auch wenn dadurch in einigen Fällen die Bindungsenergien unterschätzt werden. Diese sind zusammen mit den Punktgruppen und den unkorrigierten Werten in Tabelle 20 aufgelistet.

Alle Cluster verbleiben bei Einlagerung einkerniger Gäste in ihrer I_h -Symmetrie außer bei den kleinen Hydrid- und Fluoridionen sowie Protonen. $[\text{H@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ und $[\text{F@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ sind dabei in dieser Symmetrie nur Sattelpunkte dritter Ordnung ($N_{\text{imag}} = 3$)³⁵, wahrscheinlich aufgrund ihres geringen Ionenradius ($r(\text{F}^-)$, $\text{KZ} = 6$) = 1.33 Å^[462]) im Vergleich zum wesentlich größeren Si_{20} -Käfig. Die Energiedifferenzen zwischen tatsächlichen Minima in C_s - (H^-) bzw. C_1 -Symmetrien (F^-) und den I_h -symmetrischen Sattelpunkten betragen allerdings jeweils weniger als 1 kcal mol^{-1} . $[\text{H@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^+$ unterscheidet sich davon deutlich als Sattelpunkt sechster Ordnung in I_h -Symmetrie. Wie auch bei $[\text{H}_2@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]_2^+$ zeigt die Minimumsstruktur am Silankäfig eine deutliche Verzerrung ($\text{L} = \text{H}^+$: C_1 , $\Delta E_{\text{Deform}} = 16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$; 2H^+ : C_{2h} , $\Delta E_{\text{Deform}} = 14.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Die Einlagerung von Gästen mit gleicher Ladung (-1) führt zu relativ ähnlichen ausgleichskorrigierten Einlagerungsenergien $\Delta E_{\text{Einl}}^{\text{CPC}}$ von $-133.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Cl^-), $-136.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (H^-) und $-138.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (F^-). In der Reihe der isoelektronischen Gästen ist eine Korrelation zwischen Ladung und Einlagerungsenergie erkennbar: Die Einlagerung eines positiv geladenen K^+ ist energetisch nicht bevorzugt ($46.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), die des neutralen Argonatoms ist thermodynamisch nahezu neutral ($1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die der Anionen

³⁵ Diese imaginären Moden entsprechen jeweils den Translationsfreiheitsgraden des zentralen Gastes.

werden mit zunehmender Ladung immer stärker bevorzugt (Cl^- : $-133.0 \text{ kcal mol}^{-1} > \text{S}_2^-$: $-296.4 \text{ kcal mol}^{-1} > \text{P}_3^-$: $-396.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Im Gegensatz zum Kaliumkation zeigen die Einlagerungen der ebenfalls positiv geladenen Protonen jedoch jeweils eine deutliche thermodynamische Bevorzugung mit $-158.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{L} = \text{H}^+$) beziehungsweise $-313.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{L} = 2 \text{H}^+$).

Tabelle 20: EDA-Ergebnisse (Fragmentierung in Klammern) von $[\text{L@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^q$ ($\rightarrow \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20} + \text{L}^q$ mit $\text{L} = \text{P}^{3-}, \text{S}^{2-}, \text{F}^-, \text{H}^-, \text{Ar}, \text{K}^+, \text{H}^+$ und H_2^{2+}). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

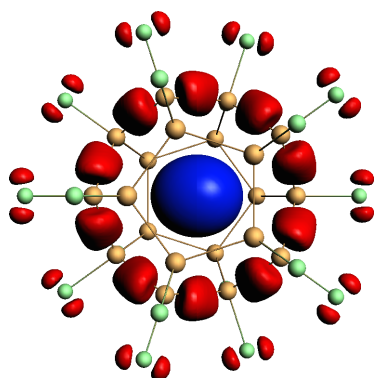
	$[\text{P}^{3-}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$	$[\text{S}^{2-}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$	$[\text{F}^-@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$	$[\text{H}^-@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$
ΔE_{Int}	-479.6	-318.9	-138.5	-137.6
ΔE_{Disp}	-7.1	-10.6	-8.0	-4.7
ΔE_{Pauli}	1230.7	623.6	61.4	199.1
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-968.1 (56.8%)	-555.5 (59.6%)	-123.6 (64.4%)	-216.1 (65.1%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-735.2 (43.2%)	-376.3 (40.4%)	-68.3 (35.6%)	-115.8 (34.9%)
	$[\text{Ar}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$	$[\text{K}^+@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$	$[\text{H}^+@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$	$[\text{H}_2^{2+}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]$
ΔE_{Int}	0.7	38.1	-190.2	-784.2
ΔE_{Disp}	-13.5	-5.9	-4.6	-7.8
ΔE_{Pauli}	51.3	36.7	0.0	0.0
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-22.2 (59.9%)	64.6	79.0	144.5
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-14.9 (40.1%)	-57.2	-264.6	-920.8

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

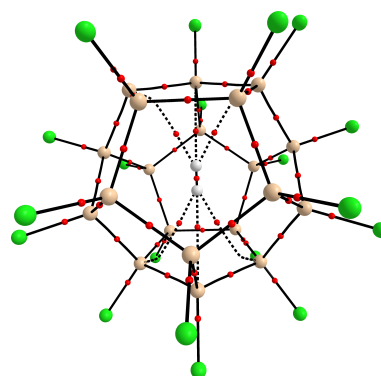
Die Ursache für diese Diskrepanz wie auch für den Unterschied in der Verzerrung des Perchlorsilanclusters bei Einlagerung kann mithilfe der EDA-NOCV ermittelt werden. Die Werte aus den Rechnungen mit geschlossenschaligen Fragmenten sind in Tabelle 20 enthalten. Alle Fragmentierungen sind dabei so gewählt, dass diese aus $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und den jeweiligen endohedralen Gästen zusammengesetzt werden, wobei im Falle von 2H^+ diese als das Dikation H_2^{2+} zusammengefasst werden.³⁶ Bei den Anionen verläuft ΔE_{Elstat} wie erwartet entsprechend der Ladung des Gastes: Sie sinkt deutlich ab von beispielsweise $-123.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{F}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ über $-555.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{S}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^{2-}$ auf $-968.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{P}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^{3-}$. Als chemisch härtere Base^[463] fällt bei Fluorid die elektrostatische Wechselwirkung gegenüber Chlorid wegen der kompakteren Ladungsverteilung etwas geringer aus, beim sehr weichen Hydrid hingegen fällt diese deutlich größer aus ($-216.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diese unterschiedlichen Härten der Anionen haben auch direkten Einfluss auf die Orbitalbeiträge. Mit abnehmender chemischen Härte bei gleicher

³⁶ Dies hat zur Folge, dass wie bereits bei Cl_2^{2-} in den inversen Sandwichkomplexen die Interaktionsenergie wegen des sehr instabilen, geladenen Fragmentes deutlich negativer als die Bindungsenergie ist.

Ladung und mit zunehmender Ladung des Gastes nehmen damit die Orbitalbeiträge zu von $-68.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($L = F^-$) über $-115.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (H^-) und $-376.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (S^{2-}) bis schließlich $-735.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (P^{3-}). Inklusiv dem neutralen Argonatom überwiegen dabei stets prozentual die ionischen Beiträge (56.8–65.1 %). Innerhalb der Anionen nimmt deren Bedeutung allerdings mit zunehmender Ladung ab. Hier wird die erwartete Steigerung der ionischen Beiträge durch die der Orbitalbeiträge übertroffen. Beim Kaliumkation tritt nun der Fall ein, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem positiven Si_{20} -Kern in direkter Nachbarschaft abstoßend sind mit $64.6 \text{ kcal mol}^{-1}$.³⁷ Diese ist ausschlaggebend für die positive Einlagerungsenergie. In den beiden anderen Kationensystemen sind die elektrostatischen Beiträge mit $79.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($L = H^+$) und $144.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (H_2^{2+}) ebenfalls positiv. Da diese beiden Gäste über keinerlei Elektronen verfügen, ist in beiden Komplexsystemen keine Pauli-Repulsion zwischen den Fragmenten vorhanden. Die stabile Bindung zwischen diesen wird durch den Orbitalterm mit $-264.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ beziehungsweise $-920.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt. Dieser Beitrag enthält größtenteils die Ladungsdonierung aus dem neutralen Cluster zu den leeren Fragmenten, also in umgekehrter Richtung wie bisher in den anionischen Systemen beobachtet. Da hauptsächlich aus dem σ - Si_{20} -Gerüst Ladungsdichte entnommen wird (in Abbildung 43(a) exemplarisch für $[H_2@Si_{20}Cl_{20}]^{2+}$ dargestellt), kommt es dabei zu einer Verzerrung der Clusterstruktur.



(a) $\Delta E_{\text{Orb}}(1) = -821.5$, $|v| = 2.00$, $Si_{20}Cl_{20} \rightarrow H_2^{2+}$.



(b) Molekularer Graph.

Abbildung 43: (a) Größter Beitrag zur NOCV-Deformationsdichte $\Delta\rho$ in $[H_2@Si_{20}Cl_{20}]^{2+}$ in kcal mol^{-1} mit Angabe des Ladungstransfers $|v|$ in e . Blau: Verarmung, Rot: Anreicherung ($0.003 a_0^{-3/2}$ Isoflächen). Methode: RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p). (b) Molekularer Graph von $[H_2@Si_{20}Cl_{20}]^{2+}$. Schwarze Linien sind Bindungspfade (gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 e a_0^{-3}$) und rote Kugeln sind bindungskritische Punkte. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

³⁷ Wegen des Vorzeichenwechsels werden hier keine prozentualen Angaben mehr gemacht.

Im Fall von $[\text{H}_2@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^{2+}$ ist der Ladungstransfers dabei so groß (größter Beitrag: $|v| = 2.00$), dass zwischen den beiden Protonen eine kovalente Bindung ausgebildet werden kann. Abbildung 43(b) zeigt hierzu den molekularen Graphen. Der Abstand zwischen den beiden Wasserstoffen ist mit $d(\text{H}-\text{H}) = 0.759 \text{ \AA}$ nur unwesentlich länger als der in molekularem Wasserstoff (selbe Methode: $d(\text{H}-\text{H}) = 0.7501$). Durch den Ladungszufluss besitzen die beiden Wasserstoffe nun einen bindungskritischen Punkt in der Mitte, dessen Werte mit $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.255 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -1.208 e a_0^{-5}$ und $H(\mathbf{r}_c) = -0.303 E_h a_0^{-3}$ circa denen in H_2 ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.262 e a_0^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -1.274 e a_0^{-5}$ und $H(\mathbf{r}_c) = -0.319 E_h a_0^{-3}$) entsprechen.

Mithilfe der Variation des Gastes lässt sich also auch die Art der Bindung zum Perchlorsilancluster modifizieren. In den meisten Fällen korreliert die Einlagerungsenergie mit der Ladung des Gastes entsprechend der hauptsächlich ionischen Natur der Bindung (negativer geladene Ionen binden stärker an den positiv polarisierten Si_{20} -Clusterkern), wobei sich je nach Gast aber auch die Orbitalbeiträge deutlich ändern. Die bisher beobachtete Ladungsdonierung vom endohedralen Gast zum Cluster kann umgekehrt werden, indem dem Gast jegliche Möglichkeit der Donierung genommen wird und somit nur die Rückdonierung übrigbleibt (die in den anderen Fällen zwar auch vorhanden, aber unbedeutend ist). Solch eine umgekehrte Ladungsdonierung vom Cluster zum endohedralen Gast wurde bereits von Kumar und Kawazoe für Iod und Beryllium in $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ berechnet.^[285] Diese fällt in den beiden Protonensystemen so stark aus, dass die Bindung nun hauptsächlich von Orbitalbeiträgen dominiert wird und der beziehungsweise die Gäste chemisch modifiziert werden, *ergo* Reduktion von 2H^+ zu H_2 im zweiten Fall. Offen ist bei diesen Betrachtungen allerdings, wie man in der Praxis andere Gäste als Chlorid einführen kann. Anders als bei den exohedralen Substituenten sollte ein nachträglicher Austausch kaum möglich sein.

3.4.5.1 Elektronen als endohedrale Gäste

Wie bereits bei der Diskussion der Kohn-Sham-Orbitale von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ in Kapitel 3.4.2 erwähnt wurde, resultiert die sternartige Anordnung der $\sigma^*(\text{Si}-\text{Cl})$ -Antibindungen in einem LUMO als deren Linearkombination, welches seine Hauptamplitude im Inneren des leeren Clusters besitzt. Zusätzliche Elektronen in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ beziehungsweise $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$ besetzen dieses Orbital in a_g -Symmetrie. Das resultierende SOMO beziehungsweise HOMO ändert seine Form nur unwesentlich; das Gesamtmolekül verbleibt in seiner Punktgruppe. Auf-

grund dessen liegt es auf der Hand zu untersuchen, ob die zusätzlichen Elektronen in den Anionen als endohedrale Gäste aufgefasst werden können.

Folglich ließe sich von molekularen Elektriden^[464,465] sprechen, in denen bestimmte Elektronen vergleichbar mit den solvatisierten Elektronen in Alkalimetallammoniaklösungen oder Farbzentren (F-Zentren) in ionischen Festkörpern^[466] nicht an Atomen assoziiert sind. Die lokalisierten Elektronen würden dabei mit dem SOMO bzw. HOMO genau die Position im Zentrum des Clusters besetzen, an der sonst der endohedrale Gast, beispielsweise das Chloridion, säße. Diese zentrale Position sollte beispielsweise dem Farbzentrum entsprechen, mit den damit einhergehenden Eigenschaften: unter anderem dem Auftreten eines nichtnuklearen Attraktors (NNA) in der QTAIM-Analyse,^[467] also einem Maximum der Elektronendichte entlang aller Raumkoordinaten (3, -3) ohne vorliegenden Atomkern. Für eine Klassifizierung als molekulare Elektride wurden von Postils *et al.* noch weitere Kriterien eingeführt:^[468] Zusätzlich zum NNA müssen noch ein ELF-Bassin (Elektronenlokalisierungsfunktion nach Becke^[393]) vorhanden sein und die Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ negativ sein (was generell aus einem vorhandenen NNA folgen sollte). Als Beispiel für einen molekularen alkalifreien Elektriden nennen diese in ihrer Arbeit das theoretisch untersuchte^[469] $C_{60}F_{60}^-$. Auch das kleinere $C_{20}F_{20}^-$ weist solche Charakteristika auf.^[470,471] Zusammen mit den Erkenntnissen aus der Orbitalanalyse legen diese Untersuchungen nahe, dass es sich beim homologen $Si_{20}Cl_{20}^-$ auch um ein molekulares Elektrid handeln sollte. Somit könnte auch diese Verbindung ein vielversprechender Kandidat für Materialien mit nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften sein.

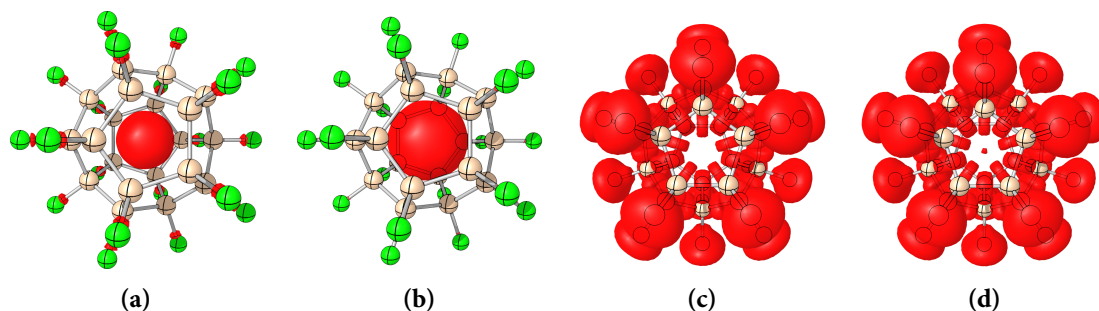


Abbildung 44: Spindichten von $Si_{20}Cl_{20}^-$ ((a) RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) und (b) MP2/6-311++G(2d,2p)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p), $0.0015 a_0^{-3/2}$ Isoflächen) sowie ELF-Darstellungen (0.75 Isoflächen) von (c) $Si_{20}Cl_{20}^-$ und (d) $Si_{20}Cl_{20}^{2-}$ mit RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Ein weiteres Indiz dazu stellt die Spindichte im Radikalanion dar. Diese ist in Abbildung 44(a) dargestellt. Es ist dort zu erkennen, dass der größte Teil tatsächlich im Zentrum des Clusters sitzt; nur sehr geringe Anteile sind über die Chlorsubstituenten delokalisiert. Um

Artefakte aus der Methode, insbesondere dem Basissatz, auszuschließen, ist daneben in Abbildung 44(b) die mittels MP2/6-311++G(2d,2p)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) generierte Spindichte aufgetragen. Diese zeigt qualitativ ein ähnliches Bild, wobei die Dichte hauptsächlich im Clusterzentrum lokalisiert ist. Eine Untersuchung auf ELF-Bassins (Abbildung 44(c)) zeigt jedoch, dass im Zentrum von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ kein solches aufzufinden ist, was für ein dort lokalisiertes Elektron sprechen würde. Zumindest für das Dianion (Abbildung 44(d)) kann wie erwartet ein Bassin, wenn auch nur mit sehr geringem Ausmaß, gefunden werden. Eine Überprüfung auf Methodenabhängigkeit zeigt allerdings, dass mit einer MP2/6-311++G(2d,2p)-Wellenfunktion (siehe Anhang) dort kein Bassin mehr gefunden werden kann.

Neben der Überprüfung auf ein ELF-Bassin wurden auch QTAIM-Analysen durchgeführt um nach nichtnuklearen Attraktoren zu suchen. Unabhängig von den Ergebnissen der ELF-Analyse sollte hier entsprechend den Spindichten immer noch ein Auftreten eines NNA möglich sein. Bei einer RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Wellenfunktion ist dies auch der

Tabelle 21: QTAIM-Analysen mit Fokus auf den kritischen Punkt im Clusterzentrum von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ mit verschiedenen Einzelpunktrechnungsmethoden (Struktur: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)). Die Ladung des NNA-Bassins ist in e angegeben, sein Volumen in a_0^3 .

Methode	NNA (CP)	Ladung	Volumen
RI-PBE-D2/6-31G	nein (3,+3)	–	–
RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)	ja (3,-3)	-0.001	0.24
RI-PBE-D2/6-31++G(2d,2p)	nein (3,+3)	–	–
M06-2X/6-31+G(d,p)	ja (3,-3)	-0.090	24.83
M06-2X/6-31++G(2d,2p)	ja (3,-3)	-0.053	15.85
RI-M06-L/6-31++G(2d,2p)	ja (3,-3)	-0.043	14.46
M06/6-31++G(2d,2p)	ja (3,-3)	-0.026	7.69
M06-HF/6-31++G(2d,2p)	ja (3,-3)	-0.050	13.62
HF/6-31++G(2d,2p)	ja (3,-3)	-0.130	32.98
MP2/6-31++G(2d,2p)	nein (3,+3)	–	–

Fall (Tabelle 21). Das zugehörige Bassin fällt jedoch mit einem Volumen von $0.24 a_0^3$ und einer darin enthaltenen Ladung von nur $-0.001 e$ sehr gering aus. Die meiste hinzugekommene Ladung bei der Aufnahme eines Elektrons von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ liegt also in den atomaren Bassins: $\Delta q(\text{QTAIM}, \text{Si}) = -0.027 e$ und $\Delta q(\text{QTAIM}, \text{Si}) = -0.021 e$.³⁸ Wie auch bei den

³⁸ Über den Grund, wieso Silicium mehr Ladung aufnimmt als das elektroneγαtivere Chlor kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Eine Hypothese wäre, dass immer noch ein beträchtlicher Teil der Ladung im Clusterinnern lokalisiert ist, diese aber nicht zum kleinen NNA-Bassin, sondern zu den darum liegenden Si-Bassins gezählt werden.

ELF-Bassins im Dianion kann hier beim Wechsel zu MP2/6-311++G(2d,2p) ein qualitativer Unterschied festgestellt werden: Der vermeintliche NNA ist nur ein gewöhnlicher käfigkritischer Punkt (3,+3), also ein Minimum der Elektronendichte in alle Raumrichtungen. Die Verwendung des gleichen Tripel- ζ -Basissatzes bei PBE führt ebenfalls nur zum Auftreten eines käfigkritischen Punktes. Allerdings führt eine Verkleinerung des Basissatzes (auf 6-31G) auch zu einem Verschwinden des NNA, weswegen nicht von einer systematischen Unterschätzung durch eine zu kleine Basis, sondern nur von einem Artefakt ausgegangen werden kann. Weiterführende Untersuchungen mit anderen Funktionalen beziehungsweise *ab initio*-Methoden (und zumeist dem großen Basissatz) generieren allerdings wieder einen NNA im Clusterzentrum: Das dazugehörige Bassin fällt hierbei deutlich größer aus als noch bei PBE mit $7.69 a_0^3$ und $-0.026 e$ (M06) bis $32.98 a_0^3$ und $-0.130 e$ (HF). Es lässt sich also folgern, dass zumindest in diesem anionischen System ohne einen Kern als endohedralen Gast die Beschreibung der Elektronendichte kein einfaches Unterfangen darstellt und ein Auftreten eines für ein Elektrizid notwendigen NNA abhängig von der Methode ist. An dieser Stelle kann allerdings auf keine höher korrelierte Methode (und größere Basis mit weiterer Augmentierung) zurückgegriffen werden.³⁹ Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei den beobachteten NNA nur um Artefakte (analog zu Beobachtungen in reduzierten Wasserclustern^[473]), die mit besseren Methoden nicht mehr auftreten sollten.

Aus den bei der QTAIM-Analyse gemachten Beobachtungen stellt sich die Frage, inwiefern sich die beiden Dichten, RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) und MP2/6-311++G(2d,2p), des Mono- beziehungsweise Dianions unterscheiden und welche Auswirkungen dies auf die Anwendbarkeit bisheriger Konzepte, insbesondere Sigmastellation, hat. In Abbildung 45 sind hierzu die mit beiden Methoden berechneten Elektronendichteverteilungen durch die Cluster $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ entlang der Si-Cl-Bindungsachse dargestellt.⁴⁰ In allen vier Graphen sind deutlich die ausgeprägten Maxima an den Kernpositionen zu erkennen. Sowohl bei PBE (Abb. 45(a)) also auch bei MP2 (Abb. 45(b)) geht die Elektronendichte am Clusterzentrum beziehungsweise -mittelpunkt von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ gegen Null und durchläuft dort ein Minimum – in der Gesamtopologieanalyse befindet sich dort der käfigkritische Punkt. Bei Addition eines Elektrons wird insgesamt Ladung angehäuft. Dies ist zumindest in den beiden Abbildungen 45(c) und 45(d) an den Kernen schwer zu erkennen, am Mittelpunkt hingegen weicht die Dichte nun von Null ab. Für PBE fällt dies dabei stärker aus mit

³⁹ Eine weiterer Lösungsansatz wäre die Verwendung eines Geistatoms mit geeigneten Basisfunktionen im Clusterzentrum.^[472] Diese Strategie wird hier allerdings nicht weiter verfolgt.

⁴⁰ Aus didaktischen und ästhetischen Gründen wird die gesamte Strecke durch die Cluster abgebildet.

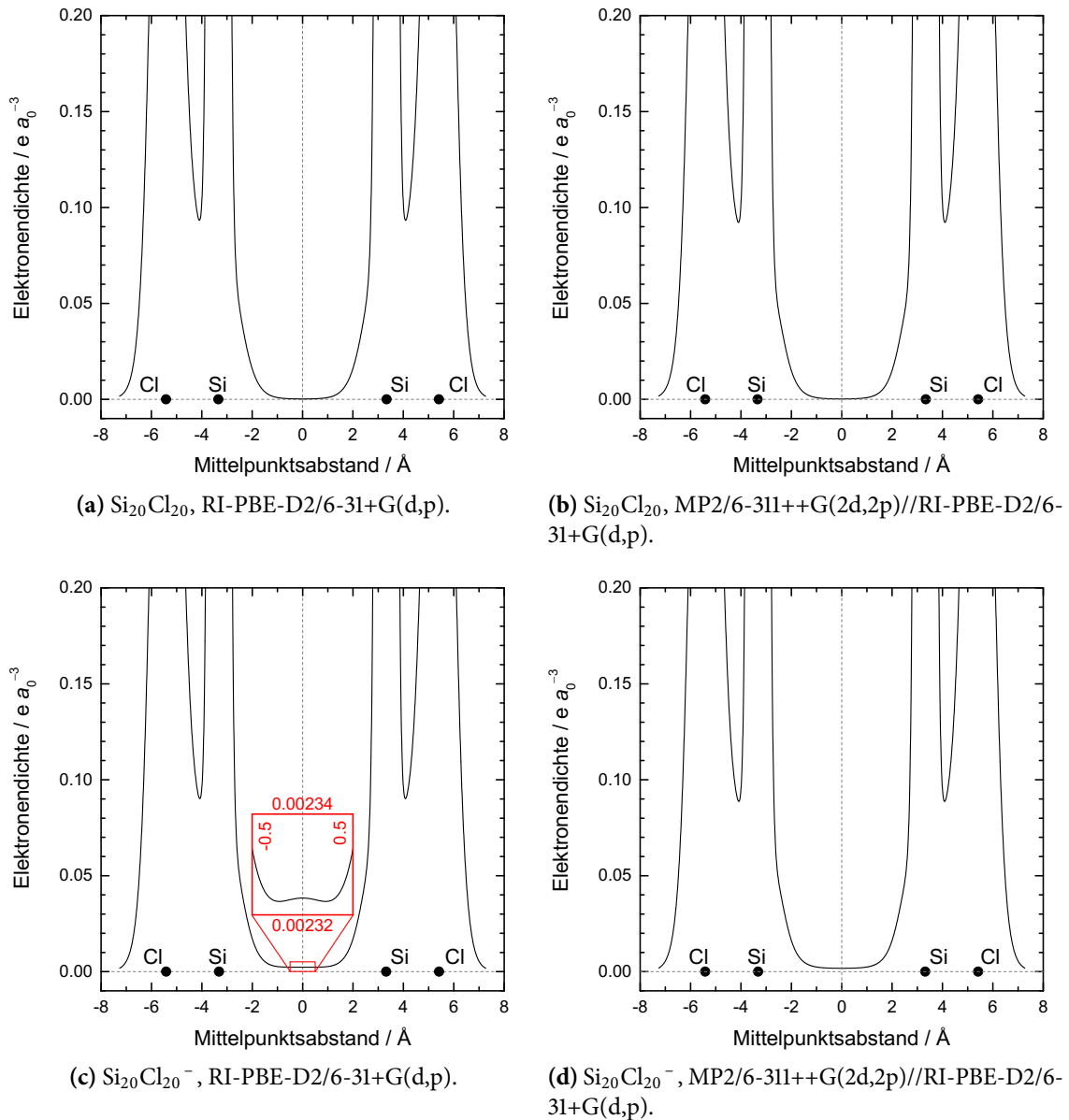


Abbildung 45: Berechnete Elektronendichten $\rho(r)$ entlang der Cl-Si-Achse durch den Mittelpunkt von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ beziehungsweise $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$. In (c) ist in Rot ein Vergrößerungsbereich des Graphen dargestellt.

einem Maximum genau in der Mitte. Diese beiden Graphen zeigen somit also noch einmal den qualitativen Unterschied zwischen den beiden Methoden – ein beziehungsweise kein Auftreten eines NNA.

Im Fall von MP2/6-311++G(2d,2p) stellt sich nun die Frage, wie genau die hinzugekommene Elektronendichte (also die Elektronendichtendifferenz zwischen $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ und $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$) verteilt ist. Gibt es dahingehend zu RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) einen Unterschied, dass über-

haupt keine Elektronendichte am Zentrum angehäuft wird, sondern der Anstieg dort sich nur aus der Superposition der beiden ansteigenden Anhäufungen an den Siliciumkernen ergibt?⁴¹ Um diese Frage zu beantworten, sind in Abbildung 46 für beide Methoden die

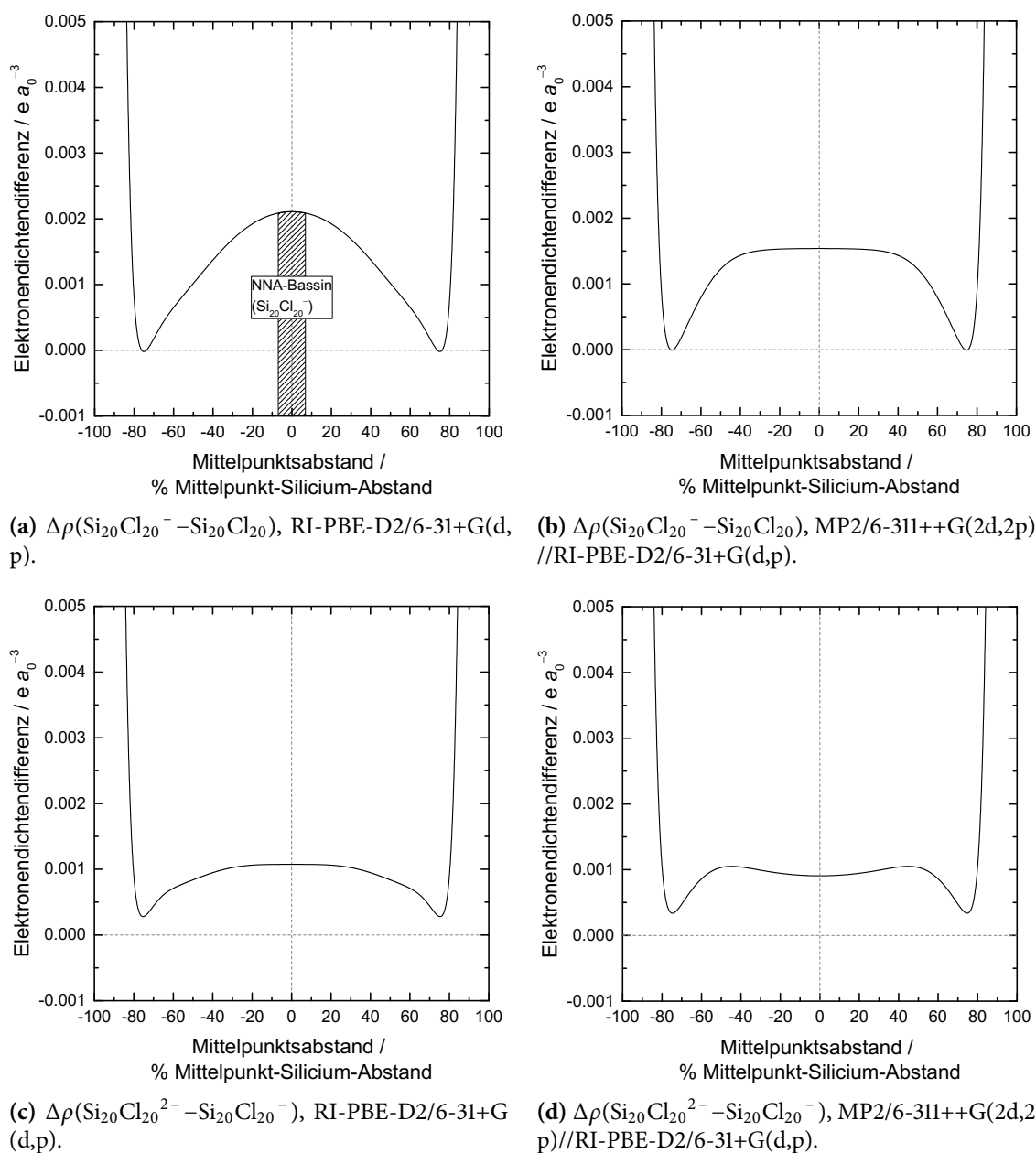
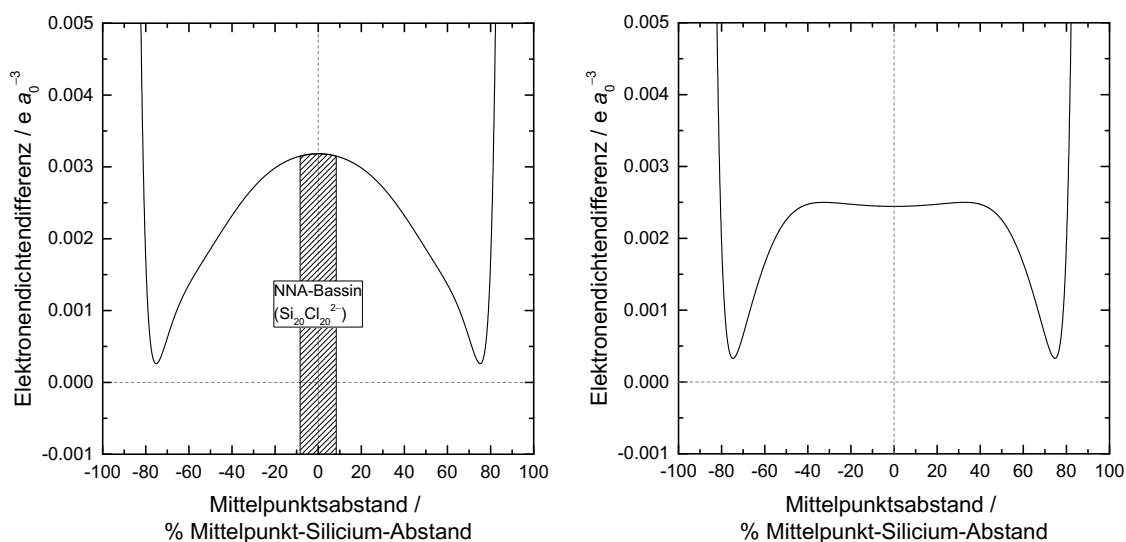


Abbildung 46: Berechnete Elektronendichtendifferenzen $\Delta\rho$ (Molekül 1 – Molekül 2) entlang der Cl-Si-Achse durch den Mittelpunkt von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$, $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ und $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$. Zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Strukturen ist die Abszisse normiert – der abgebildete Bereich gibt also *immer* die Strecke zwischen zwei Siliciumatomen durch den Mittelpunkt der Cluster wieder.

⁴¹ Bei diesem Abstand kann angenommen werden, dass eine Schalenstruktur von Silicium nicht mehr relevant ist und die Dichte stets monoton abfällt.



(a) $\Delta\rho(\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-} - \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20})$, RI-PBE-D2/6-31+G(d,p). (b) $\Delta\rho(\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-} - \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20})$, MP2/6-311++G(2d,2p)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Abbildung 47: Berechnete Elektronendichtendifferenzen $\Delta\rho$ (Molekül 1 – Molekül 2) entlang der Cl–Si-Achse durch den Mittelpunkt von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$. Zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Strukturen ist die Abszisse normiert – der abgebildete Bereich gibt also *immer* die Strecke zwischen zwei Siliciumatomen wieder durch den Mittelpunkt der Cluster.

Elektronendichtendifferenzen $\Delta\rho$ zwischen Anion und Neutralverbindung (Subabb. (a) und (b)) dargestellt. Da sich die Minimumstrukturen der jeweiligen Verbindungen unterscheiden ($d(\text{Z-Si})$ gleich 3.336 Å in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$, 3.318 Å im Radikalanion und 3.303 Å im Dianion, vgl. auch Tabelle 50 im Anhang), sind die Abszissen auf 100 % des Mittel­punkt-Siliciumkern-Abstands normiert. Wegen der Abdeckung des Si–Si-Abstands im Clusterinneren, also des doppelten Abstands, werden dabei 200 % (–100 % bis 100 %) abgebildet. Ausgehend von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ befindet sich für beide Methoden die meiste zusätzliche Ladung im Anion wie erwartet an den beiden Siliciumkernen bei –100 % beziehungsweise 100 %. Davon klar abgetrennt ist eine dritte Anhäufung mit einem Maximum in der Mitte (0 %, Clusterzentrum) zu erkennen. Diese Anhäufung ist im MP2-Fall nahe am Zentrum (*circa* 40 %-Radius) wesentlich flacher, besitzt also eine geringere Steigung als die analoge Dichtendifferenz von RI-PBE-D2/6-31+G(d,p). Qualitativ unterscheiden sich somit die beiden Methoden nicht, quantitativ aber soweit, dass die etwas ausgeprägtere Dichteanhäufung am Zentrum bei RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) das vorheriger Minimum am Zentrum in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ kompensieren und zu einem Maximum in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$ umwandeln kann.⁴² In Abbildung

⁴² Der betroffene Bereich entspricht dem NNA-Bassin und dort gilt als mathematische Voraussetzung für alle Punkte außer dem Mittelpunkt (beide Steigungen sind hier gleich 0) entlang des Abstands r : $\left| \frac{d\Delta\rho(\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-} - \text{Si}_{20}\text{Cl}_{20})}{dr} \right| > \left| \frac{d\rho(\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20})}{dr} \right|$. Nach Durchlaufen der Nullflussfläche zu den Siliciumkernen hin dreht sich diese Beziehung um.

46(a) ist das zum NNA des Anions gehörende Bassin eingezeichnet. Dieses weicht in seiner radialen Ausdehnung von 6.9 % des Mittelpunktsabstands deutlich von der Gesamtausdehnung (begrenzt durch zwei Minima bei ± 75.1 %) der dritten Dichteanhäufung ab. Die vorher berechnete, innerhalb des NNA-Bassins von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ liegende Ladung von nur $-0.001 e$ deckt also nur einen Bruchteil dieser Dichteanhäufung ab, wenn auch jenen Bereich mit der größten Amplitude.

Die gleichen Betrachtungen lassen sich auch für das Dianion anstellen, welches mit RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet ebenfalls einen NNA aufweist, mit MP2/6-311++G(2d,2p) berechnet jedoch nicht (sondern wieder einen käfigkritischen Punkt). Die in den Abbildungen 46(c) und 46(d) gezeigten Elektronendichtendifferenzen zwischen Dianion und Anion zeigen, wie sich die Ladung des zusätzlichen zweiten Elektrons am reduzierten Anion verteilt. Auch lässt sich in beiden Fällen eine dedizierte Anhäufung im Innern des Clusters erkennen. Diese fällt allerdings mit beiden Methoden deutlich geringer aus. Während bei PBE am Mittelpunkt noch ein Maximum liegt, ist dieses nun bei MP2 (wahrscheinlich wegen der Coulomb-Repulsion zwischen den beiden Elektronen) ein lokales Minimum mit zwei gering ausgeprägten Maxima innerhalb der Gesamtanhäufung. Wenn schon beim Monoanion kein NNA aufgefunden wurde, so kann eine solche zusätzliche Ladungsverteilung zum Dianion hin unmöglich dazu führen, dass dieses nun am Clusterzentrum doch einen aufweist, obwohl insgesamt zusätzlich Dichte an diesem Punkt hinzugefügt wurde. Die Summe der beiden Einzelelektronendichtendifferenzen ergibt schließlich die Elektronendichtendifferenzen zwischen Dianion und Neutralverbindung (Abbildungen 47(a) und 47(b)). Das bei RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) miteingezeichnete Bassin des NNA in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$ ist dabei etwas größer als das des Monoanions mit $0.41 a_0^3$ (8.4 %) und $-0.001 e$, erfasst aber wie beim Monoanion ebenfalls nicht den gesamten Bereich der Anhäufung. Die mit MP2 berechnete Verteilung erbt seine Charakteristika von Graph 46(d) und weist somit am Zentrum trotz allgemeiner Anhäufung kein Maximum auf. Es lässt sich daraus schließen, dass es im Extremfall dazu kommen könnte, im Monoanion einen NNA vorzufinden, der dann trotz eigentlich zusätzlicher Anhäufung im Dianion nicht mehr vorliegt. So lässt sich auch die kontraintuitive Beobachtung bei Vergleichseinzelpunktrechnungen mit M06-2X/6-31++G(2d,2p) erklären, bei dem im Dianion wie auch im Monoanion zwar ein NNA gefunden wird, das dazu gehörende Bassin im Dianion allerdings kleiner ist (vgl. Abbildung 89, $10.53 a_0^3$ und $-0.042 e$ gegenüber $15.85 a_0^3$ und $-0.053 e$).

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also, dass aus dem Ausbleiben eines NNA nicht

zwingend folgen muss, dass im Clusterzentrum keine Ladungsdichte bei Addition eines oder zweier Elektronen angehäuft wird – ein NNA ist nach dieser Einschätzung also nur ein hinreichendes Kriterium dafür. Die Ergebnisse würden demzufolge auch nicht zwingend einem Sigmastellationskonzept widersprechen. Es stellt sich allerdings die Frage, inwieweit das NNA-Bassin überhaupt zur Charakterisierung eines endohedralen Elektrons herangezogen werden kann. Die Integration müsste beispielsweise über den ganzen Anhäufungsbereich durchgeführt werden (in der QTAIM-Analyse wird dieser Bereich den Siliciumatomen zugeschlagen).⁴³ Nichtsdestotrotz verbleibt das Fazit, dass bei $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ die bisher aufgestellten Kriterien^[468] für ein molekulares Elektrid nicht erfüllt werden. Im Gegensatz zu den homologen Kohlenstoffverbindungen liegt also der Fall vor, dass die Molekülorbitale zwar ähnlich sind und entsprechende Eigenschaften erwarten lassen, die zusätzliche Ladung sich allerdings aufgrund der unterschiedlichen Elemente anders im Cluster verteilt: Alleine auf die exohedralen Substituenten entfällt fast die Hälfte der zusätzlichen Ladung, die strittige Anhäufung im Zentrum macht nur einen Bruchteil aus. Beim zusätzlichen Elektron in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ kann also bestenfalls nur von einem minder partiell endohedralen Gast gesprochen werden.

3.4.6 Fazit

Die in diesem Unterkapitel behandelten Silancluster und deren Komplexe wurden zum einen analog zu den Sandwichkomplexen untersucht und zum anderen wurden hinsichtlich ihrer besonderen Eigenschaften und möglichen Verwendungen weitere Untersuchungen angestellt. Der maßgebliche Trend, der zur bevorzugten Bildung des experimentell isolierten Komplex $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ gegenüber anderen führt, ist der Aufbau des neutralen Perchlorsilangerüsts: Zum einen besitzt der Dodekaederkern die geringste Clusterspannung und zum anderen sind die zwölf Trichlorsilylgruppen der beste Kompromiss zwischen sterischer Abstoßung und bevorzugter *neo*-Siliciumatomzentrenausbildung. Die Einlagerung eines Chloridions führt zu einer deutlichen Stabilisierung, welche die der Halbsandwichkomplexe und hyperkoordinativen Verbindungen bei weitem übertrifft. Diese Tetrelbindung mit einem μ^{20} -Chloridion ist gegenüber den bisher untersuchten noch einmal deutlich stärker von ionischen Wechselwirkungen dominiert. Obwohl das [20]Siladodekahedran so wie auch die Dekasilahexahydrotriquinacensysteme sehr unflexibel ist, führt diese enorme

⁴³ Die Bestimmung der Gesamtanhäufungsladung ist allerdings für die gewählte Methode mit unterschiedlichen Geometrien weniger trivial, weswegen hier darauf verzichtet werden muss.

endohedrale Stabilisierung dazu, dass das Isomer des leeren Clusters mit einem endohedralen Chlorsubstituenten trotz extremer Bindungswinkel am Silicium stabiler ist. Durch das wegen Sigmastellation besonders niedrig liegende LUMO des leeren Clusters besitzt dieser eine außergewöhnlich hohe Elektronenaffinität. Diese kann mittels geeigneter Variation der exohedralen Substituenten noch deutlich gesteigert werden. Die Substituenten haben ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Bindungsstärke des Chloridions. In beiden Fällen werden mit den Cyanosubstituenten die höchsten Werte erreicht. Die Stärke und Art der Bindung zum endohedralen Gast kann auch durch Variation desselben verändert werden. Zwar wird die Einlagerungsenergie in den meisten Fällen entsprechend der hauptsächlich ionisch dominierten Bindung von der Ladung des Gastes bestimmt, es können allerdings auch mit Protonen unter Ladungsflussumkehr stabile Einlagerungskomplexe gebildet werden, die nicht mehr zu Tetrelbindungen gezählt werden können. Entgegen der ursprünglichen Vermutung konnte in diesem Unterkapitel zudem gezeigt werden, dass es sich bei dem [20]Silafulleran nach Elektronenaufnahme nicht um einen molekularen Elektrid handelt.

3.5 Berechnung von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen

Zur Charakterisierung von Reaktionsprodukten stellt neben der Kristallstrukturanalyse die NMR-Spektroskopie ein wichtiges experimentelles Analysewerkzeug dar. In einigen Fällen lassen sich dabei zusätzlich auch während der Reaktion kurzzeitig auftretende Intermediate beobachten. NMR-chemische Verschiebungen unbekannter Verbindungen lassen sich entweder durch geeignete Rechnungen simulieren oder anhand von bekannten ähnlichen Verbindungen und deren Signalen zuordnen. Da es von den neu synthetisierten Verbindungen mit endohedralen Tetrelbindungen keine ähnlichen literaturbekannten gibt, werden in diesem Kapitel die ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen der chlorierten und hydrierten Spezies quantenchemisch berechnet. Neben der möglichst hohen Genauigkeit liegt das Augenmerk dabei auf dem Vergleich von Neutralverbindung mit den jeweiligen Chloridaddukten.

3.5.1 Perchlorsilane

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt,^[385,474] dass bei der Berechnung von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen in Silanen mit direkt benachbarten Chlorsubstituenten die Berücksichtigung von Spin-Bahn (*spin-orbit*, SO)-Kopplungseffekten wichtig ist. Diese SO-Effekte resultieren in der normalen Halogenabhängigkeit (*normal halogen dependence*, NHD) beziehungsweise allgemein dem HALA-Effekt (*heavy atom on light atom effect*),^[475,476] also der typischen Hochfeldverschiebung des direkt an das Halogenatom gebundenen Kerns. Die NHD ist sowohl von der Anzahl als auch vom Typ des Halogens abhängig (die Stärke steigt mit der Masse). Dabei wird im externen Magnetfeld an den schweren Halogenatomen durch Spin-Bahn-Kopplungseffekte Spinpolarisation induziert, welche über einen Fermi-Kontaktmechanismus mit dem magnetischen Moment des gebundenen Atomkerns (hier Silicium) wechselwirkt.^[476,477] Der Betrag der resultierenden Hochfeldverschiebung hängt dabei in besonderem Maße von der *s*-Orbitalbeteiligung an der Bindung zum schweren Element ab.^[476]

In der Vergangenheit wurden ^{29}Si -Verschiebungen inklusive SO-Effekten in chlorierten Silanen mit verschiedenen Ansätzen untersucht: a) empirisches Korrekturschema von nicht-relativistischen Rechnungen,^[42] b) Korrektur von nicht-relativistischen Rechnungen durch in relativistischen Rechnungen berechnete SO-Beiträge^[474] und c) direkte Berechnung in relativistischen Rechnungen.^[385] Im Folgenden soll nun die simpelste (aber nicht zwingend ressourcenschonendste) Strategie verfolgt werden, also die direkte Berechnung eines korrekten Wertes unter Einbezug von SO-Kopplungseffekten. Dazu wird auf die Erkenntnisse aus der Veröffentlichung der Arbeitsgruppen Zipse und Holthausen^[474] zurückgegriffen. Als Methode zur Berechnung der Abschirmungskonstante und somit der relativen Verschiebungen wird das darin verwendete Funktional PBE0 in Kombination mit dem Tripel- ζ -Basissatz TZ2P verwendet. Es wird dabei auf die bereits vorhandenen RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen zurückgegriffen. Um zu überprüfen, ob die gewählte Methode verlässliche Werte für eine genaue Zuordnungen in den experimentellen Spektren liefert, werden Verschiebungen eines vorangestellten kleinen Testsatzes mit diversen perchlorierten Silanen (SiCl_4 , Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$, *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**)) berechnet. Diese decken sowohl alle Oxidationszahlen des Siliciums ab (diese gibt gleichzeitig die Anzahl der Chlorsubstituenten an), als auch den Fall einer Tetrelbindung. Als Referenzwerte werden jene von Marsmann *et al.*^[478] und Tillmann *et al.*^[39,40,213] herangezogen.

Tabelle 22: Experimentelle und berechnete ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ von Perchlorsilanen relativ zu TMS. Werte sind in ppm angegeben. Methode: RI-SO-PBE0/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

	Atom	$\delta(\text{Exp.})$	$\delta(\text{Ber.})$	$\Delta\delta$
SiCl_4 ^[478]	Si^{IV}	-18.5	-19.7	-1.2
SiCl_5^-	Si^{IV}	-	-112.7	-
Si_2Cl_6 ^[478]	Si^{III}	-6.1	-4.9	1.2
Si_3Cl_8 ^[478]	Si^{II}	-7.4	-7.6	-0.2
Si_3Cl_8 ^[478]	Si^{III}	-3.7	-2.6	1.1
<i>iso</i> - $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ^[478]	Si^{I}	-31.8	-33.1	-1.3
<i>iso</i> - $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ^[478]	Si^{III}	0.0	1.7	1.7
<i>neo</i> - $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ^[478]	Si^{0}	-80.4	-80.7	-0.3
<i>neo</i> - $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ^[478]	Si^{III}	4.0	4.5	0.5
<i>cyc</i> - $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ ^[213]	Si^{II}	-3.0	-4.4	-1.4
<i>cyc</i> - $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ ^[39]	Si^{II}	-21.7	-23.7	-2.0
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$	Si^{I}	-	-25.3	-
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$	Si^{I}	-	-22.8	-
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ ^[40]	Si^{0}	-60.4	-63.3	-2.9
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ ^[40]	Si^{I}	31.1	30.1	-1.1
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ ^[40]	Si^{III}	10.3	13.5	3.2
MAE				1.4

In Tabelle 22 sind die experimentellen und berechneten ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ gegenübergestellt. Die berechneten Werte für die bekannten Verbindungen haben dabei einen sehr guten mittleren absoluten Fehler (*mean absolute error*, MAE) von 1.1 ppm und streuen gleichermaßen in beide Richtungen. Der maximale Fehler tritt für das Dianion *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ mit -2.0 ppm auf. Ausgehend davon lassen sich nun die unbekanntes Verbindungen SiCl_5^- (**6**), $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (**43a**), $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ (**49a**) und $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ (**4a**) charakterisieren. SiCl_5^- stellt das Chloridaddukt von SiCl_4 dar mit einem pentakoordinierten Siliciumatom. Nach Addition des Chloridions wird der Wert sehr stark hochfeldverschoben von -19.7 ppm zu -112.7 ppm. Diese chemische Verschiebung liegt damit im Bereich der von Steinhauer *et al.* synthetisierten pentakoordinierten Silicate: zum Beispiel $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ mit -111 ppm^[135] und $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_n\text{Cl}_m]$ ($n = 2-4$, $m = 1-3$) mit -97.2 bis -94.7 ppm.^[136] Diese Hochfeldverschiebung bei Adduktausbildung ist bei *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ ($\delta(^{29}\text{Si}) = -4.4$ ppm) zum Dianion hin (-23.7 ppm) geringer ausgeprägt.⁴⁴ Beim [20]Perchlorsilafulleran ist kaum noch eine Änderung durch Chlorideinla-

⁴⁴ Die von Dai *et al.*^[211] berechnete Tieffeldverschiebung bei Planarisierung des Siliciumatomgerüsts kann auch unter Berücksichtigung von SO-Beiträgen bestätigt werden ($\delta(^{29}\text{Si}) = 14.1$ ppm, *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ in Dianionstruktur, D_{6h} -symmetrisch). Dieser Effekt ist umgekehrt zu der beobachteten Hochfeldverschiebung bei Verzerrung von SiCl_4 in Adduktgeometrie (C_{3v} -symmetrisch, $\delta(^{29}\text{Si}) = -29.1$ ppm).

gerung feststellbar. Die ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}^-$ ist mit -22.8 ppm sogar leicht tieffeldverschoben im Vergleich zu $\delta(^{29}\text{Si}) = -25.3$ ppm in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$. Ponce-Vargas und Muñoz-Castro konnten für die analogen Siliciumkerne (Si^{I}) in den Systemen $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ und $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ mit der Methode OPBE/TZ2P die umgekehrte Beobachtung machen (Hochfeldverschiebung).^[293] Das experimentell isolierte System $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ (**4a**) besitzt berechnete chemische Verschiebungen von -63.3 ppm (Si^{O}), 30.1 ppm (Si^{I}) und 13.5 ppm (Si^{III}). Die Abweichungen zu den experimentellen Werten dieser Verbindung liegen mit -2.9 ppm, -1.1 ppm beziehungsweise 3.2 ppm immer noch sehr niedrig, der MAE erhöht sich leicht auf 1.4 ppm. Ähnlich gute Werte für dieses System wurden von Ponce-Vargas und Muñoz-Castro mit der Methode OPBE/TZ2P erhalten.^[293]

3.5.2 Silane und partiell chlorierte Monosilane

Experimentell wurden Spektren nicht nur von $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$, sondern auch von der hydrierten Verbindung $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{H}_{44}]^-$ aufgenommen. Um auch diese Charakterisierung abzusichern, werden im Folgenden Verschiebungen von Silanen berechnet. Aufgrund des Erfolgs der bisherigen Methode bei den Perchlorsilanverbindungen wird diese zunächst auch hier angewendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 aufgelistet (abgekürzt als PBE0//PBE). Auch hier sind zunächst Vergleichsrechnungen mit bekannten Verbindungen vorangestellt. Dabei handelt es sich größtenteils um H-Analoga zu denen aus Tabelle 22. Als Referenzwerte werden dabei jene von Hahn^[479] aufgeführt. Im Gegensatz zu den Chloranaloga wird nur eine mäßige Übereinstimmung erreicht (MAE = 5.7 ppm). Der maximale Fehler tritt beim Si^{III} -Kern in *neo*- Si_5H_{12} mit -8.5 ppm auf. Es ist dabei auffällig, dass die Abweichung mit der chemischen Verschiebung korreliert. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 48(a) die experimentellen Werte gegen die berechneten aufgetragen. Hier ist eine deutliche Korrelation beider Werte zu erkennen. Aus dieser Auftragung kann eine lineare Regressionsgerade mit einem sehr guten Korrelationskoeffizienten $r = 0.99978$ mit der Gleichung

$$\Delta\delta(\text{Exp.}) = 33.03647 \text{ ppm} + 1.25428 \delta(\text{Ber.}) \quad (61)$$

ermittelt werden. Es liegt nun nahe, mithilfe dieser Gleichung zukünftige berechnete Werte zu korrigieren um eine möglichst hohe Übereinstimmung mit experimentellen Werten

Tabelle 23: Experimentelle und berechnete ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ von Silanen relativ zu TMS. Werte sind in ppm angegeben. „PBE0//PBE“: RI-SO-PBE0/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p), Methode 2 „M06-L//PBE“: M06-L/pcS-2//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p), Methode 3 „M06-L“: M06-L/pcS-2.

	Atom	$\delta(\text{Exp.})$	PBE0//PBE		M06-L//PBE		M06-L	
			$\delta(\text{Ber.})$	$\Delta\delta$	$\delta(\text{Ber.})$	$\Delta\delta$	$\delta(\text{Ber.})$	$\Delta\delta$
SiH_4 ^[479]	Si^{IV}	-95.6	-102.1	-6.5	-93.8	1.8	-93.6	2.0
Si_2H_6 ^[479]	Si^{III}	-103.1	-107.7	-4.6	-100.3	2.8	-101.1	2.0
Si_3H_8 ^[479]	Si^{II}	-115.7	-118.7	-3.0	-113.4	2.3	-115.4	0.3
Si_3H_8 ^[479]	Si^{III}	-98.0	-104.7	-6.7	-97.1	0.9	-97.5	0.5
<i>iso</i> - Si_4H_{10} ^[479]	Si^{I}	-136.3	-135.3	1.0	-133.1	3.2	-136.7	-0.4
<i>iso</i> - Si_4H_{10} ^[479]	Si^{III}	-93.6	-101.4	-7.8	-93.6	0.0	-94.2	-0.6
<i>neo</i> - Si_5H_{12} ^[479]	Si^0	-165.9	-158.5	7.4	-159.7	6.2	-165.3	0.6
<i>neo</i> - Si_5H_{12} ^[479]	Si^{III}	-89.6	-98.1	-8.5	-91.0	-1.4	-91.4	-1.8
$\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$	Si^{I}	-	-62.8	-	-	-	-60.8	-
$[\text{Cl}@_{\text{Si}_{20}}\text{H}_{20}]^-$	Si^{I}	-	-58.3	-	-	-	-57.6	-
$[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{H}_{44}]^-$ ^[40]	Si^0	-58.9	-58.6	0.3	-65.2	-6.3	-65.8	-6.9
$[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{H}_{44}]^-$ ^[40]	Si^{I}	-10.8	-22.9	-12.1	-28.7	-17.9	-25.7	-14.9
$[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{H}_{44}]^-$ ^[40]	Si^{III}	-93.5	-100.6	-7.1	-93.1	0.4	-93.2	0.3
MAE				5.1		3.8		2.6

zu erzielen. Diese Korrektur führt allerdings bei $[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{H}_{44}]^-$ in zwei Fällen zu einer Verschlechterung der berechneten chemischen Verschiebungen im Vergleich zum experimentellen Spektrum. Die im Testsatz enthaltene Siliciumkernart der Silylgruppe wird zwar nun mit einer Abweichung von nur noch 0.4 ppm ($\delta = -93.1$ ppm) besser beschrieben, dafür wird der vorher sehr gut beschriebene Si^0 -Kern im Si_{20} -Clustergerüst nun mit einer Abweichung von 18.4 ppm deutlich schlechter beschrieben ($\delta = -40.5$ ppm). Die Verschiebung des Si^{I} -Kerns hat korrigiert ebenfalls eine größere Abweichung von 15.1 ppm ($\delta = 4.3$ ppm). Der Si^{I} -Kern im hydrierten Modellsystem $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ (**52a**) besitzt eine unkorrigierte chemische Verschiebung von -62.8 ppm, welche wie im perchlorierten Analogon bei Einlagerung eines Chloridions leicht tieffeldverschoben wird zu -58.3 ppm.

Wegen der nur mäßig guten Beschreibung von ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen in hydrierten Silanverbindungen durch RI-SO-PBE0/TZ2P und dem Versagen einer simplen empirischen Korrektur ist eine bessere Methode nötig. Das bereits erfolgreich zur Berechnung chemischer Verschiebungen von ^{29}Si -^[480] und anderen Kernen^[481] angewendete *meta*-GGA-Funktional M06-L stellt einen weiteren aussichtsreichen Kandidaten dar. Die in Kombination mit dem speziell für die Berechnung von chemischen Verschiebungen entwickelten Tripel- ζ -Basissatz pcS-2^[386] ermittelten Werte auf Basis der RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-

3.5 Berechnung von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen

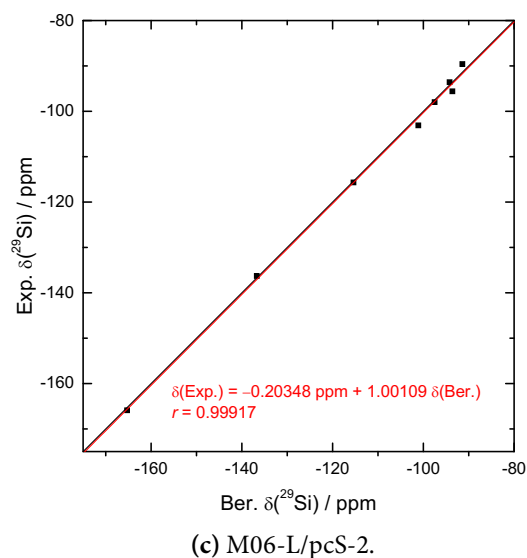
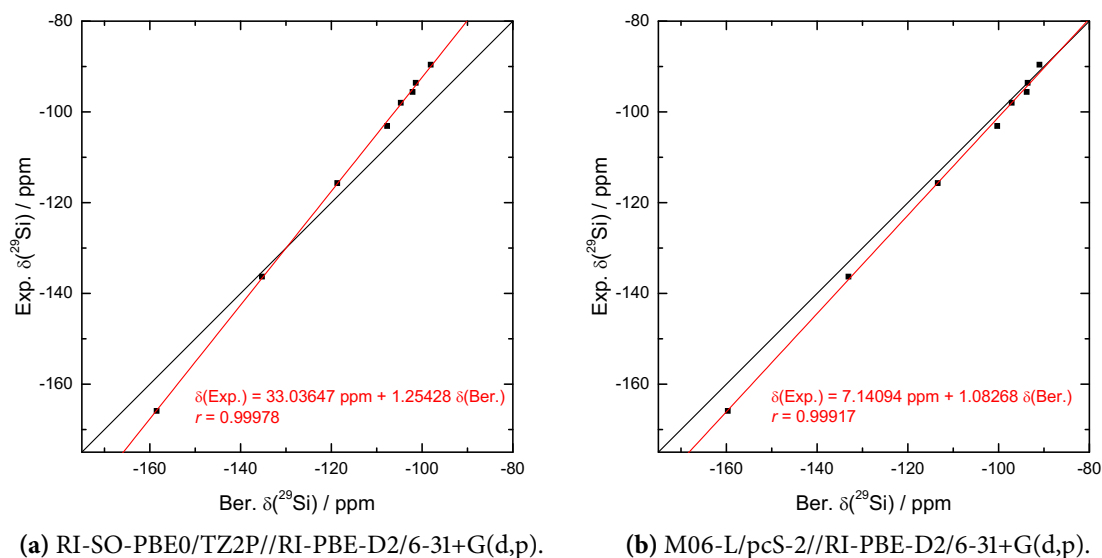


Abbildung 48: Graphische Auftragung der experimentellen gegen die mit verschiedenen Methoden berechneten ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ von Silanen $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ relativ zu Tetramethylsilan (TMS). Schwarz: erste Winkelhalbierende, rot: lineare Regressionsgerade (unter Angabe der Geradengleichung und des Korrelationskoeffizienten r).

Strukturen sind in Tabelle 23 aufgelistet. Es zeigt sich eine deutliche Verbesserung innerhalb der linearen und verzweigten Silane (MAD = 2.3 ppm, MAD aller Systeme: 3.8 ppm). Der maximale Fehler im Testsatz sinkt ebenfalls auf nur noch 6.2 ppm (Si^0 in *neo*- Si_5H_{12}). Die Fehler besitzen zumeist ein positives Vorzeichen, sodass wahrscheinlich ein systematischer Fehler vorliegt (siehe Auftragung der Werte in Abbildung 48(b)). Aus bisherigen Untersuchungen zur Bindungslängenabhängigkeit von chemischen Verschiebungen^[482,483] ist bekannt, dass eine Bindungsaufweitung zu größeren Werten der chemischen Verschiebung

(Tiefeldverschiebung) führt. Da PBE als GGA (ohne *meta*, also ohne Berücksichtigung der kinetischen Energiedichte) Bindungen generell zu lang beschreibt, wurden die Strukturen mit M06-L/pcS-2 nachoptimiert.⁴⁵ Die neu erhaltenen Werte auf M06-L/pcS-2-Strukturbasis sind in Tabelle 23 aufgelistet, die graphische Auftragung der experimentellen Werte gegen diese ist in Abbildung 48(c) dargestellt. Beim Testsatz der einfachen Silane zeigt sich nun eine sehr gute Übereinstimmung (MAD = 1.0 ppm, maximaler Fehler bei SiH₄/Si₂H₆ mit 2.0 ppm). Im Vergleich zu PBE0 werden die Werte der Modellsystemcluster recht ähnlich beschrieben mit -60.8 ppm (Si₂₀H₂₀) und -57.6 ppm ([Si₂₀H₂₀Cl]⁻). Entgegen der sehr guten Übereinstimmung bei den Modellsystemen kommt es bei [Cl@Si₃₂H₄₄]⁻ nun allerdings wieder zu ähnlich ausgeprägten Abweichungen wie bei PBE0. Der Si-Kern der Silylgruppe wird nun mit -93.2 ppm ($\Delta\delta = 0.3$ ppm) sehr gut beschrieben, dafür weicht aber der Wert des Si⁰-Kerns direkt am Cluster mit -65.8 ppm ($\Delta\delta = -6.9$ ppm) stärker ab. Die chemische Verschiebung der zweiten Kernsorte am Cluster (Si^I) wird wie auch bei PBE0 sehr schlecht beschrieben ($\delta = -25.7$ ppm, $\Delta\delta = -14.9$ ppm).

Bei den hydrierten Silanen zeigt sich also ein eher ernüchterndes Bild: Trotz des Erfolgs bei unverzweigten und verzweigten Systemen durch den Wechsel der Methode (sowohl NMR-Rechnung als auch Geometrieoptimierung) können die ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebungen im relevanten Silafulleransystem nicht gut beschrieben werden. Jedoch zeigt sich hier im Vergleich zu bisher publizierten Werten von Verschiebungen in Silafulleranen eine deutliche Verbesserung. Anafcheh, Ghafouri und Hadipour verwendeten zur Berechnung von Silanclustern Si_nH_n unterschiedlicher Größe ($n = 4-60$) die Methode B3LYP/6-311G(d,p) und berichteten für Si₂₀H₂₀ einen Wert für $\delta(^{29}\text{Si})$ von -104.1 ppm.^[257] Aus den in hier gemachten Beobachtungen kann nun geschlossen werden, dass der mit M06-L/pcS-2 berechnete Wert von -60.8 ppm wesentlich näher am tatsächlichen liegt (bei einem Fehler des vergleichbaren Kerns in [Cl@Si₃₂H₄₄]⁻ von -14.9 ppm). Zusätzlich konnte in dieser Arbeit die Beschreibung von unverzweigten und verzweigten Silanen gegenüber bisher berichteten dichtefunktionalbasierten Methoden^[485,486] verbessert werden.

Der Wechsel der Methode führt allerdings dazu, dass SO-Kopplungseffekte nicht mehr berücksichtigt werden.⁴⁶ Im Gegensatz zu den bisherigen perhydrierten Verbindungen ist dies bei einer partiellen Hydrierung nicht mehr unproblematisch. Eine erste Einschätzung soll an der Reihe der Chlorsilane SiH_nCl_{n-4} getroffen werden. In Tabelle 24 sind die mit bei-

⁴⁵ Gemäß des Übersichtsartikels von Peverati und Truhlar^[484] beschreibt M06-L Bindungslängen im Allgemeinen besser.

⁴⁶ In bisherigen ADF-Versionen wird die entsprechende Berechnung mit M06-L nicht unterstützt.

Tabelle 24: Experimentelle und berechnete ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ von Chlorsilanen $\text{SiH}_{4-n}\text{Cl}_n$ relativ zu TMS sowie berechnete Spin-Bahn-Korrekturen $\Delta\delta_{\text{SO}}$. Werte sind in ppm angegeben. Methode 1 „PBE0//PBE“: RI-SO-PBE0/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p), Methode 2 „M06-L“: M06-L/pcS-2.

Atom	$\delta(\text{Exp.})$	PBE0//PBE			M06-L				
		$\delta(\text{Ber.})$	$\Delta\delta$	$\Delta\delta_{\text{SO}}$	$\delta(\text{Ber.})$	$\Delta\delta$	$\delta + \Delta\delta_{\text{SO}}$	$\Delta\delta$	
SiH_4 [479]	Si^{IV}	-95.6	-102.1	-6.5	-0.5	-93.6	2.0	-94.1	1.5
SiH_3Cl [487]	Si^{III}	-36.1	-36.6	-0.5	-3.1	-36.6	-0.5	-39.7	-3.6
SiH_2Cl_2 [487]	Si^{II}	-11.0	-8.5	2.5	-7.4	-8.7	2.3	-16.1	-5.1
SiHCl_3 [487]	Si^{III}	-9.6	-7.3	2.4	-14.1	-1.9	7.7	-16.1	-6.5
SiCl_4 [478]	Si^{III}	-18.5	-19.7	-1.2	-24.3	-4.5	14.0	-28.8	-10.3
MAE				2.1			3.8		5.4

den erfolgreichen Methoden („PBE0//PBE“: RI-SO-PBE0/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p), „M06-L“: M06-L/pcS-2) ermittelten Werte zusammen mit Literaturwerten aufgelistet. Im Fall von PBE0 sind zusätzlich die SO-Korrekturen $\Delta\delta_{\text{SO}}$ als Differenz zwischen relativistischen und nicht-relativistischen chemischen Verschiebungen angegeben:

$$\Delta\delta_{\text{SO}} = \delta_{\text{R}} - \delta_{\text{NR}}. \quad (62)$$

Sobald Chlorsubstituenten vorliegen, zeigt PBE0 eine gleichwertige oder bessere Beschreibung als M06-L, was zu einem insgesamt besseren MAD von nur 2.1 ppm gegenüber 3.8 ppm führt. Mit zunehmender Chlorsubstituentenanzahl macht sich bei M06-L die fehlende Berücksichtigung von SO-Effekten bemerkbar. Auffällig ist hierbei allerdings, dass die chemischen Verschiebungen von M06-L im Gegensatz zu MPW1K/IGLO-III^[474] generell nicht durch die mit SO-PBE0 berechneten Spin-Bahn-Korrekturen zu besseren Werten angepasst werden können und der Fehler überschätzt wird (Vorzeichenumkehr bei $\Delta\delta$ ab zwei Substituenten). Der MAD steigt folglich für die korrigierten Werte $\delta + \Delta\delta_{\text{SO}}$ auf 5.4 ppm. Dieser Sachverhalt wurde in einer weiterführenden Bachelorarbeit von Daniel Goffitzer anhand von Monosilanen mit der selben NMR-Methode aber einer anderen strukturgebenden Methode näher untersucht.^[483] Es hat sich dabei gezeigt, dass ein empirisches, quadratisches Korrekturschema mit einem Korrektursummanden der allgemeinen Form

$$a + b \cdot N(\text{Cl}) + c \cdot N(\text{Cl})^2, \quad (63)$$

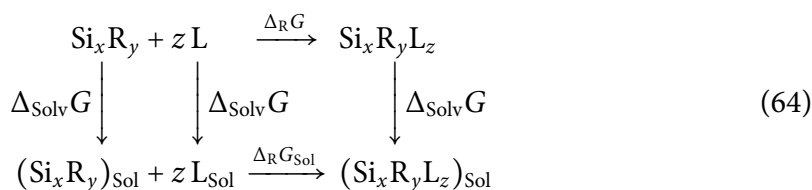
eine deutliche Verbesserung erzielt (Werte für M06-L/pcS-2//mPW1K/6-31G(d,p): $a = 0.04239$, $b = 1.95915$, $c = -1.43076$). $N(\text{Cl})$ gibt in der Formel die Anzahl der Chlorsubstituenten an.

Zusammenfassend sei an dieser Stelle festgehalten, dass der RI-SO-PBE0/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Ansatz eine sehr gute Methode zur Berechnung von ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen an chloresubstituierten Silanen darstellt. Bei perhydrierten Silanen können mit M06-L/pcS-2 deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Offen bleibt an dieser Stelle jedoch, wieso sich die Siliciumkerne des Si_{20} -Käfigs von $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{H}_{44}]^-$ so schlecht beschreiben lassen und wieso M06-L/pcS-2 sich hinsichtlich SO-Effekten nicht so einfach korrigieren lässt wie beispielsweise MPW1K/IGLO-III^[474].

3.6 Lösungsmiteleinflüsse

Die bisherigen Betrachtungen wurden bis auf wenige Ausnahmen für Gasphasensysteme durchgeführt. Somit konnten zwar die Bindungsanalysen systematisch durchgeführt werden, allerdings blieben Solvenseffekte bisher unberücksichtigt. Während dies bei den großen Silafullerankomplexen und der Beantwortung der dortigen thermodynamischen Fragen kein Problem darstellt,⁴⁷ widersprechen bei den kleineren inversen Sandwichkomplexen die berechneten thermodynamischen Trends in Gasphase zum Teil den experimentell (in Lösung) erhaltenen Ergebnissen: Vorhersage einer präferierten Bildung von $\text{cyc-Si}_7\text{Cl}_{15}^-$ (27) gegenüber dem experimentell isolierten $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (1a).

Aufgrund dessen wird nun in diesem Kapitel der Einfluss von Lösungsmiteleinflüssen auf ausgewählte Adduktbildungsreaktionen ionischen Charakters behandelt. Dabei wird auf ein polarisierbares Kontinuumsmodell (*polarizable continuum model*, PCM) als implizites Solvensmodell (mit DCM als Solvens) zurückgegriffen.



Schema 64, angelehnt an den Ausführungen von Cramer,^[347] gibt einen Überblick über die relevanten physikalischen Größen. Ein allgemeines Silan Si_xR_y bildet mit z Liganden

⁴⁷ Zum einen sind die Systeme bereits sehr groß, sodass zusätzliche Silylgruppen diese prozentual nur wenig ändern, zum anderen werden die thermodynamischen Trends größtenteils durch den neutralen Silanaufbau bestimmt, der relativ invariant gegenüber der Inklusion von Solvenseffekten sein sollte.

L ein Addukt $\text{Si}_x\text{R}_y\text{L}_z$ aus. Analog zur Gasphasenberechnung (oben) lässt sich dieselbe Reaktion auch unter Berücksichtigung von Solvenseffekten berechnen (unterer Teil der Gleichung), wobei die freie Reaktionsenthalpie in Lösung, $\Delta_{\text{R}}G_{\text{Sol}}$, erhalten wird. In dieser Arbeit wird dabei entsprechend der Argumentation von Ribeiro *et al.*^[346] der Ansatz verfolgt, die einzelnen Minima unter Verwendung eines Solvensmodells nachzuoptimieren.⁴⁸ Dies führt dazu, dass nicht zwingend jedem Gasphasenminimum ein Solvatminimum zugeordnet werden kann beziehungsweise auch umgekehrt. Generell kann die Beobachtung gemacht werden, dass unter Verwendung von Solvensmodellen mehr Minima gefunden werden können, wie Abbildung 49 zeigt. Die darin dargestellten Strukturen sind unter

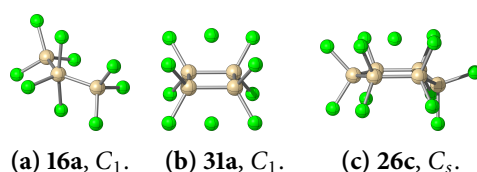


Abbildung 49: Zusätzliche Isomere von (a) Si_3Cl_9^- , (b) $\text{cyc-Si}_4\text{Cl}_{10}^{2-}$ und (c) $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{13}^-$ mit Angabe ihrer Punktgruppe, die unter Anwendung eines impliziten Solvensmodells (mit Dichlormethan als Solvens) im Gegensatz zur reinen Gasphasenrechnung als Minimum vorliegen (SMD(DCM)-RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)).

Verwendung von SMD(DCM) Minimumsstrukturen. Für die nachfolgenden Systeme ist dieser Umstand von geringerer Bedeutung. Jeder betrachteten Gasphasenstruktur kann ohne weiteres eine passende Solvatstruktur zugeordnet werden, wenn auch oftmals in einer niedrigeren Symmetrie (siehe $\text{PG}^{(0)}$, $\text{PG}^{(1)}$ und $\text{PG}^{(3)}$ in Tabelle 25). Die freie Solvationsenthalpie $\Delta_{\text{Solv}}G$ gibt dann jeweils immer den Energieunterschied zwischen den Gibbs-Energien der Moleküle beim Wechsel zwischen Gasphase zur Lösung im Solvens an. Diese wird entsprechend der oben gesetzten Konvention durch die strukturdefinierende Methoden, RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) (ohne und mit SMD), als Differenz berechnet und auf die vorhandenen Einzelpunktenergien addiert, womit alle nötigen Größen berechnet werden können.

In Tabelle 25 sind ausgewählte freie erste Adduktbildungsenthalpien $\Delta G_{\text{Add,Sol}}^{(1)}$ beziehungsweise freie Einlagerungsenthalpien $\Delta G_{\text{Einl,Sol}}^{(1)}$ und freie zweite Adduktbildungsenthalpien $\Delta G_{\text{Add,Sol}}^{(2)}$ mit Chloridionen unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten mit Dichlormethan als Solvens aufgeführt. Bei den kleinen Perchlorsilanen SiCl_4 und Si_2Cl_6 ist die Bildung der hyperkoordinierten Mono- und Dianionkomplexe endergon bis thermoneu-

⁴⁸ Ziel ist die *grobe* Abschätzung von Solvenseffekten auf die Adduktbildungsreaktionen, weswegen zudem auf weitere Skalierungsmethoden, wie beispielsweise von Plata und Singleton verwendet,^[488] verzichtet wird. Zudem wird hier das Chloridion ohne weitere Komplexierung isoliert im dielektrischen Kontinuum angenommen.

Tabelle 25: Freie erste und zweite Adduktbildungsenthalpien $\Delta G_{\text{Add/Einl,Sol}}^{(1/2)}$ mit Chlorid unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (Dichlormethan). Angabe der Punktgruppen PG ohne (0), mit einem Chlorid (1) oder mit zwei Chloriden (3). RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP+SMD(DCM)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Werte in kcal mol⁻¹.

Verbindung	PG ⁽⁰⁾	$\Delta G_{\text{Add/Einl,Sol}}^{(1)}$	PG ⁽¹⁾ (Isom.)	$\Delta G_{\text{Add,Sol}}^{(2)}$	PG ⁽²⁾ (Isom.)
SiCl ₄	T _d	4.8	C _{2v} (6)	15.0	C ₁ (8)
Si ₂ Cl ₆	D _{3d}	-0.5	C _{3v} (18b)	13.5	C ₁ (21)
Si ₆ Cl ₁₂	D _{3d}	-17.6	C _s (26b)	-13.4	D ₂ (1a)
Si ₇ Cl ₁₄	C ₁	-21.3	C ₁ (27)	-5.2	C ₂ (32)
Si ₁₆ Cl ₁₆	C _{2v}	-49.8	C _{2v} (48)		
Si ₂₀ Cl ₂₀	I _h	-81.8	I _h (49a)	2.9 ^[a]	C ₁ (73)
Si ₂₄ Cl ₂₄	C _{2v}	-79.9	C _{2v} (50a)		
Si ₃₂ Cl ₄₄	T _h	-60.4	C ₁ (4a)	6.0 ^[a]	C ₁ (74a)
Si ₃₂ Cl ₄₄	T _h	-60.4	C ₁ (4a)	10.4 ^[b]	C _s (74b)

[a] μ^5 -Cloridion. [b] Koordination an Silylgruppe.

tral: 4.8 kcal mol⁻¹ (SiCl₅⁻, **6**, Steinhauer *et al.* mit CPCM(DCM)-B3LYP/6-311++G(2d): 10.7 kcal mol⁻¹^[136]) und -0.5 kcal mol⁻¹ (Si₂Cl₇⁻, **18b**). Im Vergleich zu den stets exergonen Gasphasenreaktionen sind die Werte also angehoben. Die freien zweiten Adduktbildungsenthalpien sind hingegen im Vergleich zu den Werten der Gasphasenreaktionen deutlich auf 15.0 kcal mol⁻¹ beziehungsweise 13.5 kcal mol⁻¹ herabgesetzt. Sie verbleiben allerdings immer noch im endergonen Bereich – Trends bleiben dabei für diese Systeme bestehen. Der Grund hierfür liegt im ersten Fall in der deutlich stärkeren Stabilisierung des

Tabelle 26: Freien Solvatationsenthalpie $\Delta_{\text{Solv}}G$ für Dichlormethan (DCM) als Solvens in kcal mol⁻¹. Methode: SMD(DCM)-RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Verbindung	$\Delta_{\text{Solv}}G$	Verbindung	$\Delta_{\text{Solv}}G$	Verbindung	$\Delta_{\text{Solv}}G$
		Cl ⁻	-59.8		
SiCl ₄	-4.3	SiCl ₅ ⁻ (6)	-43.7	SiCl ₆ ²⁻ (8)	-154.5
Si ₂ Cl ₆	-6.9	Si ₂ Cl ₇ ⁻ (18b)	-40.8	Si ₂ Cl ₈ ²⁻ (21)	-141.7
Si ₆ Cl ₁₂	-11.1	Si ₆ Cl ₁₃ ⁻ (26b)	-38.7	Si ₆ Cl ₁₄ ²⁻ (1a)	-120.6
Si ₇ Cl ₁₄	-13.4	Si ₇ Cl ₁₅ ⁻ (27)	-38.9	Si ₇ Cl ₁₆ ²⁻ (32)	-115.2
Si ₁₆ Cl ₁₆	-26.2	Si ₁₆ Cl ₁₇ ⁻ (48)	-42.3		
Si ₂₀ Cl ₂₀	-30.4	Si ₂₀ Cl ₂₁ ⁻ (49a)	-44.4	Si ₂₀ Cl ₂₂ ²⁻ (73) ^[a]	-107.9
Si ₂₄ Cl ₂₄	-36.0	Si ₂₄ Cl ₂₅ ⁻ (50a)	-46.9		
Si ₃₂ Cl ₄₄	-39.8	Si ₃₂ Cl ₄₅ ⁻ (4a)	-55.8	Si ₃₂ Cl ₄₆ ²⁻ (74a) ^[a]	-106.7
				Si ₃₂ Cl ₄₆ ²⁻ (74b) ^[b]	-107.6

[a] μ^5 -Chlorid. [b] Koordination an Silylgruppe.

isolierten Chloridions auf Eduktseite ($\Delta_{\text{Solv}}G = -59.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, siehe Tabelle 26) durch das Lösungsmittel gegenüber den Stabilisierungen der einfach negativ geladenen Komplexen SiCl_5^- (**6**, $-43.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Steinhauer *et al.*: $-40.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[136]) und Si_2Cl_7^- ($-54.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Neutralverbindungen SiCl_4 und Si_2Cl_6 fallen mit freien Solvatationsenthalpien von $-4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Steinhauer *et al.*: $-0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[136]) beziehungsweise $-6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger ins Gewicht. Im zweiten Fall werden die beiden Dianionen auf der Produktseite mit $-154.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ beziehungsweise $-141.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich stärker stabilisiert als die beiden Monoanionen auf der Eduktseite, was zur Erniedrigung der freien zweiten Adduktbildungsenthalpie führt.

Die freien Adduktbildungsenthalpien der Halbsandwichkomplexe und inversen Sandwichkomplexe unterschiedlicher Größe in Lösung verhalten sich zu denen in Gasphase analog wie die der kleinen Addukte: Die Halbsandwichkomplexe *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{13}^-$ (**26b**, $\Delta G_{\text{Add,Sol}}^{(1)} = -17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) und *cyc*- $\text{Si}_7\text{Cl}_{15}^-$ (**27**, $-21.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) werden somit weniger exergon gebildet, die inversen Sandwichkomplexe *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**, $-13.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) und *cyc*- $\text{Si}_7\text{Cl}_{15}^{2-}$ (**32**, $-5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) hingegen nun exergon anstatt endergon. Insgesamt bilden sich mit $\Delta G_{\text{Add,Sol}}^{(1+2)}$ gleich $-31.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $-26.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ inverse Sandwichkomplexe bevorzugt aus dem solvatisierten sechsgliedrigen Perchlorsilylsilan und zwei solvatisierten Chloridionen. Bei einem erwarteten ähnlichen Stabilitätstrend des neutralen Perchlorsilanaufbaus in Lösung wie in der Gasphase (Bevorzugung des sechsgliedrigen Rings) bildet sich also in Dichlormethanolösung ausgehend von den Edukten Si_2Cl_6 und Cl^- der Sandwichkomplex *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, was der experimentell beobachteten Reaktion^[36] entspricht.

Bei den Perchlorsilanclustern ist das [20]Silafulleran $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ (**43a**) mit einer deutlich reduzierten freien Einlagerungsenthalpie eines Chloridions von $-81.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ der beste Wirt im Vergleich zu anderen Perchlorsilanclustern unterschiedlicher Größe – sowohl bezüglich Eckenanzahl m als auch Trichlorsilylgruppenanzahl n . Die thermodynamische Dominanz der Einlagerungen gegenüber den Adduktbildungen kleinerer Perchlorsilane bleibt in Lösung trotz deutlicher Anhebung des Wertes (um $56.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) dennoch bestehen. Da dianionische Sandwichkomplexe bei der Beschreibung mittels Solvensmodell stabil sind, könnte man dies für dianionische Chloridaddukte der bereits endohedral funktionalisierten Silafullerane ebenfalls annehmen. Sowohl beim Modellsystem $[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$ (**49a**) als auch bei $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ (**4a**) ist dies aber mit freien zweiten Adduktbildungsenthalpien von $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**73**) beziehungsweise $6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**74a**, μ^5 -Koordination) nicht der

Fall. Die Stabilisierung der Dianionsysteme $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{22}^{2-}$ (**73**) und $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{46}^{2-}$ (**74a**) ist mit freien Solvatationsenthalpien von $-107.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bis $-106.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich geringer als in den kompakteren inversen Sandwichkomplexen. Dianionen auf Silafulleranbasis sollten somit höchstens nur als kurzlebige Intermediate in Lösung eine Rolle spielen.

4 Relative Stabilitäten von unverzweigten und verzweigten Alkanhomologen

Kleine verzweigte Alkane sind stabiler als ihre unverzweigten Isomere (C_nH_{2n+2} , $n = 4-6,8$).^[489] So besitzt beispielsweise Neopentan eine niedrigere Standardbildungsenthalpie als Isopentan, welches wiederum eine niedrigere als *n*-Pentan besitzt (Abbildung 50). Eine

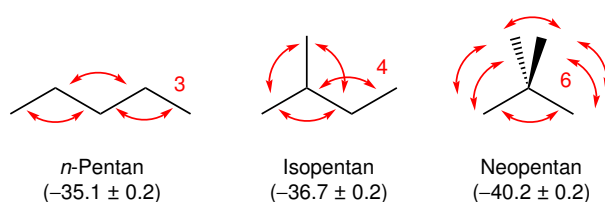


Abbildung 50: Experimentelle Standardbildungsenthalpien^[489] der drei Pentankonstitutionsisomere in kcal mol^{-1} . In Rot dargestellt sind die 1,3-Alkyl-Alkyl-Wechselwirkungen (beziehungsweise Protoverzweigungen nach Wodrich *et al.*^[308]).

wichtige Konsequenz hieraus ist, dass C–C- und C–H-Bindungsenergien nicht konstant sind. Seitdem verlässlichere thermodynamische Daten verfügbar waren,^[490–493] wurden daher verschiedene empirische Methoden entwickelt, um Standardbildungsenthalpien zu berechnen. Am bekanntesten ist wohl die Gruppenadditivätsmethode nach Benson.^[494] Diese Methode arbeitet fragmentbasiert: Jeder Baugruppe eines Alkans wird ein Inkrement zugewiesen und gegebenenfalls werden zusätzliche strukturabhängige Korrekturen eingeführt. Von Allen^[495–497] wurde ein Inkrementensystem entwickelt, welches unter anderem auf attraktiven Wechselwirkungen zwischen nächstgelegenen, nicht kovalent gebundenen Nachbarn¹ basiert. Standardbildungsenthalpien von Alkanen werden dabei aus einem

¹ Die Nomenklatur in der Literatur ist nicht eindeutig. In diesem Zusammenhang sind zumeist *geminale* 1,3-Wechselwirkungen gemeint. Gronert^[498,499] differenziert klar zwischen unterschiedlichen Partnern (H–C–H,

systemgrößenabhängigen Term sowie diesen Korrekturen gebildet. Zusätzlich führte er noch weitere, repulsive Korrekturen für selten auftretende 1,5-H-H-Wechselwirkungen und trigonale Wechselwirkungen in *iso*- und *neo*-Isomeren ein.^[496] Da der systemgrößenabhängige Term einen isodesmischen Aufbau ausgehend von CH₄ darstellt (mit C₂H₆ als CH₂-Bausteinlieferant), ist dieses Additivitätsschema direkt mit dem von Wodrich und Schleyer definierten^[500] vergleichbar. Wodrichs und Schleyers Arbeiten zu diesem Thema führten schließlich zusammen mit anderen zur Formulierung des „Protobranching“-Konzepts,^[308] dem Konzept der Protoverzweigungen, welches 1,3-Alkyl-Alkyl-Wechselwirkungen sowohl in unverzweigte als auch in verzweigten Alkanen umfasst. Es ist äquivalent zu Allens Ausführungen, vernachlässigt allerdings die höheren Korrekturterme (1,5-H-H-Wechselwirkungen und trigonale Wechselwirkungen). Dieses Konzept verwendeten sie um Ring- und Käfigspannungsenergien sowie aromatische Resonanzenergien neu zu bewerten (vergleiche auch Kapitel 3.1). Kritisiert wurde es unter anderem von Gronert^[506–508], welcher sein eigenes Konzept ins Feld führte, und Fishtik^[507,509], welcher insbesondere die Behandlung von Cycloalkanen kritisierte.

Zu den physikalischen Ursachen der Stabilisierung von verzweigten Alkanen gegenüber unverzweigten gibt es zahlreiche Untersuchungen, die im Folgenden dargelegt werden.

Elektronenkorrelation und Dispersion: Pitzer und Catalano führten 1956 die unterschiedliche Stabilität der Alkanisomere auf Elektronenkorrelationseffekte zurück.^[503] Mithilfe von Berechnungen der London'schen Dispersionsenergien^[510–512] für ungebundene Atompaaire konnten sie Standardbildungsenthalpien und Isomerisierungsenergien in ausreichender Übereinstimmung mit den damaligen experimentellen Werten wiedergeben. Auch Allen vermutete,^[495] dass Dispersionseffekte relevant für die attraktiven Wechselwirkungen verantwortlich seien. Da Hartree-Fock-Energien keinerlei Dispersionsbeiträge beinhalten, sind diese nicht in der Lage die Isomerisierungsenergien korrekt wiederzugeben. Wiberg zeigte dies am Beispiel der Butane und Pentane unter Zuhilfenahme von MP2- und MP3-Referenzen.^[513] Auch für die zum jeweiligen Zeitpunkt verfügbaren Dichtefunktionale konnte in zahlreichen Arbeiten gezeigt werden, dass diese solche Korrelationseffekte

H–C–C, C–C–C) und gibt somit Nettowechselwirkungen an. Allen^[495–497] und später Schleyer *et al.*^[308,500] beziehen sich nur auf Bruttowechselwirkungen zwischen zwei ungebundene *geminale* Alkylgruppen (C–C–C). Schleyer *et al.* bezeichnen diese als Protoverzweigungen (*protobranches*). Deitz^[501] untersuchte demgegenüber nur H–C–H-Wechselwirkungen. Generell werden diese als ungebundene, nicht benachbarte oder auch *first-neighbor* Atome/Wechselwirkungen bezeichnet.^[502–505]

nur inadäquat wiedergeben können.^[514–523] Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde unter anderem von Grimme Dispersionskorrekturen für Dichtefunktionale entwickelt – für die meisten Stufen der Jakobsleiter.^[313,323,389,524] Schreiner *et al.* konnten mithilfe der Ausnutzung dispersiver Effekte sterisch überfrachtete Verbindungen^[525] stabilisieren und ähnliche Beobachtungen erklären.^[526] Unter Verwendung von LMO-MP2 konnten Grimme^[516] sowie McKee und Schleyer^[523] zeigen, dass daneben mittelreichweitige Korrelationseffekte verantwortlich sind. Es wurde allerdings bereits ausgeführt, dass lang- (dispersive) und mittelreichweitigen Wechselwirkungen nicht vollständig für die unterschiedlichen Isomerenstabilitäten verantwortlich sind, ein Teil also selbst von Hartree-Fock-Ergebnissen wiedergegeben werden kann.^[308,513]

Hyperkonjugation (Elektronendelokalisierung): Hyperkonjugation oder auch σ -Konjugation^[68,69,527] wurde ebenfalls zur Erklärung der unterschiedlichen Isomerenstabilität herangezogen. Erste Arbeiten hierzu wurden von Brown,^[528] Dewar *et al.*^[529,530] und Pople mit Santry^[504] verfasst. Ma und Inagaki verwendeten die Orbitalphasentheorie und schlussfolgerten aus den Ergebnissen, dass die Präferenz der σ -Kreuzkonjugation zwischen zwei C–H- und einer antiperiplanaren C–C-Bindung in verzweigten Isomeren zur höheren Stabilität führt.^[531] Kemnitz und Mitarbeiter verwendeten unter anderem NBO-Analysen um die sterische Beanspruchung und Delokalisierungsbeiträge in Alkanen zu untersuchen.^[532,533] Laut ihren Rechnungen sind *geminale* $\sigma(\text{C}-\text{C}) \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{C})$ -Wechselwirkungen der dominierende Faktor. Diese Arbeit wurde von Gronert hinsichtlich der verwendeten natürlichen Sterikanalyse^[534] und der zu eingeschränkten Analyse eines einzelnen Effektes kritisiert.^[535]

Elektrostatische (Coulomb-)Wechselwirkungen: Wiberg und Rablen resümierten bei ihren Untersuchungen zu Fluormethanen, dass interne Coulomb-Wechselwirkungen ein wichtiger Faktor zur Stabilisierung von organischen Verbindungen seien.^[536] Ess, Liu und De Proft konnten folglich im Rahmen ihrer Partitionierung von Reaktionsenergien gemäß DFT-Energietermen zeigen, dass zusätzlich zu Korrelationseffekten auch elektrostatische Wechselwirkungen signifikant zur Stabilisierung durch Verzweigung beitragen.^[537]

Geminale Repulsion, das Gronert-Modell: Neben den bisher abgehandelten attraktiven Wechselwirkungen wurden auch stets repulsive Wechselwirkungen diskutiert. Es ist naheliegend, dass in stärker verzweigten Alkanen größerer „sterischer Druck“ herrscht als in unverzweigten – insbesondere bei großen raumfüllenden Strukturen ist dies von Relevanz.^[496,538] Zum Teil werden in nachfolgenden Modellen die relativen Stabilitäten gänzlich über repulsive Wechselwirkungen ausgedrückt. Frühe Arbeiten von Dunitz und Schomaker^[539] sowie Bartell^[505,540,541] ziehen repulsive 1,3-Wechselwirkungen als Erklärung für unterschiedliche C–C-Bindungslängen heran. 2006 formulierte Gronert sein neues Modell, in welchem er Standardbildungsenthalpien ausgehend von $\Delta_f H^\circ(\text{C})$, $\Delta_f H^\circ(\text{H})$, C–C- und C–H-Referenzbindungsenergien und ausschließlich repulsiven *geminalen* 1,3-Wechselwirkungen ausdrückt – höhere Korrekturterme werden der Einfachheit halber explizit ausgelassen.^[498,499] Dieses Modell stellt somit eine Gruppenadditivitätsmethode ähnlich zu der von Benson und anderen dar. Er verwendet dieses Modell allerdings nicht nur zur pragmatischen Berechnung relativer Energien, sondern schreibt ihm auch eine weitreichende physikalische Bedeutung zu. Die Stabilisierung verzweigter Alkane gegenüber unverzweigten rührt demnach ausschließlich daher, dass repulsive *geminale* Wechselwirkungen (H–C–C) durch in Summe weniger repulsive *geminale* Wechselwirkungen (H–C–H, C–C–C) ersetzt werden. Im Gegensatz zum Protoverzweigungskonzept wird also nicht ein gesamter Bruttowechselwirkungsbeitrag, sondern einzelne Nettowechselwirkungen angegeben. Ess, Liu und De Proft konnten diesbezüglich mithilfe Lius Sterikanalyse^[542] aufbauend auf dem Weizsäcker-Funktional der kinetischen Energie²^[543] für ausgewählte Reaktionen bestätigen.^[537] Hier zeigt sich allerdings bereits ein Problem durch unterschiedlich definierten sterischen Energien: Die für die gleichen Reaktionen berechneten natürlichen sterischen Energien zeigen umgekehrte Trends (u. a. durch Inklusion von Pauli-Repulsion),^[537] was mit den Ergebnissen von Kemnitz *et al.*^[532] übereinstimmt. Gronerts Modell wurde von Bartell kritisiert^[508] und Wodrichs und Schleyers isodesmisches Additivitätsschema mit attraktiven Wechselwirkungen wurde zudem als direkte Antwort zu Gronerts Modell konzipiert.^[500]

Weitere Untersuchungen wurden durch Laidig mittels AIM-Analysen von HF-Wellenfunktionen durchgeführt.^[544] Auch wenn diese aufgrund der fehlenden Elektronenkorrelation kritisiert werden können, behalten laut McKee und Schleyer seine Schlüsse auch auf MP2-Niveau ihre Richtigkeit.^[523]

² Definition der sterischen Energie nach Liu als kinetische Energie nach Weizsäcker in Abhängigkeit von der Elektronendichte: $E_s[\rho] \equiv T_W[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \mathrm{d}\mathbf{r}$.

Wiberg untersuchte verschiedene einfach substituierte *n*- und *tert*-Butylderivate (Substituenten H, Li, F, OH, O⁻, NH₃⁺).^[545] Gemäß der höheren Reaktivität von *tert*-Butyllithium ist dieses instabiler als sein unverzweigtes Isomer – die anderen untersuchten Systemen zeigen demgegenüber den gleichen Stabilitätstrend wie die Alkane. Untersuchungen von Perfluoroktansäurederivaten mit der M06-2X/6-311++G(d,p)-Methode zeigen, dass hier höher verzweigte Isomere stabiler sind.^[433,546] Von Ignatieva, Bouznik *et. al.* durchgeführte Rechnungen zu Perfluoralkanen auf HF- und B3LYP-Niveau zeigen zwar eine thermodynamische Präferenz von *iso*-C₅F₁₂ gegenüber dem unverzweigten Isomer, in größeren Systemen hingegen dominieren jedoch unverzweigte Strukturen.^[547,548] Generell sind Perfluoralkane von sehr großer industrieller Bedeutung. Aufgrund der Synthese als Polytetrafluorethylen (PTFE) in einer radikalischen Polymerisation ausgehend von C₂F₄ kommt es allerdings mechanistisch bedingt größtenteils zur Ausbildung von unverzweigten Ketten.^[549] Das Hauptaugenmerk strukturbezogener Forschung liegt bei dieser Verbindungsklasse vor allem auf der Erklärung der im Gegensatz zu *n*-Alkanen auftretenden Helizität.^[550–553]

Ziel dieses Kapitels: Die bisherigen eigenen Ergebnisse (siehe Kapitel 3) und die anderer Arbeiten zu Disproportionierungsreaktionen von perchlorierten und teilchlorierten Silanen zeigen eine deutliche thermodynamische Präferenz zur Bildung verzweigter Isomere.^[36,39,40,42,44,45,165,309,401,442,554–556] Im Vergleich zu den Alkanen fällt der Protoverzweigungseffekt offenbar deutlich stärker aus.^[45] Das Ziel dieses Kapitels war die Ausarbeitung der Ursache für die außerordentliche Stabilität von perchlorierten *neo*-Silanen. Hierzu sollten allgemeine Tetrelane E_nX_{2n+2} (mit E = C, Si, X = H, F, Cl) bis zu *n* = 5 verglichen werden. Das Hauptaugenmerk der Interpretationen wurde auf 1,3-E-E-Wechselwirkungen (Protoverzweigungen) gelegt, trigonale Wechselwirkungen wurden nicht näher betrachtet. Nach einer allgemeinen energetischen Kategorisierung aller Systeme sollten diese hinsichtlich der in der Einleitung beschriebenen physikalischen Effekte (Elektronenkorrelation, Elektrostatik, Sterik, Hyperkonjugation) untersucht werden.

Technische Details: Analog zu Kapitel 3 wurden Geometrieoptimierungen und harmonische Frequenzanalysen mit dem Programmpaket Gaussian 09 (Revision C.01)^[310] unter Verwendung des Funktionals PBE^[311,312] zusammen mit der Grimme-Dispersionskorrektur (D2)^[313] und dem *double-zeta*-Basissatz 6-31+G(d,p)^[314–317] durchgeführt. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde die in Gaussian implementierte *resolution of identity* (RI)-

Näherungsmethode^[319,320] mit einer automatisch generierten Hilfsbasis^[321] verwendet. Alle stationären Punkte wurden durch Frequenzrechnungen als Minima charakterisiert. Die unskalierten Nullpunktsschwingungsenergien und thermischen sowie entropischen Korrekturen für 298.15 K (bei 1 atm) wurden auf diesem theoretischen Niveau mithilfe der in Gaussian 09 implementierten Algorithmen berechnet. Auf Grundlagen der so erhaltenen Gasphasenstrukturen wurden verbesserte Energien mit dem dispersionskorrigierten (D3, mit *zero-damping*)^[323] B2GP-PLYP-Doppelhybridfunktional^[324] berechnet. Wie Abbildung 8(a) (Kapitel 3.1) zu entnehmen ist, sind Bindungsdissoziationsenergien D_e ($= \Delta E$) bei einem Basissatz mit *double-zeta*-Qualität noch nicht vollständig konvergiert, weswegen ein Extrapolationsschema zum Basissatzlimit eingesetzt wurde. B2GP-PLYP in Kombination mit einer CBS-Methode (*complete basis set*) wurde bereits schon erfolgreich von Karton *et al.* verwendet.^[324,521] Daher wurde in diesem Abschnitt auf das in Orca implementierte Zweipunktextrapolationsschema für def2-TZVPP und def2-QZVPP mit den dafür angepassten Koeffizienten $\alpha_{34} = 7.88$ und $\beta_{34} = 2.97$ zurückgegriffen.^[333] Hierbei wird zum einen die SCF-Energie $E_{\text{SCF}}^{\text{CBS(TQ)}}$ mit der von Petersson und Mitarbeitern beschriebenen Methode^[334] aus den berechneten SCF-Energien $E_{\text{SCF}}^{\text{T}}$ (def2-TZVPP) und $E_{\text{SCF}}^{\text{Q}}$ (def2-QZVPP) extrapoliert:

$$E_{\text{SCF}}^{\text{CBS(TQ)}} = E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} + \frac{E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} - E_{\text{SCF}}^{\text{T}}}{e^{(\alpha_{34}\sqrt{4-\alpha_{34}\sqrt{3}}) - 1}} = E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} + \frac{E_{\text{SCF}}^{\text{Q}} - E_{\text{SCF}}^{\text{T}}}{e^{(7.88\sqrt{4-7.88\sqrt{3}}) - 1}}. \quad (65)$$

Zum anderen wird die Korrelationsenergie mit der von Truhlar beschriebenen Methode^[335] extrapoliert:

$$E_{\text{Korr}}^{\text{CBS(TQ)}} = \frac{3\beta_{34} E_{\text{Korr}}^{\text{T}} - 4\beta_{34} E_{\text{Korr}}^{\text{Q}}}{3\beta_{34} - 4\beta_{34}} = \frac{3^{2.97} E_{\text{Korr}}^{\text{T}} - 4^{2.97} E_{\text{Korr}}^{\text{Q}}}{3^{2.97} - 4^{2.97}}. \quad (66)$$

Die Gesamtenergie eines Systems ergibt sich dann als Summe der beiden extrapolierten Energien sowie die funktionalabhängige Dispersionskorrektur E_{Disp} :

$$E = E_{\text{SCF}}^{\text{CBS(TQ)}} + E_{\text{Korr}}^{\text{CBS(TQ)}} + E_{\text{Disp}}. \quad (67)$$

Ansonsten wurden die Einzelpunktrechnungen analog zu denen aus Kapitel 3 mit dem Orca 2.9.1-Programmpaket^[322] durchgeführt. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde der in Orca implementierte RIJCOSX-Algorithmus sowohl für den SCF- als auch MP2-Anteil angewendet (RI (Split-RI-J-Modifikation^[327]) für die Coulomb-Integrale J sowie die *chain of spheres exchange* (COSX)-Näherung^[328,329] für die Austauschintegrale). Für

def2-TZVPP und def2-QZVPP wurden die entsprechenden vordefinierten Hilfsbasen def2-TZVPP/j^[330] und def2-TZVPP/c^[331] beziehungsweise def2-QZVPP/j^[330] und def2-QZVPP/c^[331] benutzt. Es wurden ein Integrationsgitter und ein COSX-Gitter der Stufe 4 benutzt und die in Orca definierten strengen Konvergenzkriterien für den SCF-Schritt (*tightscf*) gewählt.

Für die Isomerengleichgewichte wurden neben Einzelpunktrechnungen auf Doppelhydridniveau auch Einzelpunktrechnungen mit HF (Hartree-Fock)^[353–355] und DLPNO-CCSD (2013), *domain based local pair-natural orbital singles- and doubles coupled cluster*,^[557] in Kombination mit der korrelationskonsistenten Basissatz cc-pVTZ (*triple-zeta*-Qualität) von Dunning^[403–405] sowie der *double-zeta*-Basis 6-31G(d) von Pople (nur HF)^[314–316] herangezogen. Die HF-Rechnungen wurden mit Gaussian 09 (Revision D.01)^[558] und die CC-Rechnungen mit Orca 3.0.3^[322] durchgeführt. Im ersten Fall wurde zusätzlich eine Analyse der natürlichen Atom- und Bindungorbitale (NAO und NBO) mittels NBO 6.0^[559,560] kombiniert mit der anschließenden Löschung aller Nicht-Lewis-NBO-Beiträge durchgeführt, sodass eine Energie $E(\text{HF}_{\text{Lewis}})$ auf Basis der natürlichen Lewis-Strukturwellenfunktion erhalten wurde. Im zweiten Fall wurde zur bestmöglichen Vergleichbarkeit des SCF-Teils mit den Ergebnissen aus den Gaussian-Rechnungen die in Orca implementierte RI-Methode nur im Korrelationsteil verwendet (bei DLPNO zwingend) – zusammen mit der entsprechenden Hilfbasis cc-pVTZ/c.^[561] Es wurden die in Orca definierten strengen Konvergenzkriterien für den SCF-Schritt (*tightscf*) gewählt. Zusätzlich wurden die von Liakos *et al.*^[562] als *TightPNO* definierten Schwellenwerte zur Kontrolle der DLPNO verwendet: $T_{\text{CutPairs}} = 10^{-5}$, $T_{\text{CutPNO}} = 10^{-7}$ und $T_{\text{CutMKN}} = 10^{-4}$. Zur Integration des totalen molekularen elektrostatischen Potentials (MEP_{tot}) wurde das Programm Multiwfn 3.3.8^[352] verwendet (0.4 a_0 Gitter).

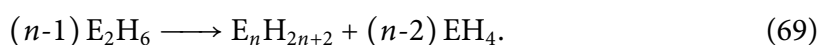
Energiedekompositionsanalysen (EDA)^[72,73] wurden mit dem ADF 2016.108-Programmpaket^[368,369,563] durchgeführt. Dabei kam das Funktional M06-2X^[358] in Kombination mit dem *triple-zeta*-Basissatz TZ2P^[372] auf Grundlage von Slater-Orbitalen zum Einsatz (Allelektronenrechnung ohne *frozen core*-Näherung). Das *Zlm Fit*-Schema^[374] (die in ADF implementierte *resolution of identity*-Methode) in sehr guter Qualität wurde zur Beschleunigung der Rechnungen angewendet. Das Integrationsgitter nach Becke^[375] wurde in sehr guter Qualität berechnet.

4.1 Fehlerabschätzung

Geometriefehler: In diesem Kapitel wurde mit RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) dieselbe Strukturbasis gewählt wie in Kapitel 3. Daraus ergeben sich die gleichen Gegebenheiten wie sie bereits in 3.1 diskutiert wurden. Bei isodesmischen Reaktionen sollten sich daher strukturelle Fehler idealerweise gegenseitig kompensieren und nicht ins Gewicht fallen. Wie bei den Monoadduktbildungen kommt diese Fehlerkompensation bei Bindungsdissoziationen nicht zum Tragen. Es wird angenommen, dass im Mittel eine Unterschätzung um *circa* $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ vorliegt. Da in diesem Kapitel nur relative Bindungsdissoziationen beziehungsweise deren Trends von Interesse sind und die strukturellen Fehler systematisch und in einem ähnlichen Ausmaß auftreten sollten, können diese im Folgenden toleriert werden.

Isodesmische Reaktionsenthalpien: Mithilfe von experimentellen Standardbildungsenthalpien³ $\Delta_f H^\circ$ lassen sich die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H^\circ$ berechnen:

$$\Delta_R H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{Produkte}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{Edukte}}, \quad (68)$$



Die so aus den von Pedley für Alkane^[489] und Beccera und Walsh für Silane^[564] zusammengestellten Werten von Reaktionsenthalpien gemäß Reaktionsgleichung 69 sind in Tabelle 27 den RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Resultaten gegenübergestellt. Bei allen Reaktionsenthalpien ist eine gute Übereinstimmung mit den allgemeinen Trends vorhanden: Alle Reaktionen sind exotherm und der Betrag von $\Delta_R H^\circ$ steigt bei den Alkanen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ mit der Produktgröße n an. Es ist allerdings zu erkennen, dass der Fehler mit zunehmender Systemgröße ebenfalls zunimmt – Reaktionsenthalpien werden systematisch unterschätzt. Nur bei der Bildung des Propans liegt die Abweichung von $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ noch innerhalb der (additiven) experimentellen Messfehler. Selbst das dispersionskorrigierte Doppelhybridfunktional zeigt wohl noch die von Grimme^[516] beschriebene Schwäche von Dichtefunktionalen bei der Beschreibung von Elektronenkorrelation (insbesondere die hier wichtigen 1,3-Wechselwirkungen zwischen den Alkylgruppen). Weitere Fehler in der DFT sind beispielsweise Selbstwechselwirkungsfehler (*self-interaction*

³ Experimentelle Werte sind stets für 298.15 K angegeben. Werte von Pedley sind für 1 atm angegeben.

Tabelle 27: Standardreaktionsenthalpien der Disproportionierungsreaktionen nach Gleichung 69 in kcal mol⁻¹. Es werden mithilfe von experimentellen Standardbildungsenthalpien (nach Pedley^[489] bzw. Beccera und Walsh^[564]) gebildete Energien mit berechneten (RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) verglichen.

<i>n</i>	Produkt	$\Delta_R H^\circ$ (Lit.)	$\Delta_R H^\circ$ (Ber.)	$\Delta\Delta_R H^\circ$
3	C ₃ H ₈	-2.7(4)	-2.4	0.4
4	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-5.5(5)	-4.8	0.7
4	<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀	-7.6(5)	-6.6	0.9
5	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	-8.3(8)	-7.2	1.2
5	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₂	-9.9(8)	-8.4	1.6
5	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₂	-13.4(8)	-11.2	2.2
3	Si ₃ H ₈	-1.3(22)	-1.4	-0.1

errors, SIEs).^[565–568] Es konnte gezeigt werden, dass dispersionskorrigierte LC-Dichtefunktionale (*long-range corrected*), welche diese Fehler korrigieren,^[567,569] gute Ergebnisse bei isodesmischen Reaktionen^[570] und Isomerisierungen^[571] liefern. Der Grund für den Erfolg dieser Funktionale ist allerdings umstritten.^[522] Der maximale Fehler von 2.2 kcal mol⁻¹ ist für die Ausführungen in diesem Kapitel noch vertretbar. Der berechnete Wert für die Bildung des Trisilans zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung zum experimentellen Literaturwert, der allerdings stark fehlerbehaftet ist.

Bindungsdissoziationsenthalpien: In den nun folgenden Ausführungen werden Bindungsdissoziationen mit Literaturwerten verglichen. Wegen der Basissatzextrapolation (TQ) sollten Basissatzsuperpositionsfehler auf ein Minimum reduziert sein. Es verbleiben also hauptsächlich nur strukturelle und funktionalbasierte Fehler.

In Tabelle 28 werden die berechneten Bindungsdissoziationsenthalpien ΔH° bei Standardbedingungen mit denen von Luo^[406] empfohlenen experimentellen verglichen. Ein Vergleich bei den Alkanen mit den von Blanksby und Ellison tabellierten Werten^[572] zeigt, dass diese innerhalb ihrer Messgenauigkeiten übereinstimmen. Die berechneten Bindungsdissoziationsenthalpien lassen sich in zwei Kategorien einteilen: (1) Alkane, Silane und Perchlorsilane sowie (2) Perfluorverbindungen. Die Energien der ersten Kategorie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten, wobei die Bindungsstärken stets leicht unterschätzt werden. Aus den Literaturwerten erkennbare Trends werden gut wiedergegeben. Bei den C–C-Bindungen der Alkane lässt sich auch hier wieder ein kleiner systematischer Fehler feststellen. Die Si–Cl-Bindungsstärke wird mit einer Abweichung

Tabelle 28: Bindungsdissoziationsenthalpien ΔH° bei Standardbedingungen in kcal mol⁻¹. Es werden experimentelle (ΔH° (Lit. 1) tabelliert von Blanksby und Ellison^[572] bzw. ΔH° (Lit. 2) tabelliert und empfohlen von Luo^[406]) mit berechneten (RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) verglichen. Für die zweiten Referenzen sind die Abweichungen angegeben.

Bindung	ΔH° (Lit. 1)	ΔH° (Lit. 2)	ΔH° (Ber.)	ΔDH°
H ₃ C–H	104.9(1)	105.0(1)	104.2	-0.7
MeH ₂ C–H	101.1(4)	100.5(3)	100.4	-0.7
Me ₂ HC–H	98.6(4)	98.1(7)	97.4	-1.2
Me ₃ C–H	96.5(4)	95.7(7)	95.7	-0.8
H ₃ C–CH ₃	90.1(1)	90.2(2)	89.5	-0.6
MeH ₂ C–CH ₃	89.0(4)	88.5(5)	88.0	-1.0
Me ₂ HC–CH ₃	88.6(4)	88.2(9)	87.0	-1.6
Me ₃ C–CH ₃	87.5(4)	86.9(7)	85.6	-1.9
F ₃ C–F		130.7(5)	127.4	-3.3
F ₃ C–CF ₃		98.7(12)	94.3	-4.4
(CF ₃)F ₂ C–CF ₃		101.9(24)	89.6	-12.3
H ₃ Si–H		91.7(5)	91.6	-0.1
(SiH ₃)H ₂ Si–H		89.1(20)	88.7	-0.4
H ₃ Si–SiH ₃		76.7(10)	75.6	-1.1
(SiH ₃)H ₂ Si–SiH ₃		74.8(20)	74.1	-0.7
F ₃ Si–F		166.6(15)	163.6	-3.0
F ₃ Si–SiF ₃		108.3(60)	84.6	-23.7
Cl ₃ Si–Cl		111.3(10)	109.6	-1.7

von nur -1.7 kcal mol⁻¹ gut beschrieben. Dies bestätigt sich ebenfalls beim Vergleich der Bindungsdissoziationsenergie D_e von 110.4 kcal mol⁻¹ mit einem berechneten Referenzwert von 112.5 kcal mol⁻¹ (CCSD(T)-F12b/CBS(TQ)//CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12).^[402] Die mit der selben Methode berechnete Si–Si-Referenzbindungsenergie in Si₂Cl₆ von 79.8 kcal mol⁻¹ wird mit 79.0 kcal mol⁻¹ ebenfalls gut getroffen.

Bei der zweiten Kategorie ist zwischen E–F- und E–E-Bindungen zu unterscheiden. C–F- und Si–F-Bindungsdissoziationsenthalpien werden mit einer Abweichung von *circa* -3 kcal mol⁻¹ noch gut beschrieben. Problematisch ist bei den Perfluorverbindungen die E–E-Bindung. Insbesondere bei den Bindungen (CF₃)F₂C–CF₃ und F₃Si–SiF₃ zeigen sich deutliche Abweichungen. Im ersten Fall führt dies sogar zu einem umgekehrten Trend der Literaturwerte im Vergleich zu den berechneten. Dies soll im Folgenden näher betrachtet werden.

Für die Bindungsdissoziationsenthalpie von (CF₃)F₂C–CF₃ wurden zunächst weitere Rechnungen durchgeführt, um gegebenenfalls Probleme durch die Dichtefunktionalbehandlung

zu überprüfen. Mit RI-SCS-MP2/cc-pVQZ-Einzelpunktrechnungen wird ein Wert von $95.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhalten. Es kommt zwar zu einer deutlichen Anhebung der Energie im Vergleich zum Doppelhybridwert, jedoch bleibt der Trend zu $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$ ($100.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestehen. Auch ein Heranziehen der G3MP2-Benchmarkzahlen von Bauschlicher und Ricca^[573] bestätigt diesen Trend ($(\text{CF}_3)_2\text{C}-\text{CF}_3$: $94.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$: $97.70 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dieses Problem ist somit nicht nur auf DFT-Methoden beschränkt, sondern tritt auch bei *ab initio*-Methoden auf.⁴ Die Literaturbindungsdissoziationsenthalpie von $(\text{CF}_3)_2\text{C}-\text{CF}_3$ wird indirekt aus den experimentellen Standardbildungsenthalpien der Reaktanden CF_3^\bullet , $\text{C}_2\text{F}_5^\bullet$ und C_3F_8 gebildet. Da CF_3^\bullet ($\Delta_f H^\circ = -111.3(5) \text{ kcal mol}^{-1}$)^[575] auch bei der Bindungsdissoziationsenthalpie von $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$ verwendet wird, ist es unwahrscheinlich, dass dieser Wert für die große Abweichung und damit Trendumkehr verantwortlich ist (G3MP3-Wert:^[573] $-111.99 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die experimentelle Standardbildungsenthalpie^[406,576] von $\text{C}_2\text{F}_5^\bullet$ liegt mit $-213.4(10) \text{ kcal mol}^{-1}$ relativ nahe am G3MP2-Wert^[573] von $-215.29 \text{ kcal mol}^{-1}$, wenn auch nicht innerhalb des Fehlerbereichs. Die größte Abweichung wird bei der Standardbildungsenthalpie von C_3F_8 erhalten. Der verwendete (überarbeitete)⁵ experimentelle Wert^[578] liegt mit $-426.2(17) \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich unterhalb des Werts von Bauschlicher und Ricca^[573] ($-422.00 \text{ kcal mol}^{-1}$). Es kommt somit zu einer ungünstigen Fehlerverstärkung in Bezug zu den berechneten Werten, die schlussendlich zu einer Trendumkehr führt – das Radikal ist instabiler und die Neutralverbindung ist deutlich stabiler als berechnet. Sofern kein allgemeines quantenchemisches Problem vorliegt, legen diese Ausführungen nahe, dass es sich möglicherweise um einen Fehler des experimentellen Wertes handelt. Die zu erwartende tatsächliche Bindungsdissoziationsenthalpie für C_3F_8 sollte bei *circa* 95 kcal mol^{-1} , also unterhalb der in Hexafluorethan, liegen.

Bei den Perfluorsilanhomologen bereitet bereits die Si-Si-Bindung in Si_2F_6 große Probleme. Der berechnete Wert weicht mit $84.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich vom experimentellen Wert $108.3(60) \text{ kcal mol}^{-1}$ ab. Er kann mittels RI-SCS-MP2/cc-pVQZ-Einzelpunktrechnungen vergleichbar reproduziert werden ($85.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Es handelt sich also ebenfalls nicht um ein dichtefunktionalbedingtes Problem. Auch dazu gibt es bereits Benchmarkrechnungen:

⁴ Die experimentellen Literaturwerte würden prinzipiell bei einer Bindungsstärkung durch zusätzliche Perfluoralkylgruppen für einen Perfluoralkyleffekt^[574] in Perfluoralkanen sprechen. Zumindest der bekannte Perfluoralkyleffekt in Alkanen (Austausch von H) kann mittels der verwendeten Methode für Ethan qualitativ korrekt reproduziert werden ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$: $89.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_3$: $93.3 \text{ kcal mol}^{-1}$).

⁵ Die ursprünglich ermittelte Standardbildungsenthalpie ist gleich $-413.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[577] Die Differenz lässt sich auf eine aktualisierte Standardbildungsenthalpie von NaF zurückführen, die mit dem Faktor acht in die Berechnung eingeht (gemäß der Reaktionsgleichung $\text{C}_3\text{F}_8 + 8 \text{ Na} \longrightarrow 8 \text{ NaF} + 3 \text{ C}_{\text{amorph}}$).

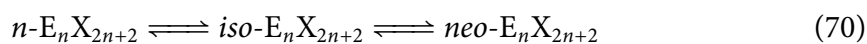
Ho und Melius erhielten mit BAC-MP4(STDQ)//HF/6-31G* (BAC: *bond additivity corrections*) einen Wert von $94.76 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[579] Dieser theoretische Referenzwert liegt zwischen dem berechneten Wert und dem experimentellen Wert aus Tabelle 28. Es verbleibt also nur eine Aufschlüsselung des indirekt aus den experimentellen Standardbildungsenthalpien der Reaktanden SiF_3^\bullet und Si_2F_6 gebildeten Literaturwerts. Die verwendete Standardbildungsenthalpie von SiF_3^\bullet ist die von Beccera und Walsh ($-235.9(50) \text{ kcal mol}^{-1}$).^[564] Diese steht im Einklang mit der von Ho und Melius berechneten ($-237.42(187) \text{ kcal mol}^{-1}$). Es verbleibt als Verursacher der Differenz also nur noch die Standardbildungsenthalpie von Si_2F_6 . Diese stammt indirekt von Ho und Melius selbst, da sie in der Referenz^[580] verwendet wird. Die Diskrepanz kann reproduziert werden, indem der für Festkörper korrigierte Wert ($\Delta_f H^\circ(\text{s}) = -580.06 \text{ kcal mol}^{-1}$) und nicht der ursprüngliche Wert für die Gasphase ($\Delta_f H^\circ(\text{g}) = -569.62(347) \text{ kcal mol}^{-1}$) verwendet wird. Wenn die von McDonald *et al.*^[581] experimentell bestimmte Standardbildungsenthalpie von $-565(5) \text{ kcal mol}^{-1}$ herangezogen wird,⁶ so erhält man eine Bindungsdissoziationsenthalpie von $93.2(130) \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert steht im Einklang mit dem von Ho und Melius berechneten. Es verbleibt allerdings immer noch eine deutliche Differenz ($8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) zum Doppelhybridwert.

Insgesamt zeigt sich also, dass B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)-Einzelpunktrechnungen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen die relevanten Energien für die Untersuchungen dieses Kapitels ausreichend gut beschreiben, insbesondere wenn hauptsächlich Trends betrachtet werden sollen. Der mit der Systemgröße ansteigende Fehler liegt immer noch im vertretbaren Rahmen. Eine Ausnahme bilden Perfluorverbindungen, bei denen die Bindungsenergien deutlich unterschätzt werden. Sofern sich bei der Bindungsdissoziationsenthalpie von $(\text{CF}_3)_2\text{C}-\text{CF}_3$ der experimentelle Fehler bestätigen sollte, werden auch dort trotz des systematischen Fehlers in den berechneten Werten die relevanten Trends wiedergegeben.

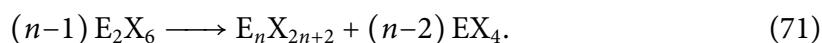
⁶ Ohne weitere ggf. nötigen Anpassungen oder Korrekturen. Alternative: $-565(10) \text{ kcal mol}^{-1}$ von Kana'an und Margrave.^[582]

4.2 Isodesmische Disproportionierungsreaktionen und Isomerenstabilitäten

Relative Isomerenstabilitäten lassen sich generell über mehrere Wege berechnen. Im vorliegenden Fall gibt das Isomerengleichgewicht



die direkte relative Stabilität von *neo*- gegenüber den *iso*- und *n*-Isomeren an ($E = \text{C-Pb}$, $X = \text{H, F-I}$). Die vorangegangenen Berechnungen zu Aufbaureaktionen von Perchlorsilanen wurden als isodesmische Disproportionierungsreaktionen durchgeführt. Ein Spezialfall ist der Aufbau von unverzweigten und verzweigten Tetrelanen $\text{E}_n\text{X}_{2n+2}$ aus E_2X_6 :



Dabei ergibt sich indirekt das relative Isomerengleichgewicht aus Gleichung 70. Tabelle 29

Tabelle 29: Disproportionierungsreaktionen von E_2X_6 zu unverzweigten beziehungsweise verzweigten $\text{E}_n\text{X}_{2n+2}$ und EX_4 (Gleichung, 71 $E = \text{C, Si}$, $X = \text{H, F, Cl}$, $n = 1-5$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}E(\text{E},\text{X})$ sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Produkt	$\Delta_{\text{R}}E(\text{C},\text{H})$	$\Delta_{\text{R}}E(\text{C},\text{F})$	$\Delta_{\text{R}}E(\text{C},\text{Cl})$	$\Delta_{\text{R}}E(\text{Si},\text{H})$	$\Delta_{\text{R}}E(\text{Si},\text{F})$	$\Delta_{\text{R}}E(\text{Si},\text{Cl})$
3	E_3X_8	-2.0	0.1	12.4	-1.4	2.7	0.9
4	<i>n</i> - E_4X_{10}	-4.1	0.5	24.8	-3.1	4.7	1.0
4	<i>iso</i> - E_4X_{10}	-5.6	-4.0	37.1	-4.3	-2.6	-1.7
5	<i>n</i> - E_5X_{12}	-6.2	0.8	39.3	-5.0	6.4	1.3
5	<i>iso</i> - E_5X_{12}	-7.1	-2.1	66.2	-6.3	-1.1	-0.9
5	<i>neo</i> - E_5X_{12}	-9.8	-16.8	68.6	-8.7	-23.3	-10.0

zeigt die nach Gleichung 71 berechneten Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}E(\text{E},\text{X})$ und in Abbildung 51 sind die dazugehörigen Skelettformeln der Edukte und Produkte mit ihren 1,3-E-E-Wechselwirkungen (beziehungsweise Protoverzweigungen nach Wodrich *et al.*^[308], Anzahl p) abgebildet. Anhand dieser Ergebnisse lassen sich die unterschiedlichen Tetrelane in drei Klassen einteilen:

1. Perhydrierte Tetrelane: Sämtliche Disproportionierungsreaktionen sind energetisch bevorzugt, wobei die Produktbildung mit steigender Systemgröße günstiger wird. Die Reaktionsenergien der Silane fallen jeweils *circa* 1 kcal mol^{-1} ungünstiger aus als

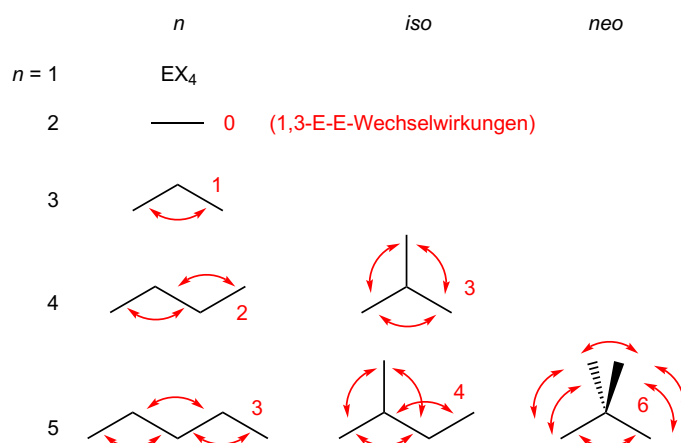


Abbildung 51: Übersicht über die untersuchten unverzweigten und verzweigten Alkanhomologe E_{*n*}X_{2*n*+2} (E = C, Si, X = H, F, Cl, *n* = 1–5). In Rot dargestellt sind die 1,3-E-E-Wechselwirkungen (beziehungsweise Protoverzweigungen nach Wodrich *et al.*^[308]). Es werden auf Alkanhomologe E_{*n*}X_{2*n*+2} erweiterte Skelettformeln verwendet.

die der Alkane aus. Je stärker ein Isomer verzweigt ist, desto stabiler ist es: Bei den Alkanen beträgt die mittlere Reaktionsenergie pro zusätzlicher 1,3-E-E-Wechselwirkung (siehe Abbildung 51) gleich $-1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, bei den Silanen $-1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es gilt somit die Stabilitätsreihenfolge: *neo*-Isomer > *iso*-Isomer > *n*-Isomer.

- Perhalogenierte Tetrelane (ausgenommen Perchloralkane): Nur Disproportionierungsreaktionen zu *neo*- und *iso*-Isomeren sind energetisch bevorzugt. Auch hier gilt, dass ein verzweigteres Isomer stabiler ist, wobei $neo\text{-E}_5\text{X}_{12} \gg iso\text{-E}_5\text{X}_{12} > n\text{-E}_5\text{X}_{12}$. Die energetische Bevorzugung des *neo*-Isomers ist bei Perfluorsilanen am deutlichsten ausgeprägt mit $-29.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, gefolgt von den Perfluoralkanen ($-17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) und schließlich den Perchlorsilanen ($-11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$).
- Perchloralkane: Sämtliche Disproportionierungsreaktionen sind energetisch ungünstig, wobei die Reaktionsenergie stetig mit der Systemgröße positivere Zahlenwerte annimmt. Für die relativen Isomerenstabilitäten gilt: *neo*-Isomer < *iso*-Isomer \ll *n*-Isomer.

Von weiterem Interesse sind hier nur die ersten beiden Klassen. Alle Disproportionierungsreaktionen der Perchloralkane sind endergon – die Werte ändern sich zwischen $\Delta_{\text{R}}E(\text{C,Cl})$ und $\Delta_{\text{R}}G(\text{C,Cl})$ nur geringfügig (vergleiche Tabelle 65 im Anhang). Es ist also nicht zu erwarten, dass sich höhere Perchloralkane auf diesem Weg herstellen lassen. Der Grund

für die ungünstige Thermochemie liegt vermutlich in den relativ kurzen C–C-Bindungen (zum Beispiel 1.693 Å in *neo*-C₅Cl₁₂), was zu substanzieller Repulsion zwischen den sterisch anspruchsvollen Trichlormethylsubstituenten insbesondere in stärker verzweigten Isomeren führt. Einzig durch geeignete Substitution sterisch anspruchsvoller Positionen in höheren chlorierten Alkanen lassen sich energetisch stabile Produkte erhalten, beispielsweise sind im von Alexander Sturm isolierten 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlorcyclohexan vier axiale Positionen durch Wasserstoffatome ersetzt.^[13]

Tabelle 30: Relative Stabilitäten der E₅X₁₂-Isomere von (E = C, Si, X = H, F, Cl) mit Anzahl *p* der 1,3-E-E-Wechselwirkungen. Die Energien wurden als Einzelpunktrechnungen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen mit DLPNO-CCSD/cc-pVTZ sowie HF/cc-pVTZ berechnet und sind in kcal mol⁻¹ angegeben ($\Delta E(\text{CCSD}) - \Delta E(\text{HF}) = \Delta\Delta E_1$).

<i>p</i>	Isomer	$\Delta E(\text{CCSD})$	$\Delta E(\text{HF}^{\text{VTZ}})$	$\Delta\Delta E_1$
3	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₂	-0.6	1.0	-1.6
6	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₂	-3.2	-0.3	-2.9
3	<i>n</i> -C ₅ F ₁₂	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -C ₅ F ₁₂	-3.1	-1.1	-2.0
6	<i>neo</i> -C ₅ F ₁₂	-18.8	-14.0	-4.8
3	<i>n</i> -Si ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -Si ₅ H ₁₂	-1.3	-0.2	-1.1
6	<i>neo</i> -Si ₅ H ₁₂	-3.6	-1.8	-1.8
3	<i>n</i> -Si ₅ F ₁₂	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -Si ₅ F ₁₂	-8.3	-6.4	-1.9
6	<i>neo</i> -Si ₅ F ₁₂	-31.7	-26.7	-5.0
3	<i>n</i> -Si ₅ Cl ₁₂	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -Si ₅ Cl ₁₂	-1.3	1.7	-3.1
6	<i>neo</i> -Si ₅ Cl ₁₂	-10.8	-4.2	-6.6

Tabelle 30 zeigt DLPNO-CCSD- und HF-Energien für die E₅X₁₂-Isomerenstabilitäten der Klassen 1 und 2.⁷ Für *n*-Si₅H₁₂ wird dabei aus Vergleichbarkeitsgründen⁸ das leicht instabilere gestaffelte Isomer referenziert (0.1 kcal mol⁻¹ gegenüber dem windschiefen, siehe Abbildung 94 im Anhang). Die CCSD-Daten geben die gleichen Trends wieder wie die mit Doppelhybridfunktionalen erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 29). Wie bereits in der Literatur beschrieben, ändern sich bei den Alkanen die relativen Stabilitäten bei Vernachlässigung

⁷ Die DLPNO-Methode bietet neben dem Geschwindigkeitsvorteil auch die Möglichkeit der weiteren Analyse von Paarkorrelationsenergien analog zur LMO-MP2-Analyse von Grimme oder McKee und Schleyer.^[516,523]

⁸ Dies ist insbesondere bei der späteren NBO-Analyse von Bedeutung.

der Korrelationsenergie in HF-Rechnungen. Die Korrelationsenergiebeiträge (Tabelle 29) stabilisieren entsprechend den Ausführungen von Grimme und anderen stärker verzweigte Isomere (*iso*-C₅H₁₂: -1.6 kcal mol⁻¹, *neo*-C₅H₁₂: -2.9 kcal mol⁻¹). Für *iso*-C₅H₁₂ reicht dies aus, um das Stabilitätsverhältnis zum *n*-Isomer umzukehren. Bei den höheren Homologen sind ganz ähnliche Trends zu erkennen, allerdings sind die relativen Isomerenstabilitäten nicht grundsätzlich von Korrelationseffekten dominiert. So beträgt $\Delta\Delta E_1$ für *neo*-Si₅Cl₁₂ beispielsweise -6.6 kcal mol⁻¹, beim wesentlich stärker stabilisierten *neo*-Si₅F₁₂ allerdings nur -5.0 kcal mol⁻¹. Es zeigt sich also, dass die ausgeprägte Stabilisierung von *neo*-Isomeren in perhalogenierten Systemen der Klasse 2 nicht auf Korrelationseffekte zurückzuführen ist. Wesentliche Stabilisierungseffekte werden schon auf HF-Niveau erfasst.

Da in der Literatur hyperkonjugative Effekte als ein Grund für die Stabilität von verzweigten Alkanen diskutiert werden,^[532,533,537] wurden solche Beiträge hier näher untersucht. Hierzu bildet die Analyse der natürlichen Bindungorbitale eine potente Basis, allerdings lassen sich hierbei keine *post*-HF-Energiebeiträge erfassen, da in der verwendeten Version des Orca-Programmpakets kein Zugriff auf die relaxierten DLPNO-CCSD-Wellenfunktionen existiert. In der NBO-Analyse lässt sich die HF-Energie auch gesondert nur unter Einbezug der natürlichen Lewis-Struktur, also nur vom durch Zweizentren-NBO beschriebenen Teil der Gesamtdichte, berechnen. Dadurch wird die Energie ohne jegliche Delokalisierung erhalten. Im angewendeten Verfahren wird dies durch Löschung aller Donor-Akzeptor-Fock-Matrixelemente erreicht. Die so erhaltene HF/cc-pVTZ-Energie wird im Folgenden als $E(\text{HF}_{\text{Lewis}}^{\text{VTZ}})$ bezeichnet. Tabelle 31 zeigt relativen Isomerenstabilitätsbeiträge $\Delta E(\text{HF}_{\text{Lewis}}^{\text{VTZ}})$ sowie die Differenz $\Delta E(\text{HF}^{\text{VTZ}}) - \Delta E(\text{HF}_{\text{Lewis}}^{\text{VTZ}}) = \Delta\Delta E_2$. In allen Fällen kommt es bei den *iso*- und *neo*-Isomeren zu Stabilisierungen durch Delokalisierungseffekte wie Hyperkonjugation (Werte von $\Delta\Delta E_2$ sind stets negativ), nur bei Si₅H₁₂ ist $\Delta\Delta E_2$ für das *iso*-Isomer kleiner als für das *neo*-Isomer. Delokalisierungseffekte sind dabei jeweils so groß, dass sich für alle Homologen bis auf Si₅H₁₂ und Si₅F₁₂ die relativen Isomerenstabilitäten umkehren. Am stärksten ist dies für C₅F₁₂ und Si₅Cl₁₂ ausgeprägt. Zumindest für diese Systeme zeigt sich also, dass hyperkonjugative Effekte wesentlich zur außergewöhnlichen Stabilisierung der *neo*-Isomere führen.⁹ Diese Befunde stehen also im Widerspruch zu den Ausführungen von Gronert. Bei den perhydrierten und perfluorierten Alkanen ist die relative Instabilität des *neo*-Isomers ohne Elektronenkorrelation und Hyperkonjugation mit 74.6 kcal mol⁻¹ bei *neo*-C₅F₁₂ und 15.1 kcal mol⁻¹ bei *neo*-C₅H₁₂ deutlich ausgeprägt.

⁹ Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass andere bisher nicht untersuchte Effekte, wie beispielsweise elektrostatische, ebenfalls in gleichen Maße oder noch mehr dazu beitragen.

Tabelle 31: Relative Stabilitäten der E_5X_{12} -Isomere ($E = C, Si, X = H, F, Cl$) mit Anzahl p der 1,3-E-E-Wechselwirkungen. Die Energien wurden als Einzelpunktrechnungen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen mit HF/cc-pVTZ, HF_{Lewis}/cc-pVTZ (mittels NBO6Del), HF/6-31G(d) sowie HF_{Lewis}/6-31G(d) (mittels NBO6Del) berechnet und sind in kcal mol⁻¹ angegeben ($\Delta E(\text{HF}^{\text{VTZ}}) - \Delta E(\text{HF}_{\text{Lewis}}^{\text{VTZ}}) = \Delta\Delta E_2$, $\Delta E(\text{HF}^{631}) - \Delta E(\text{HF}_{\text{Lewis}}^{631}) = \Delta\Delta E_3$).

p	Isomer	$\Delta E(\text{HF}^{\text{VTZ}})$	$\Delta E(\text{HF}_{\text{Lewis}}^{\text{VTZ}})$	$\Delta\Delta E_2$	$\Delta E(\text{HF}^{631})$	$\Delta E(\text{HF}_{\text{Lewis}}^{631})$	$\Delta\Delta E_3$
3	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₂	1.0	4.7	-3.7	0.9	1.8	-0.9
6	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₂	-0.3	15.1	-15.3	-0.5	2.8	-3.3
3	<i>n</i> -C ₅ F ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -C ₅ F ₁₂	-1.1	26.4	-27.5	-2.6	23.0	-25.5
6	<i>neo</i> -C ₅ F ₁₂	-14.0	74.6	-88.5	-17.8	65.3	-83.2
3	<i>n</i> -Si ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -Si ₅ H ₁₂	-0.2	2.8	-3.0	-0.4	1.0	-1.3
6	<i>neo</i> -Si ₅ H ₁₂	-1.8	-0.4	-1.4	-2.0	1.8	-3.8
3	<i>n</i> -Si ₅ F ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -Si ₅ F ₁₂	-6.4	1.3	-7.7	-7.0	-1.2	-5.9
6	<i>neo</i> -Si ₅ F ₁₂	-26.7	-11.7	-15.0	-29.3	-13.3	-16.0
3	<i>n</i> -Si ₅ Cl ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	<i>iso</i> -Si ₅ Cl ₁₂	1.7	16.0	-14.2	1.7	15.9	-14.2
6	<i>neo</i> -Si ₅ Cl ₁₂	-4.2	49.9	-54.1	-4.6	46.6	-51.2

Bei den perhydrierten und perfluorierten Silanen trifft dies nicht mehr zu (*neo*-Si₅F₁₂: -11.7 kcal mol⁻¹, *neo*-Si₅H₁₂: -0.4 kcal mol⁻¹). Dies lässt auf einen wesentlichen Einfluss anderer Effekte schließen. Um zu überprüfen, ob die Diskrepanzen bei den perhydrierten und perfluorierten Silanen nicht aus einem Methodenfehler herrühren, wurde diese Analyse mit einem zweiten Basissatz (6-31G(d)) wiederholt. Bei dieser Art der Analyse hatte sich in der Vergangenheit eine starke Basissatzabhängigkeit gezeigt.^[537,583] Auch wenn Goodman und Sauers sich in ihrer Publikation nur auf diffuse Funktionen beziehen, konnte gezeigt werden, dass unterschiedlich große Ahlrichs-Basissätze auch ohne diffuse Augmentierung bei Untersuchungen von Ethanolomologen qualitativ widersprüchliche Ergebnisse liefern.¹⁰ Auch in den Untersuchungen von Ess, Liu und De Proft ergaben sich für die Pentanisomere Vorzeichenwechsel für die Basissätze 6-31G(d,p) und 6-31G++(d,p). Die mit HF/6-31G(d)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) erhaltenen Werte sind in Tabelle 31 enthalten. Für $\Delta E(\text{HF}^{631})$ ist ein Basissatzeinfluss nur bei den perfluorierten Systemen ausgeprägt. Die 6-31G(d)-Basis liefert gegenüber cc-pVTZ allgemein stabilere verzweigte Isomere.

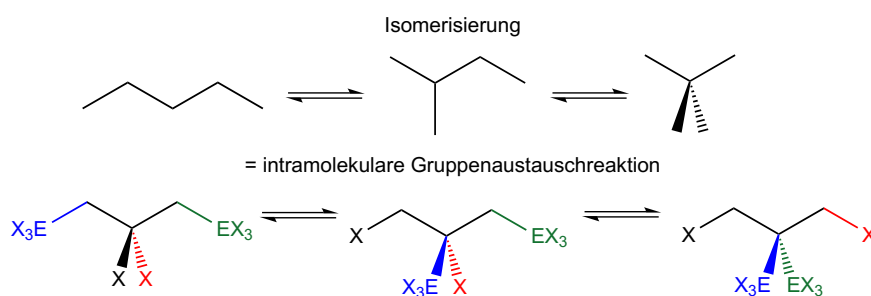
¹⁰ In Hexafluorethan haben die mit B3LYP-D2/SVP und B3LYP-D2/TZVP berechneten Differenzen zwischen den Delokalisierungsenergien ($\Delta E(\text{SCF}_{\text{Lewis}}) - \Delta E(\text{SCF})$) der gestaffelten und ekliptischen Konformation unterschiedliche Vorzeichen (siehe Anhang).

Insgesamt bleiben Trends aber bestehen. Anders ist dies jedoch bei den Berechnungen unter Einbezug der natürlichen Lewis-Struktur. $\Delta\Delta E_3$ gibt jetzt bei den Silanen zwar den eigentlichen erwarteten Trend wieder, mit kleinerer Energie für verzweigtere Isomere, dafür unterscheiden sich nun auch die Werte bei den Alkanen deutlich in Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz.

Die NBO-Analyse erweist sich hier also insgesamt nur bedingt erfolgreich. Wie auch bei anderen Arbeiten können verfälschende Basissatzeffekte beobachtet werden, die insbesondere bei den perhydrierten Systemen eine genauere quantitative Analyse erschweren. Deswegen wird an dieser Stelle auch keine weitere Differenzierung zwischen beispielsweise *geminalen* und *vicinalen* Anteilen vorgenommen. Gemäß den Ausführungen von Kemnitz *et al.* sollten (bei den Alkanen) hauptsächlich *geminale* $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ausschlaggebend sein.^[532,533] Nichtsdestotrotz zeigt sich klar, dass stärker verzweigte Isomere neben Korrelationseffekten auch von einer stärkeren Stabilisierung durch Hyperkonjugation profitieren. Wie sich besonders bei den Perfluorsilanen zeigt, sind diese beiden stabilisierenden Effekte allerdings nicht allein ausschlaggebend. Selbst ohne Korrelationsenergie und Delokalisierungseffekte wird das *neo*-Isomer immer noch entgegen der eigentlich erwarteten stärkeren sterischen Beanspruchung als stabiler gegenüber dem unverzweigten beschrieben. Daher kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass, wie von Ess, Liu und De Proft berichtet,^[537] ein zusätzlich stabilisierender Beitrag die stärkere intramolekulare elektrostatische Coulomb-Stabilisierung ist, welche in ihrem Ausmaß sicherlich von der jeweiligen Bindungspolarität (Si-F > Si-Cl) abhängt. Ein erstes Indiz hierfür stellt die totale molekulare elektrostatische Potentialenergie MEP_{tot} dar. Für *neo*-C₅H₁₂ fällt die Stabilisierung gegenüber dem *n*-Isomer beispielsweise mit HF/cc-pVTZ//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) am stärksten aus (-163.5 kcal mol⁻¹), gefolgt von *iso*-C₅H₁₂ (-35.8 kcal mol⁻¹). Dies sollte auch bei den Perchlorsilanen einen nicht unwesentlichen Beitrag zur außerordentlichen Stabilisierung von *neo*-Isomeren leisten.

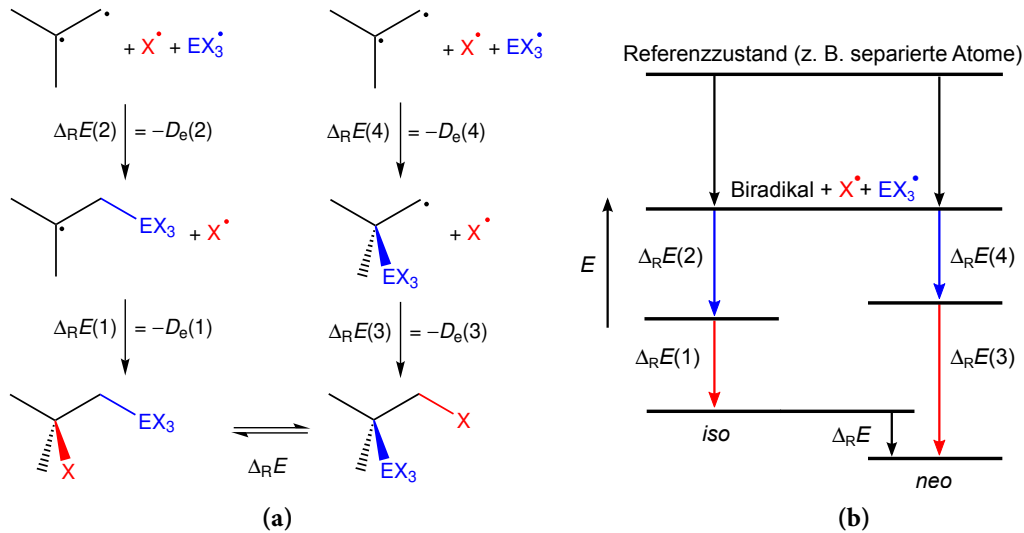
4.3 Prozesspartitionierung und Bindungsdissoziationsenergien

Die relativen Isomerenstabilitäten lassen sich auch anderweitig untersuchen. An dieser Stelle soll ein Konzept eingeführt werden, bei dem die zugrunde liegenden Effekte durch Bindungsdissoziationsenergien systematisch untersucht werden können. Im Gegensatz zur Raumpartitionierung von Laidig^[544] anhand von atomaren Bassins Ω handelt es sich hierbei um eine Prozesspartitionierung. Bei der strikt disjunkten Raumpartitionierung in der QTAIM ist die Summe der atomaren Energien gleich der Gesamtenergie des Systems. In der hier verwendeten Prozesspartitionierung wird ein Gesamtprozess in Teilprozesse aufgetrennt, deren Teilenergien die Gesamtprozessenergie ergeben. Hier entspricht der betrachtete Gesamtprozess der Isomerisierungsenergie und die Teilprozesse den dabei formal nötigen Bindungsdissoziationen. Schema 70 illustriert das Vorgehen für die Neo-



Schema 4: *N*-, *iso*- und *neo*-Isomere von E_5X_{12} und deren Umwandlung ineinander ($E = C, Si, X = H, F, Cl$). Es werden auf Alkanhomologe E_nX_{2n+2} erweiterte Skelettformeln verwendet.

pentan homologen. Formal handelt es sich bei dieser Isomerisierungsreaktion um eine intramolekulare Gruppene austauschreaktion: Dabei werden ausgehend vom unverzweigten Isomer sukzessive die X -Substituenten am mittleren E -Atom und die EX_3 -Substituenten der benachbarten E -Atome ausgetauscht, wobei die Zahl der Bindungen gleich bleibt. Die Isomerisierungsenergie $\Delta_R E$ lässt sich also durch vier Bindungsdissoziationsenergien $D_e(1)$ bis $D_e(4)$ ausdrücken. Dies ist in Schema 5 für die Isomerisierung von *iso*- E_5X_{12} zu *neo*- E_5X_{12} dargestellt. Als gemeinsamer Referenzzustand dient in diesem Fall also ein Diradikal des Isopropen homologen sowie ein X^\bullet - und einem EX_3^\bullet -Radikal. Im resultierenden Born-Haber-Kreisprozess in Schema 5(b) lässt sich dann eine Reaktionsenergie

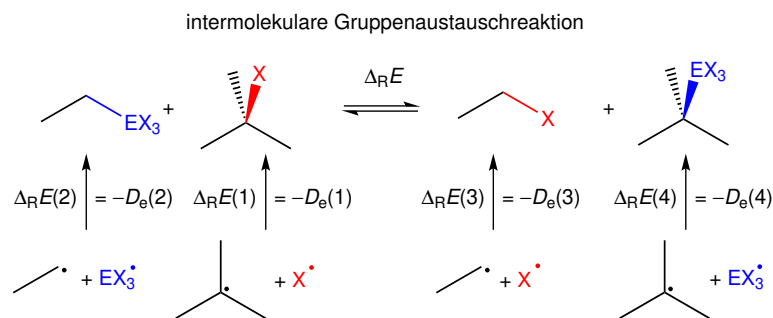


Schema 5: (a) Reaktionsgleichung und (b) Born-Haber-Kreisprozess zur Bestimmung der Isomerisierungsenergie $\Delta_R E$ zwischen *iso*- und *neo*-Form aus den Bindungsdissoziationsenergien $D_e(1) = -\Delta_R E(1)$ bis $D_e(4) = -\Delta_R E(4)$. Es werden auf Alkanhomologe $E_n X_{2n+2}$ erweiterte Skelettformeln verwendet.

berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta_R E(iso/neo) &= \Delta_R E(3) + \Delta_R E(4) - \Delta_R E(1) - \Delta_R E(2) \\ &= -D_e(3) - D_e(4) + D_e(1) + D_e(2). \end{aligned} \quad (72)$$

Sie ist also ausgehend vom *iso*-Isomer gleich der E–X-Bindungsspaltung am höchstsubstituierten Atom E ($D_e(1) = -\Delta_R E(1)$) plus der E– EX_3 -Bindungsspaltung am benachbarten Atom ($D_e(2) = -\Delta_R E(2)$) plus der E– EX_3 -Bindungsbildung am höchstsubstituierten Atom E ($-D_e(4) = \Delta_R E(4)$) zuzüglich der E–X-Bindungsenergie an der verbleibenden endständigen Position ($-D_e(3) = \Delta_R E(3)$).



Schema 6: Reaktion von $E_3 X_8$ mit *iso*- $E_4 X_{10}$ zu $E_2 X_6$ und *neo*- $E_5 X_{12}$ (E = C, Si, X = H, F, Cl) sowie ihre Darstellung in Form von Bindungsdissoziationen. Es werden auf Alkanhomologe $E_n X_{2n+2}$ erweiterte Skelettformeln verwendet.

Basierend auf diesem Schema werden nun Näherungen eingeführt um eine systematischere

Untersuchung zu ermöglichen und das Diradikal als Referenz zu substituieren. Die in Schema 5(a) dargestellten Teilreaktionen (Bindungsspaltungen) werden dabei durch die aus Schema 6 ersetzt. Im Rahmen dieser Vereinfachung wird nur noch der Substitutionsgrad des E-Atoms in α -Position zum Bindungsbruch beachtet und alle höheren Reste durch EX_3 ersetzt. Weitreichendere Effekte werden damit als vernachlässigbar angenommen und beispielsweise für die Berechnung von $D_e(1)$ der α -ständige E_2X_5 -Rest durch EX_3 ersetzt (die β -ständige EX_3 -Gruppe wird durch X substituiert). Genauso wird bei den anderen Bindungsbrüchen $D_e(2)$ bis $D_e(4)$ verfahren, wobei es unerheblich ist, ob die ersetzten Reste ein ungepaartes Elektron tragen. Behält man nun die Grundrichtung des Born-Haber-Kreisprozesses beziehungsweise die allgemeine Form der Gleichung 72 bei, so kürzen sich auftretenden Radikale als Reaktanden heraus und man erhält eine intermolekulare Gruppenaustauschreaktion: Ein Propanhomologon reagiert dabei mit einem Isobutanhomologon zu einem Ethanolomologon und einem Neopentanolomologon. Interessant ist, dass – ungeachtet der eingeführten Vereinfachungen – die daraus resultierende Reaktion sehr wohl die relativen Isomerenstabilitäten von *neo*- gegenüber *iso*-Systemen beschreibt. Dieses Vorgehen ist analog zu Gleichung 59 zu sehen, also der Umwandlung von *iso*-Siliciumkernen etwa im [20]Silafulleran in *neo*-Siliciumkerne – hier allerdings mit E_3X_8 als Reagenz beziehungsweise Tetrylenlieferant und nicht E_2X_6 .

Im Folgenden wird die Hypothese verfolgt, dass die gleichen Gründe, die der hohen Stabilität der *neo*-Isomere zugrunde liegen, auch für die deutliche energetische Bevorzugung des *neo*-Produkts in Schema 6 verantwortlich sind. Beide Reaktionen beschreiben die gleiche Protoverzweigungsänderung ($\Delta p = 2$). Zunächst soll an dieser Stelle kurz gezeigt werden, wie gut die Beschreibung der Isomerisierungsenergie (Schema 5) durch die Disproportionsreaktionsenergie (Schema 6) angenähert werden kann, die sich nach Gleichung 73 ergibt.

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{R}}E(\text{B}) &= \Delta_{\text{R}}E(3) + \Delta_{\text{R}}E(4) - \Delta_{\text{R}}E(1) - \Delta_{\text{R}}E(2) \\
 &= -D_e(3) - D_e(4) + D_e(1) + D_e(2) \\
 &= \underbrace{(D_e(\text{E-X}) - D_e(\text{E-EX}_3))}_{3 \text{ EX}_3\text{-Nachbarn}} - \underbrace{(D_e(\text{E-X}) - D_e(\text{E-EX}_3))}_{1 \text{ EX}_3\text{-Nachbar}} \quad (73) \\
 &\approx \Delta_{\text{R}}E(\textit{iso/neo})
 \end{aligned}$$

Die Bindungsdissoziationsenergien, jeweils zweimal E-EX_3 und E-X , sind nach ihrer chemischen Umgebung sortiert. Es ist ersichtlich, dass die von Null verschiedene Reak-

tionsenergie ein Resultat der unterschiedlichen Abhängigkeit der Bindungen von ihrer chemischen Umgebung ist. Analog zu $\Delta_R E(iso/neo)$ lässt sich auch ein Ausdruck für $\Delta_R E(n/iso)$ (Isomerisierung von $n\text{-E}_5\text{X}_{12}$ zu $iso\text{-E}_5\text{X}_{12}$) finden, welche in Gleichung 74 beschrieben ist.

$$\Delta_R E(A) = \underbrace{(D_e(E-X) - D_e(E-EX_3))}_{2 \text{ EX}_3\text{-Nachbarn}} - \underbrace{(D_e(E-X) - D_e(E-EX_3))}_{1 \text{ EX}_3\text{-Nachbar}} \quad (74)$$

$$\approx \Delta_R E(n/iso)$$

In der dabei verwendeten intermolekularen Gruppenaustauschreaktion (Disproportionierungsreaktion) wird aus E_3X_8 mit dem gleichen Reagenz und Nebenprodukt (E_3X_8 beziehungsweise E_2X_6) $iso\text{-E}_4X_{10}$ gebildet. Somit müssen zwei Bindungsdissoziationsenergien gegenüber Gleichung 73 ausgetauscht werden (2 EX_3 -Nachbarn statt 3 EX_3 -Nachbarn). Die genäherte n/neo -Isomerisierungsenergie ergibt sich schließlich als Summe der Beiträge $\Delta_R E(B)$ und $\Delta_R E(B)$. In Tabelle 32 sind die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-

Tabelle 32: Relative Stabilitäten der Isomere von E_5X_{12} ($E = C, Si, X = H, F, Cl$) mit Anzahl p der 1,3-E-E-Wechselwirkungen. Die Energien wurden als Einzelpunktrechnungen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ) ($E(DH)$) und approximiert über die Gleichungen 73 und 74 ($\Delta E(DH_{\text{approx}})$) berechnet und sind in kcal mol^{-1} angegeben ($\Delta E(DH_{\text{approx}}) - \Delta E(DH) = \Delta\Delta E_4$).

p	Isomer	$\Delta E(DH)$	$\Delta E(DH_{\text{approx}})$	$\Delta\Delta E_4$
3	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.0	0.0	0.0
4	$iso\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-0.9	-1.6	-0.6
6	$neo\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-3.6	-3.7	-0.1
3	$n\text{-C}_5\text{F}_{12}$	0.0	0.0	0.0
4	$iso\text{-C}_5\text{F}_{12}$	-2.9	-4.2	-1.3
6	$neo\text{-C}_5\text{F}_{12}$	-17.6	-17.1	0.5
3	$n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$	0.0	0.0	0.0
4	$iso\text{-Si}_5\text{H}_{12}$	-1.4	-1.5	-0.1
6	$neo\text{-Si}_5\text{H}_{12}$	-3.8	-4.4	-0.6
3	$n\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	0.0	0.0	0.0
4	$iso\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	-7.5	-8.0	-0.5
6	$neo\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	-29.7	-31.3	-1.6
3	$n\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	0.0	0.0	0.0
4	$iso\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	-2.2	-3.6	-1.4
6	$neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	-11.2	-12.8	-1.6

PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten tatsächlichen und genäherten Isomerisierungsenergien gegenübergestellt. Es zeigt sich dabei, dass die genäherten Werte die Trends sehr gut wieder-

geben; der maximale Fehler liegt bei $-1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Konsequenzen der eingeführten Näherungen sind also nur von geringer Bedeutung.

Wenn Disproportionierungsreaktionen mittels Bindungsdissoziationsenergien beschrieben werden und im unterschiedlichem Maße abhängig von ihrer chemischen Umgebung sind, liegt es nahe diese Einflüsse näher zu untersuchen, beispielsweise die Abhängigkeit von der Anzahl α -ständiger EX_3 -Gruppen) zu untersuchen. In Abbildung 52 sind die Bindungsdissoziationsenergien $D_e(\text{E-EH}_3)$ von E_2H_6 , E_3H_8 , *iso*- E_4H_{10} und *neo*- E_5X_{12} sowie $D_e(\text{E-H})$ von EH_4 , E_2H_6 , E_3H_8 und *iso*- E_4H_{10} graphisch aufgetragen. Die Reaktionsenergien ergeben sich als Differenzen der Graphenabstände an zwei unterschiedlichen Positionen ($n = 3$ und 1 für die Bildungsreaktion von Neopentan / Neopentasilan gemäß Gleichung 73 sowie $n = 2$ und 1 für die Bildungsreaktion von Isobutan / Isotetrasilan gemäß Gleichung 74). In erster Näherung nehmen alle Energien linear mit der Anzahl

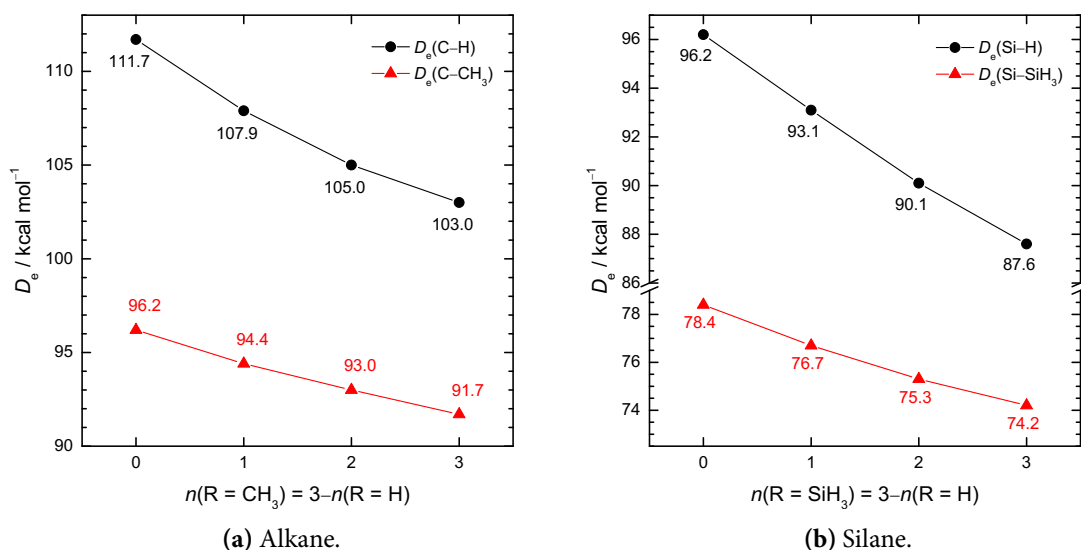


Abbildung 52: Bindungsdissoziationsenergien $D_e(\text{E-EH}_3)$ und $D_e(\text{E-H})$ in Alkanen und Silanen der Summenformel $\text{E}_{n+2}\text{H}_{2n+6}$ ($D_e(\text{E-EH}_3)$, rot) beziehungsweise $\text{E}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$ ($D_e(\text{E-H})$, schwarz) in Abhängigkeit der Anzahl n benachbarter Alkyl- oder Silylsubstituenten EH_3 ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$, $n = 0-3$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

an EH_3 -Substituenten ab, die Bindungen werden also schwächer: $111.7-103.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($D_e(\text{C-CH}_3)$), $96.2-91.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($D_e(\text{C-H})$), $96.2-87.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($D_e(\text{Si-SiH}_3)$) sowie $78.4-74.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($D_e(\text{Si-H})$). Der generell fallende Trend lässt sich mit einer zunehmenden hyperkonjugativen Stabilisierung der Radikale nach Bindungsbruch durch eine wachsende Zahl von EH_3 -Substituenten erklären.^[584] Dementgegen steht Gronerts Argument, wonach hierbei zunehmende repulsive *geminale* Wechselwirkungen zu erwarten

sind.^[498,499,585–587] In der Literatur^[588,589] wurde allerdings bereits hinreichend gezeigt, dass die Bindungsdissoziationsenthalpien und -energien nicht direkt als Messgröße für Radikalstabilitäten herangezogen werden können.¹¹ Es gibt verschiedene Definitionen zu Radikalstabilisierungsenergien (RSE) – generell wird als Referenz für die RSE die C–H-Bindung in Methan (R–H-Reihe) verwendet.^[590,591] Die relevante Reaktionsenergie der Disproportionierung ist negativ, da die Graphen für $D_e(\text{E–H})$ stärker fallen als für $D_e(\text{E–EH}_3)$.¹² Diese beiden leicht unterschiedlichen Verläufe stehen im Einklang mit den von de P. Nicholas und Arnold gemachten Beobachtungen zu Bindungsdissoziationsenthalpien.^[588] Je besser die beiden Graphen durch einen rein linearen Zusammenhang beschrieben werden können, desto besser erfüllen sie das von Wodrich *et al.*^[308] eingeführte Konzept der Protoverzweigungen (linearer Zusammenhang von der Anzahl der 1,3-Alkyl-Alkyl-Wechselwirkungen).¹³ Interessanterweise gehorchen Silane diesem Konzept besser. Die von Allen^[496] eingeführten höheren repulsiven Korrekturterme werden dabei allerdings nicht weiter beachtet. Angewendet auf die Bildung von Neopentan / Neopentasilan (Gleichung 73) ergibt sich bei der Betrachtung der Bindungsdissoziationsenergien der Zusammenhang, dass diese Reaktionen energetisch bevorzugt sind, weil die E–X-Bindung in E_2H_6 gegenüber der in *iso*- E_4H_{10} weniger instabil ist als die E–E-Bindung in E_3H_8 gegenüber der in *neo*- E_5H_{12} .

Der qualitative Unterschied zu den Systemen der Klasse 2 lässt sich nun deutlich anhand der analogen Bindungsdissoziationsenergien in Perfluoralkanen und perhalogenierten Silanen zeigen (Abbildung 53). Die Abweichungen zur Linearität fallen wesentlich deutlicher aus und dies nun bei beiden Bindungstypen E–EX₃ und E–X entgegengesetzt – die Bindungsstärken der E–X-Bindungen fallen dabei mit zunehmendem *n* immer stärker. Während der monoton fallende Trend der E–X-Bindungen bestehen bleibt ($D_e(\text{C–F}) = 129.8\text{--}107.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $D_e(\text{Si–F}) = 165.7\text{--}136.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $D_e(\text{Si–Cl}) = 110.4\text{--}102.2 \text{ kcal mol}^{-1}$), zeigen sich für E–EX₃-Bindungen in zwei Fällen Minima: Bei den Perfluorsilanen wird ausgehend von $86.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (*n* = 0) bei *n* = 2 ein Minimum mit $77.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ durchlaufen, wonach die Bindung in *neo*-Si₅F₁₂ mit $77.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ wieder leicht stabiler wird. Die Perchlorsilane zeigen diesen Effekt deutlicher mit quasi gleichbleibenden Energien

¹¹ In den folgenden Trends bei den perhalogenierten Systemen wird sich dieser Umstand noch sehr eindrücklich zeigen. Es gehen in einen durchgängigen Graphen stets die unterschiedlichen Stabilitäten der Radikale und der Ausgangsmoleküle ein.

¹² Bei einem ideal linearen Zusammenhang ist die Reaktionsenergie gleich $[s(\text{E–X}) - s(\text{E–EX}_3)] \cdot \Delta n$ mit den Geradensteigungen *s* und dem von der Reaktion abhängigen Δn (Gleichung 73: 2, Gleichung 73: 1).

¹³ Genauer kommt es auf die Differenzen an. Gleichläufige Abweichungen vom linearen Zusammenhang können die Abweichung vom Konzept wieder minimieren.

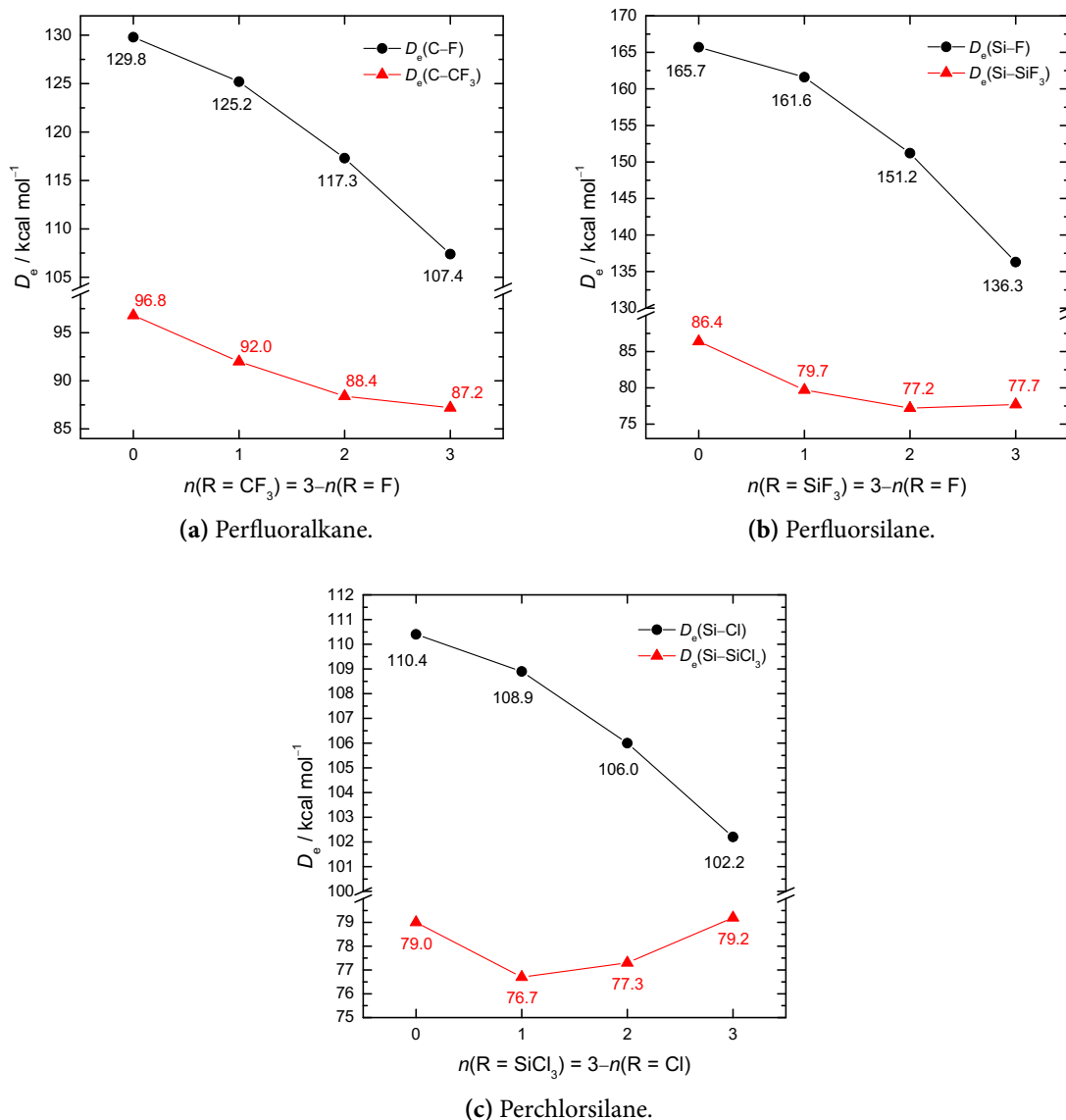


Abbildung 53: Bindungsdissoziationsenergien $D_e(\text{E-EX}_3)$ und $D_e(\text{E-X})$ in Perfluoralkanen und perhalogenierten Silanen der Summenformel $\text{E}_{n+2}\text{X}_{2n+6}$ ($D_e(\text{E-EX}_3)$, rot) beziehungsweise $\text{E}_{n+1}\text{X}_{2n+4}$ ($D_e(\text{E-X})$, schwarz) in Abhängigkeit der Anzahl n benachbarter EX_3 -Substituenten ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, n = 0-3$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

für $n = 0$ (79.0 kcal mol⁻¹) und $n = 3$ (79.2 kcal mol⁻¹) und einem Minimum bei $n = 1$ mit 76.7 kcal mol⁻¹. In allen Fällen ist die Differenz der E-X - und E-EX_3 -Bindungsenergien in Anwesenheit von drei benachbarten EX_3 Gruppen in *iso*- E_4X_{10} und *neo*- E_5X_{12} so gering, dass es in Bezug auf die Reaktion aus Gleichung 74 zu einer deutlichen Bevorzugung der Produktseite kommt. Es wird dort die besonders instabile E-X Bindung in *iso*- E_4X_{10} durch eine deutlich stabilere in E_2X_6 ausgetauscht, was den gegebenenfalls nötigen Energieaufwand beim Austausch der E-EX_3 -Bindung bei weitem übertrifft (bei den Perchlorsilanen

wird beim Si–SiCl₃-Bindungsaustausch ebenfalls Energie frei). Zusätzlich lässt sich feststellen, dass Si₃Cl₈ (ohne Beachtung entropischer Faktoren) das stärkere Reagenz gegenüber dem sonst verwendeten Si₂Cl₆ ist. In der Praxis erhält man ausgehend von Si₃Cl₈ die selben Reaktionsprodukte – allerdings ohne weitere Angabe über die Reaktionswärmen.^[42,592]

Im Fall der Perchlorsilane lässt sich dieser Aspekt auf die Reaktionsenergien zur Bildung der [20]Silafullerane oder deren Modellsysteme (Dekasilahexahydrotriquinacene Si_{10+n}Cl_{16+2n}) erweitern. Die Clusterbildungsenergie $\Delta E_{\text{Cluster}}$ fällt bei ausreichendem Raum pro zusätzlicher, mithilfe von Si₂Cl₆ eingebauter, Trichlorsilylgruppe um *circa* 13 kcal mol⁻¹ (RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)). Die analoge Trichlorsilylsubstitution des Chlorrestes an der mittigen Position des Dekasilahexahydrotriquinacens fällt mit -12.3 kcal mol⁻¹ (RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)), -12.0 kcal mol⁻¹ im Basissatzlimit) ähnlich ausgeprägt aus.

Wieso fallen diese Reaktionsenergien deutlich negativer aus als die Bildung von *neo*-Si₅Cl₁₂ aus *iso*-Si₄Cl₁₀ und Si₂Cl₆ ($\Delta_R E = -8.3$ kcal mol⁻¹, CBS(TQ))? Anhand der Modellsysteme Si₁₀Cl₁₆ und Si₁₁Cl₁₈ lässt sich dieser Umstand auf die unterschiedlich stark beeinflussten Bindungsdissoziationsenergien erläutern: Die Si–Cl-Bindung in Si₁₀Cl₁₆ ist mit nur 96.6 kcal mol⁻¹ deutlich gegenüber der bereits schwachen Bindung in *iso*-Si₄Cl₁₀ abgeschwächt ($\Delta D_e = -5.6$ kcal mol⁻¹). Demgegenüber steht eine wesentlich geringere Abschwächung der E–EX₃-Bindung in Si₁₁Cl₁₈ ($D_e = 77.3$ kcal mol⁻¹) gegenüber *neo*-Si₅Cl₁₂ ($\Delta D_e = -1.9$ kcal mol⁻¹). Bezogen auf die BDE folgt daraus, dass die zwölf Trichlorsilylgruppen im isolierten [20]Silafulleran nicht deswegen vorhanden sind, weil die gebildeten *neo*-Si-Zentren so stabil sind, sondern weil durch ihre Gegenwart besonders instabile Si–Cl-Bindungen am Cluster vermieden werden.

Auf Grundlage dieser Betrachtungen lässt sich zudem prognostizieren, dass es Verbindungen geben sollte, für die die Bildung eines *iso*-Kerns gegenüber der Bildung eines *neo*-Kerns präferiert ist. Hierzu müssen nur Systeme gefunden werden, deren D_e -Graphenpaar nicht wie bisher in den relevanten Bereichen zusammen- sondern auseinanderlaufen. Die E–EX₃-Bindung mit der kleinsten gemittelten Steigung -3.2 kcal mol⁻¹ pro *n* findet sich für Perfluoralkane. Demgegenüber besitzen Alkane und Silane die größte Steigung bei der E–X-Bindung mit -2.9 kcal mol⁻¹ pro *n*. Alkane und Perfluoralkane lassen sich schwer in einer einfachen intermolekularen Gruppenaustauschreaktion kombinieren, da sich ein Teil der Fragmente aus den aufbauenden Teilreaktionen nicht mehr gegeneinander aus der Ge-

samtgleichung herauskürzen lassen ($C_2H_5\cdot$ versus $C_2F_5\cdot$ und $neo-C_4H_9\cdot$ versus $neo-C_4F_9\cdot$). In Abbildung 54 wird daher der Weg über die dazu genäherte Isomerisierungsreaktion

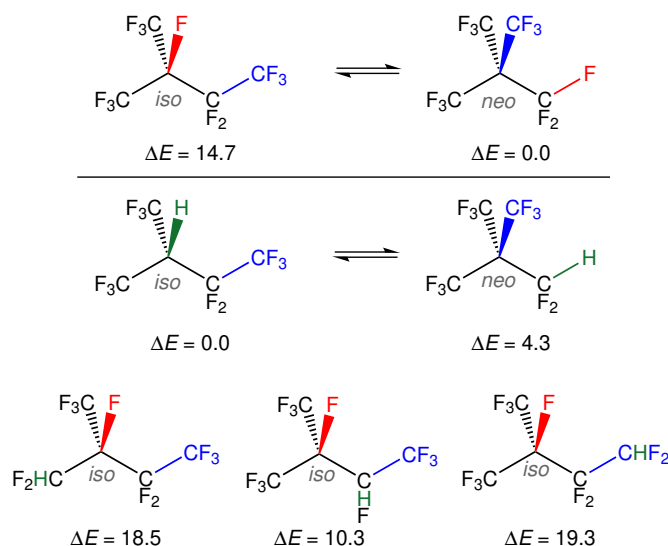


Abbildung 54: Vergleich von *iso*- und *neo*-Isomeren von C_5F_{12} (oben) sowie $C_5F_{11}H$ (unten). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Energien sind jeweils relativ zum günstigsten Isomer angegeben.

von $C_5F_{11}H$ gewählt. Durch gezielte Platzierung des Wasserstoffsubstituenten (gemäß den obigen Ausführungen also an den Kohlenstoffkernen mit $n = 3$ und $n = 1$, CF_3 -Platzierung folglich umgekehrt) lässt sich eine Isomerisierungsreaktion zwischen einem *iso*- und einem *neo*-Isomer aufstellen, deren Energie mit $4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ positiv ist, das *iso*-Isomer also energetisch bevorzugt ist. Solch ein umgekehrtes Stabilitätsverhältnis ist bereits bei den BuLi-Systemen bekannt.^[545] Diese beiden Verbindungsklassen sind dahingehend gleich, dass bei einem Alkanhomologen C_5X_{12} jeweils ein Substituent X durch einen wesentlich elektropositiveren ausgetauscht wurde: F gegen H beziehungsweise H gegen Li.

Im Folgenden soll untersucht werden, durch welche Effekte die energetische Präferenz der Disproportionierungsprodukte von Perchlorsilanen so deutlich ausfällt. Diese Reaktionsenergie lässt sich durch Bindungsdissoziationsenergien ausdrücken. Mithilfe der Energiedekompositionanalyse (EDA) lassen sich diese wiederum in ihre Einzelkomponenten zerlegen (Gleichung 75).

$$D_e = -(\underbrace{\Delta E_{\text{Prep}} + \Delta E_{\text{Disp}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}}}_{\Delta E_{\text{Int}}}) \quad (75)$$

Somit lässt sich die Reaktionsenergie der intermolekularen Gruppenaustauschreaktion

in Bestandteile zerlegen, die den Differenzen dieser Einzelkomponenten während der Reaktion entsprechen:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}E(\text{B}) &= \underbrace{(D_{\text{e}}(1, \text{E-X}) - D_{\text{e}}(4, \text{E-EX}_3))}_{3 \text{ EX}_3\text{-Nachbarn}} - \underbrace{(D_{\text{e}}(3, \text{E-X}) - D_{\text{e}}(2, \text{E-EX}_3))}_{1 \text{ EX}_3\text{-Nachbar}} \\ &= \Delta_{\text{R}}E_{\text{Prep}} + \Delta_{\text{R}}E_{\text{Disp}} + \Delta_{\text{R}}E_{\text{Pauli}} + \Delta_{\text{R}}E_{\text{Elstat}} + \Delta_{\text{R}}E_{\text{Orb}} \end{aligned} \quad (76)$$

Nachfolgend wird sprachlich vereinfacht von Reaktionsteilgrößen $\Delta_{\text{R}}E_i$ (beispielsweise die Reaktions-Pauli-Repulsion $\Delta_{\text{R}}E_{\text{Pauli}}$) gesprochen, die sich jeweils aus insgesamt vier einzelnen Beiträgen zusammensetzen:

$$\Delta_{\text{R}}E_i = \underbrace{(\Delta E_i(1, \text{E-X}) - \Delta E_i(4, \text{E-EX}_3))}_{3 \text{ EX}_3\text{-Nachbarn}} - \underbrace{(\Delta E_i(3, \text{E-X}) - \Delta E_i(2, \text{E-EX}_3))}_{1 \text{ EX}_3\text{-Nachbar}}. \quad (77)$$

Effektiv ist diese Analyse vergleichbar mit der von Ess, Liu und De Prof, ^[537] die allerdings keine Prozesspartitionierung verwenden und ein gänzlich anderes Energiedekompositionsschema (DFT-Energiepartitionierung) heranziehen. Beim direkten Vergleich von

Tabelle 33: Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}E$ und ihre Bestandteile nach EDA-Ergebnissen für homolytische Bindungsspaltungen. Δp gibt die Änderung der 1,3-Wechselwirkungsanzahl an. Die Energien in kcal mol⁻¹ sind mit RI-M06-2X/TZ2P berechnet.

Δp	Reaktion	$\Delta_{\text{R}}E$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{Prep}}$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{Int}}$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{Pauli}}$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{Elstat}}$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{Sterik}}$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{Orb}}$
1	A (C,H)	-1.4	0.0	-1.4	3.7	-3.0	0.7	-2.0
2	B (C,H)	-1.8	0.2	-2.0	4.7	-4.1	0.5	-2.5
3	C (C,H)	-3.2	0.1	-3.3	8.3	-7.1	1.2	-4.5
1	E (C,H)	-1.9	-0.2	-1.7	7.3	-5.1	2.1	-3.9
1	A (Si,Cl)	-3.6	0.0	-3.5	8.6	-6.3	2.3	-5.9
2	B (Si,Cl)	-9.8	0.0	-9.8	21.3	-15.7	5.7	-13.7
3	C (Si,Cl)	-13.4	-0.1	-13.3	29.9	-22.0	8.0	-19.6
-	D (Si,Cl)	-2.9	-0.5	-2.5	7.4	-5.3	2.1	-5.7
1	E (Si,Cl)	0.3	0.2	0.1	0.5	0.6	1.2	-1.0

Reaktion A: $2 \text{ E}_3\text{X}_8 \longrightarrow \text{E}_2\text{X}_6 + \text{iso-E}_4\text{X}_{10}$ (vgl. Gleichung 74),

Reaktion B: $\text{E}_3\text{X}_8 + \text{iso-E}_4\text{X}_{10} \longrightarrow \text{E}_2\text{X}_6 + \text{neo-E}_5\text{X}_{12}$ (vgl. Gleichung 73),

Reaktion C (A + B): $3 \text{ E}_3\text{X}_8 \longrightarrow 2 \text{ E}_2\text{X}_6 + \text{neo-E}_5\text{X}_{12}$,

Reaktion D: $\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12} + \text{Si}_{10}\text{Cl}_{16} \longrightarrow \text{iso-Si}_4\text{Cl}_{10} + \text{Si}_{11}\text{Cl}_{18}$,

Reaktion E: $2 \text{ E}_2\text{X}_6 \longrightarrow \text{E}_3\text{X}_8 + \text{EX}_4$.

Alkanen mit Perchlorsilanen als Vertreter beider Klassen sollte somit ausgemacht werden können, aus welchem Beitrag die Nichtlinearität bezüglich der Änderung der 1,3-Wechselwirkungsanzahl Δp herrührt. Hierzu sind die mit RI-M06-2X/TZ2P berechneten

Reaktionsenergien und ihre Reaktionsteilgrößen in Tabelle 33 aufgelistet. Die Reaktionsenergien der Reaktion A und C sind direkt vergleichbar mit den Werten aus Tabelle 32: Die Differenz zu den Werten aus Rechnungen mit dem Doppelhybridfunktional liegt bei maximal $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und die generellen Trends werden korrekt wiedergegeben. Die Hypothese, dass mit steigendem p auch der sterische Anspruch innerhalb der Moleküle ansteigt, spiegelt sich in den Reaktions-Pauli-Repulsionsenergien wieder: Bei den Alkanen steigt sie stetig von $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (*circa* $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ per Δp). Bei den Perchlorsilanen ist dies wegen der freien Elektronenpaare stärker ausgeprägt mit einem Anstieg von $8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $29.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (*circa* $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ per Δp). Auch bei einer Zusammenlegung mit $\Delta_R E_{\text{Elastat}}$ zu $\Delta_R E_{\text{Sterik}}$ bleibt die Kernaussage bestehen. Die Ausführungen aus dem vorherigen Unterkapitel zur Isomerisierungsenergie ohne Delokalisierungsbeiträge (mittels Löschung aller Nicht-Lewis-NBO-Beiträge) hatte bereits bei den Dodekafluorpentasilanen gezeigt, dass diese offenbar neben Korrelationseffekten nicht die einzigen stabilisierenden Beiträge sind. Dementsprechend zeigt sich ein stabilisierender Beitrag aus Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungen. Wie aus der deutlich höheren Bindungspolaritäten in den Perchlorsilanen zu erwarten ist, fallen diese dort deutlich größer aus als bei den Alkanen (*circa* $-7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ per Δp gegenüber $-2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei Reaktion B kommt es mit $-15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Δp) zu einer überproportionalen Stabilisierung gegenüber Reaktion A ($-6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der Reaktionsorbitalwechselwirkungsbeitrag $\Delta_R E_{\text{Orb}}$ sollte sich vorwiegend aus Differenzen zwischen den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wie beispielsweise Hyperkonjugation zusammensetzen, kann aber auch Unterschiede in Polarisationsbeiträgen bei Bindungsausbildungen beschreiben. Dieser ist analog zu den Ergebnissen bezüglich der Delokalisierungseffekte aus Tabelle 31 stets stabilisierend und nimmt mit zunehmendem Δp ab. Gegenüber den Alkanen fällt bei den Perchlorsilanen der Anstieg der Stabilisierung durch diese Beiträge ebenfalls deutlich stärker aus (*circa* $-11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ per Δp gegenüber $-1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Auch hier wird die Bildung des *neo*-Systems in Reaktion B gegenüber der Bildung des *iso*-Systems in Reaktion A überproportional bezüglich Δp begünstigt.

Dies heißt also, dass die besondere, nichtlineare Stabilisierung der Reaktionsprodukte im Perchlorsilanfall sowohl wegen elektrostatischen Wechselwirkungen als auch Orbital-effekten (vermutlich hyperkonjugativen) auftritt. In den untersuchten Fällen konnte die anfängliche Vermutung bestätigt werden, dass elektrostatische Beiträge zu einer zusätzlichen Stabilisierung führen. Dem deutlichen Anstieg beider stabilisierender Beiträge beim Wechsel von Alkanen zu Perchlorsilanen steht ein ebenfalls deutlicher, überproportionaler

Anstieg in der Pauli-Repulsion gegenüber, sodass die deutlichere Bevorzugung der Eduktseite noch moderat ausfällt. An dieser Stelle kann davon ausgegangen werden, dass bei den Perchloralkanen eben dieser Beitrag zu stark ansteigt, sodass die verzweigten Produkte trotz möglicherweise gegenüber Alkanen größeren stabilisierenden Beiträgen $\Delta_R E_{\text{Elstat}}$ und $\Delta_R E_{\text{Orb}}$ energetisch nicht bevorzugt werden. Es lässt sich mit Reaktion D auch ein Beispiel ohne formale Protoverzweigungsänderung untersuchen. Bei dieser Reaktion wird eine Trichlorsilylgruppe von einem *neo*-Si₅Cl₁₂ auf das Dekasilahexahydrotriquinacen Si₁₀Cl₁₆ übertragen. Auch hier kommt es bei den Produkten zu günstigeren elektrostatischen Wechselwirkungen ($-5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Orbitalbeiträgen ($-5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), welche den zunehmenden sterischen Anspruch ($\Delta_R E_{\text{Pauli}} = 7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) überkompensieren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Alkanen und Perchlorsilanen ist, dass nur bei ersteren unverzweigtes Kettenwachstum eine negative Reaktionsenergie aufweist. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich über Reaktion E quantitativ untersuchen. Dabei reagiert ein E₂X₆ unter Kettenwachstum mit einem zweiten zu E₃X₈, wodurch als Nebenprodukt EX₄ entsteht. Bei der Reaktion von zwei Ethanmolekülen zu einem Propan und einem Methan verhalten sich alle Reaktionsteilgrößen analog zu den vorherigen Fällen, was zu einer negativen Reaktionsenergie führt. Bei den Perchlorsilanen jedoch ist die elektrostatische Wechselwirkung nun leicht ungünstiger mit einer Änderung von $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Orbitalbeiträge sind zwar wie in den vorherigen Fällen negativ, der Betrag fällt aber sehr gering aus ($\Delta_R E_{\text{Orb}} = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Obwohl bei dieser Reaktion die Pauli-Repulsion sich kaum erhöht ($0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), kommt es also insbesondere wegen der nun abnehmenden elektrostatischen Stabilisierung zu einer Benachteiligung des linearen Kettenwachstums.

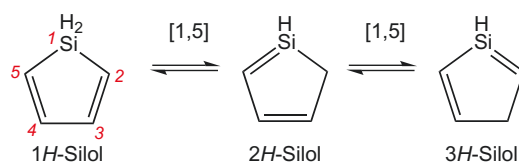
4.4 Fazit

Perhydrierte und perhalogenierte Tetrepane lassen sich entsprechend ihres Verhaltens gegenüber Protoverzweigungsänderungen während Reaktionen in drei Klassen einteilen. Die beiden Klassen, welche eine zunehmende Protoverzweigung bevorzugen, wurden hinsichtlich der physikalischen Ursachen näher untersucht. Neben den Isomergleichgewichten wurden intermolekulare Gruppenaustauschreaktionen untersucht, welche im Rahmen einer Prozesspartitionierung gänzlich durch Bindungsdissoziationen beschrieben werden können. Durch eine weitere Partitionierung in physikalisch sinnvolle Beiträge mithilfe einer Energiedekompositionsanalyse konnte schließlich eine konsistente Aufteilung

der Gesamtreaktionsenergie für die intermolekularen Gruppenaustauschreaktionen erzielt werden. Die qualitativen Ergebnisse sind dabei konsistent mit denen aus den Betrachtungen zu den Isomerengleichgewichten. Insgesamt lassen sich die gefundenen Trends darauf zurückführen, dass es bei den bevorzugten Reaktionen um eine Verringerung der Teilchenabstände r kommt. Physikalische Größen, die von diesen Abständen abhängen, werden somit direkt beeinflusst. Die von London oder Coulomb beschriebenen Energien, hängen vom reziproken Teilchenabstand (in unterschiedlichen Potenzen) ab. In den hier untersuchten chemischen Systemen überwiegen bei der Coulomb-Energie die attraktiven Terme. Auch das chemische Konzept der Hyperkonjugation hängt vom Abstand ab: Durch eine höhere Protoverzweigung erhöht sich die Anzahl möglicher *geminaler* und *vicinaler* Wechselwirkungen. Demgegenüber stehen repulsive Beiträge, wie die Pauli-Repulsion im verwendeten EDA-Schema, welche mit abnehmenden Abständen zunimmt.^[593] Die beobachteten linearen und nichtlinearen Protoverzweigungseffekte der beiden Klassen hängen allerdings noch von weiteren Faktoren ab. Die relative Geometrieänderung und somit auch die relativen Abstandsänderungen bei den Reaktionen ist zwar bei den perhydrierten und perhalogenierten Systemen gleich, trotzdem zeigt sich insbesondere beim linearen Kettenwachstum ein qualitativer Unterschied. Die bei den Perchlorsilanen gefundene fehlende elektrostatische Stabilisierung kann möglicherweise auf eine deutlich polarere Bindungssituation gegenüber Alkanen zurückgeführt werden.

5 Reaktivität von Silolen

Fünfgliedrige cyclische Diene, die ein Silicium anstelle eines Kohlenstoffes tragen, werden Silole (Silacyclopentadiene) genannt.^[594–599] Je nach Position des Siliciumatoms unterscheidet man dabei zwischen *1H*-Silol (Silacyclopenta-2,4-dien), *2H*-Silol (Silacyclopenta-1,3-dien) und *3H*-Silol (Silacyclopenta-1,4-dien, siehe Schema 7). Diese lassen sich durch [1,5]-sigmatrope Umlagerungen des H-Restes ineinander überführen.^[594,600–603] Nach



Schema 7: Die Isomere *1H*-Silol (Silacyclopenta-2,4-dien), *2H*-Silol (Silacyclopenta-2,3-dien) und *3H*-Silol (Silacyclopenta-1,4-dien) lassen sich durch [1,5]-sigmatrope Umlagerungen des H-Restes ineinander überführen.

Rechnungen von Maier und Reisenauer auf B3LYP/6-311+G**-Niveau stellt dabei auf der C_4H_6Si -Potentialenergiehyperfläche das *1H*-Silol das globale Minimum dar.^[604] Dieses wird energetisch gefolgt vom *2H*-Silol ($\Delta H = 18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, CCSD(T)/6-31G*//B3LYP/6-31G*)^[603] welches nur etwas stabiler als das *3H*-Silol ist ($\Delta H = 21.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Im Experiment sind neben [1,5]-H-Umlagerungen auch [1,5]-SiMe₃-Umlagerungen im Fall der 1-trimethylsilylsubstituierten Derivate beobachtet worden.^[605]

Im Vergleich zum Kohlenstoffanalogon Cyclopentadien oder auch anderen Heterocyclen wie Pyrrol, Furan, Thiophen oder Pyridin zeigt *1H*-Silol eine kleinere Lücke zwischen dem HOMO (*highest occupied molecular orbital*, höchstes besetztes Molekülorbital) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital), wobei das LUMO besonders stark abgesenkt wird.^[606,607] Die starke Absenkung des LUMOs kann über eine $\sigma^*-\pi^*$ -Konjugation im Silolring erklärt werden. In Abbildung 55 ist dazu das Orbitalkorrelationsdiagramm eines *1H*-Silols aus einem *s-cis*-Butadien- und einem Sily-

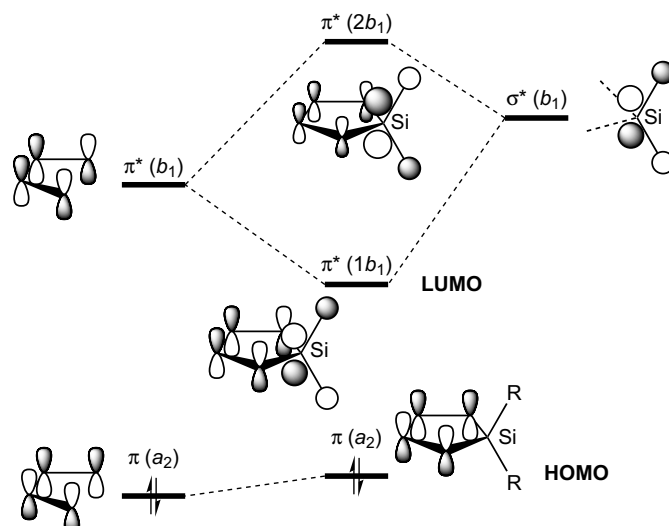


Abbildung 55: Orbitalkorrelationsdiagramm eines $1H$ -Silols.^[607–610] Die Molekülorbitale werden hier aus den Fragmentorbitalen von *s-cis*-Butadien und Silylen gebildet (gestaltet nach [609], Abb. 1).

lenfragment dargestellt.^[607–609] Das Molekülorbital $1b_1$ wird hier aus einer konstruktiven Linearkombination der beiden LUMOs, dem b_1 (π^*) im Butadienfragment und dem b_1 (σ^*) im Silylenfragment, der beiden Fragmente gebildet. Diese Wechselwirkung ist im Silol besonders stark, zum einen wegen der passenden räumlichen Gegebenheit im Silylenfragment (die Ebene, in der die beiden Si–R-Bindungen liegen, steht genau senkrecht zur Silolringebene, was eine maximale Überlappung erlaubt) und zum anderen wegen der ähnlichen energetischen Lage beider Fragmentorbitale. Dies ist beim Cyclopentadien nicht der Fall, da hier die Energie des LUMOs im Carbenfragment sich wesentlich von der des passenden Fragmentes im *s-cis*-Butadienfragment unterscheidet, weswegen eine $\sigma^*-\pi^*$ -Konjugation vernachlässigbar ist.¹

Aus dieser elektronischen Struktur des $1H$ -Silols resultiert seine hohe Elektronenakzeptoreigenschaft. So lassen sich 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl- $1H$ -Silolderivate von Alkalimetallen zu Di-^[611] oder Tetraanionen^[612] reduzieren. Konjugierte Polymere, die aus $1H$ -Silolbausteinen aufgebaut sind (*silole-containing polymers*, SCPs),^[613,614] stellen aufgrund dieser Eigenschaft eine vielversprechende Klasse von Elektronentransportmaterialien dar. Sie finden unter anderem Verwendung in mehrschichtigen organischen/polymeren Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, OLEDs beziehungsweise *polymer light-emitting diodes*, PLEDs).^[598,607,608,615,616]

¹ Im Nachfolgenden wird trotzdem der Einfachheit halber bei Silolen nur das relevante π -System abgebildet.

Durch die sehr geringe Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO im Silol zeigt dieses eine hohe Neigung zur Ausbildung von Dimeren bei Raumtemperatur, welche über Diels-Alder-Reaktionen ([4+2]-Cycloadditionen) entstehen.^[594,600,617–620] Von Barton *et al.* wurde hierbei auch ein Diels-Alder-Produkt erhalten, bei dem ein 2*H*-Silol als Dien und ein 1*H*-Silol als Dienophil fungiert haben.^[600] Es hat sich gezeigt, dass die (1*H*)-Monomere unter anderem durch eine Funktionalisierung (C-Substitution) der Positionen 3 und 4 stabilisiert werden.^[601,621–624] Diels-Alder-Reaktionen und weitere Cycloadditionen von hauptsächlich 1*H*-Silolen wurden neben den Dimerisierungsreaktionen auch für Reaktionen mit weiteren geeigneten Dienophilen^[594,595,624–626] oder Dienen^[627,628] beobachtet. Von 2*H*-Silolen sind bisher nur zwei Cycloadditionen ([4+2], Dienrolle) bekannt.^[605] Neben diesen Cycloadditionsreaktionen wurden auch die Reaktivitäten gegenüber Halogenen, Säuren, Basen, Oxidationsmitteln, Reduktionsmitteln sowie metallorganischen Reagenzien untersucht.^[594,595,597] In den letzten Jahren hat sich dabei allerdings der Schwerpunkt zu Kupplungsreaktionen mit verschiedenen SCP als Ziel hin verschoben.^[598,599,613,629]

Die Erstsynthese eines Silols in Form eines 1,1,2,3,4,5-Hexaphenylsilols gelang 1959 Braye und Hübel.^[630,631] Seitdem wurde die Synthese systematisch weiterentwickelt, besonders auch in Hinblick auf eine geeignete Funktionalisierung für die spätere Verwendung in SCP. Generell lassen sich 1*H*-Silole auf drei verschiedenen Arten synthetisieren.^[594–596,598,613]

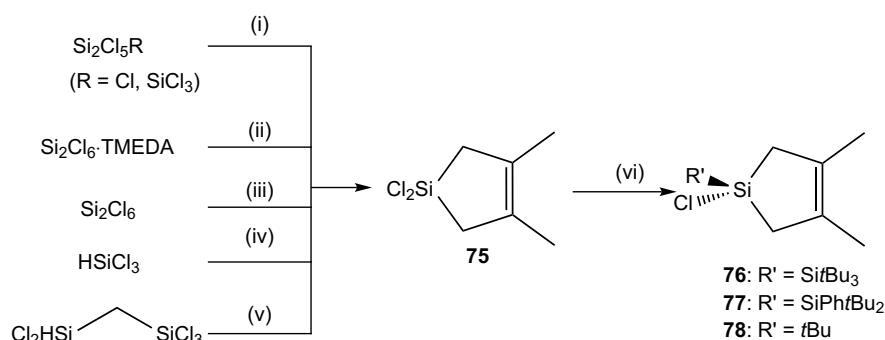
- (a) direkte Bildung des Dienrings,
- (b) Transmetallierung von Heterocyclopentadienen (Metallacyclentransfer),
- (c) aus Silacyclen als Vorstufe.

Im Nachfolgenden werden Vor- und Nachteile detailliert erläutert. (a) Nach Yamaguchi und Tamao^[613] lässt sich die direkte Bildung des Dienrings bei der Silolsynthese in zwei Kategorien einteilen: Die erste Route verläuft über die Reaktion von 1,4-Dilithiumbutadienderivaten mit Dihalogenilanderivaten (zum Beispiel „Curtis-Methode“^[598] bei reduktiver Dimerisierung von 1,2-Diarylkalkinen) oder die metallkatalysierte Cyclisierung von Alkinen. Die zweite Route ist besonders geeignet für die Synthese von 2,5-funktionalisierten Silolen als Vorstufen von π -konjugierten SCP. Die Darstellung dieser Silole erfolgt über eine intramolekulare reduktive Cyclisierung von Dialkynylsilanen („Tamao-Methode“^[598,632] beziehungsweise „Wrackmeyer-Methode“^[598,633] bei Verwendung von Boranen).

- (b) Ausgehend von Heterocyclopentadien-Edukten lassen sich mittels Transmetallierung

Silole gewinnen. Hierzu finden zumeist Zirkonacyclopentadiene Verwendung („Fagan-Methode“^[598,634]). Diese verläuft allerdings wesentlich ungünstiger als die Transmetallierung zu den Germolen und Stannolen.^[595]

(c) Die dritte Syntheseroute verläuft über Silacyclopentane oder auch Silacyclopentene als Vorstufen.^[594,595,598] Je nach vorheriger Funktionalisierung der Vorstufe lassen sich dann die Silole mittels Dehydrogenierung, Dehydratisierung, Dehydrohalogenierung, Estherthermolysse oder Gasphasenpyrolyse erhalten. Mittels Pyrolyse beziehungsweise Blitz-Vakuum-Pyrolyse lassen sich auch die C-unsubstituierten Silole herstellen.



Schema 8: Synthese der Silacyclopentene **75**, **76**, **77** und **78**. (i) Umsetzung von Si_2Cl_6 bzw. Si_3Cl_8 mit 6 eq 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) und katalytischen Mengen NMe_3 bzw. NMe_2Et bei Raumtemperatur (-1 eq SiCl_4).^[42] (ii) Umsetzung von $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{TMEDA}$ mit 6 eq DMB bei 50°C .^[37] (iii) Pyrolyse von Si_2Cl_6 zusammen mit 0.6 eq DMB bei 610°C .^[635] (iv) und (v) Umsetzung von HSiCl_3 bzw. $\text{Cl}_2\text{HSi}-(\text{CH}_2)-\text{SiCl}_3$ mit katalytischen Mengen Bu_4Pcl bei 150°C bzw. 180°C im Autoklaven.^[636,637] (vi) Reaktion von **75** mit einem Äquivalent $\text{Li}t\text{Bu}$, $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$ oder $\text{NaSiPh}t\text{Bu}_2$ (-1 eq LiCl bzw. NaCl) bei -78°C .^[38,42]

Die Synthese von Silolen über die Dehydrohalogenierung von Halogensilacyclopentenen ist auch der Ausgangspunkt für die Arbeiten an diesem Kapitel: Im Zuge der Untersuchungen zur aminkatalysierten Disproportionierungsreaktion von Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 durch Meyer-Wegner im Arbeitskreis Wagner wurde das intermediär gebildete Dichlorsilylen mithilfe von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) abgefangen (Schema 8, Schritt (i)).^[42] Das 1,1-Dichlor-3,4-dimethylsilacyclopent-3-en **75** entsteht hierbei durch eine cheletrope Reaktion ([4+1]-Cycloaddition) zwischen dem im Überschuss eingesetzten DMB und dem Dichlorsilylen nach einer Stunde bei Raumtemperatur. Diese experimentellen Befunde wurden durch quantenchemische Rechnungen von Nadj im Arbeitskreis Holthausen begleitet, die belegen, dass die konzertierte cheletrope Reaktion zwischen den beiden Reaktionspartnern den günstigsten Pfad für diese Abfangreaktion darstellt.

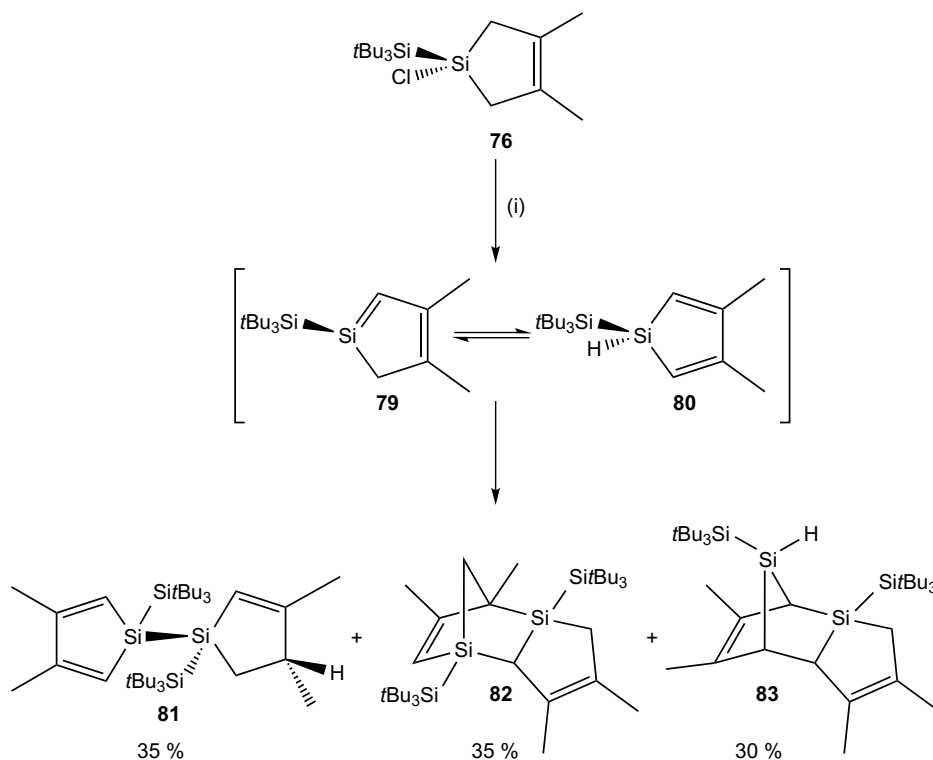
Weitere Synthesewege zum chlorfunktionalisierten Silacyclopenten **75** sind (ii) die eben-

falls von Meyer-Wegner entwickelte Reaktion des Tetramethylethyldiaminaddukts mit Si_2Cl_6 und einem Überschuss (6 eq) von DMB bei $50\text{ }^\circ\text{C}$,^[37] (iii) die Pyrolyse von Si_2Cl_6 in Gegenwart von 0.6 eq DMB bei $610\text{ }^\circ\text{C}$ ^[635] sowie die Umsetzung von HSiCl_3 (iv) bzw. $\text{Cl}_2\text{HSi}-(\text{CH}_2)-\text{SiCl}_3$ (v) mit katalytischen Mengen Bu_4PCl bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $180\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von DMB im Autoklaven.^[636,637] Allen Synthesen ist also die Freisetzung eines intermediären Dichlorsilylens zu eigen, sei es bei geeignet hohen Temperaturen oder durch Katalyse, welches dann von DMB abgefangen wird.

Ausgehend vom chlorfunktionalisierten Silacyclopenten **75** wurde von Meyer-Wegner bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine nukleophile Substitutionsreaktion am Silicium mit einem Äquivalent $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$, $\text{NaSiPh}t\text{Bu}_2$ oder $\text{Li}t\text{Bu}$ durchgeführt, wodurch die entsprechenden einfach substituierten Derivate **76**, **77** und **78** erhalten wurden (Schema 8, Schritt (vi)).^[38,42] Die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent an sterisch anspruchsvollen Nucleophilen führt im Gegensatz zu den kleineren RLi ($\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}, \text{Ph}$) nicht zu einer weiteren Substitutionsreaktion am Silicium, sondern zu den Siloldimeren² **81**, **82**, **83** (Schema 9). Alternativ lässt sich diese Reaktion von **76** auch mithilfe der nichtnucleophilen Base $\text{LiN}i\text{Pr}_2$ (Lithiumdiisopropylamid, LDA) durchführen. Formal zu erklären sind diese Produkte über eine HCl -Eliminierung am Ring des Silacyclopentens **76**, wodurch zunächst das 1-Supersilyl-3,4-dimethyl-2*H*-Silol (1-Supersilyl-3,4-dimethyl-silacyclopenta-1,3-dien) **79** gebildet wird, welches dann weiterreagiert. Über die Isomerisierung von **79** zum 1*H*-Silol **80** lassen sich die Dimere als formales 1,4-Addukt von **79** und **80** (**81**) sowie als [4+2]-Cycloadditionsprodukte von zwei 2*H*-Silolen (**82**) beziehungsweise einem 1*H*-Silol mit einem 2*H*-Silol (**83**) erklären. Die Kristallstruktur (orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$, als *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*, ORTEP) des isolierten Dimers **81**^[38] ist in Abbildung 56 dargestellt. Die beiden Supersilylreste ($-\text{Si}t\text{Bu}_3$) stehen hierbei (so wie die beiden Silanringe) antiperiplanar (*anti*-Stellung) zueinander. Das C6-Atom am Silacyclopentenring ist hierbei *R*-konfiguriert.

Um das postulierte Intermediat 2*H*-Silol **79** während der Umsetzung von Silacyclopenten **76** mit sperrigen oder nichtnucleophilen Basen (Schema 10, Schritt (i)) zu verifizieren, wurde dem Reaktionsgemisch ein Überschuss an Abfangreagenz hinzugefügt. Hierzu wurden zum einen 20 Äquivalente Cyclohexen als einfaches Olefin (Schema 10, Schritt (ii)) sowie zum anderen 20 Äquivalente 2,3-Dimethyl-1,3-butadien als konjugiertes Dien (iii) bei einer Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem Äquivalent LDA hinzugegeben und 12 h bei

² Auch wenn diese Produkte aus verschiedenen Silolisomeren entstanden sein können, wird im Folgenden der Einfachheit halber von Dimeren gesprochen, da die unterschiedlichen Edukte durch einfache H-Migrationen ineinander überführt werden können (Kapitel 5.1).



Schema 9: Umsetzung des Silacyclopentens **76** mit $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$ oder LiNiPr_2 (LDA) in Schritt (i) ergibt bei $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ (12 h) die Dimere **81**, **82** und **83**.

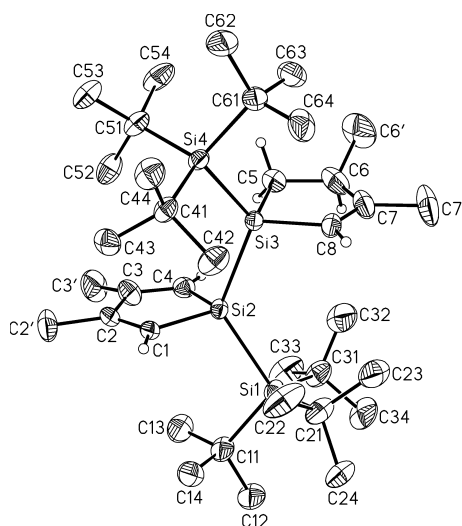
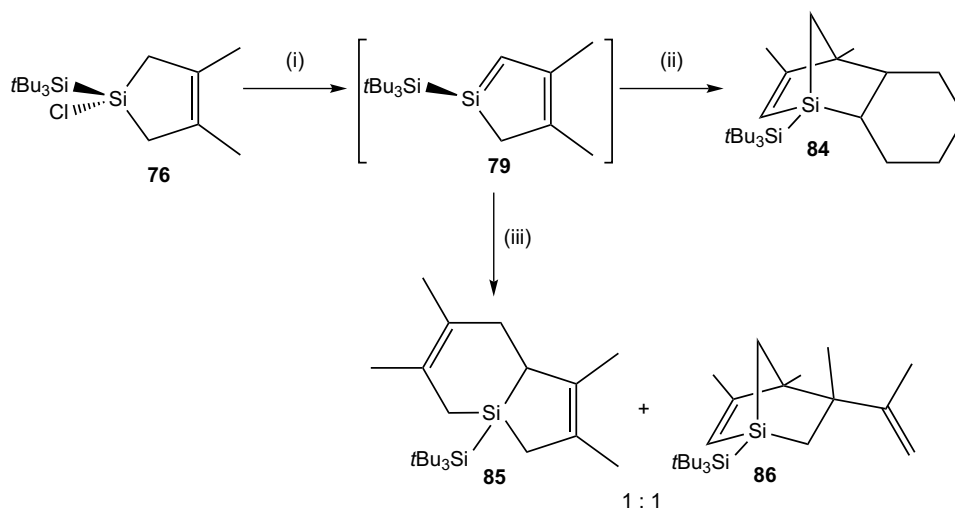


Abbildung 56: ORTEP der Kristallstruktur des Siloldimers **81** (orthorhombisch, $P2_12_12_1$). In dieser Darstellung geben die Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an. Zur Übersichtlichkeit sind die H-Atome der Methylgruppen nicht abgebildet (übernommen aus [38], Abb. 1).



Schema 10: Abfangreaktion des (i) aus dem Silacyclopenten **76** mit LDA intermediär gebildeten 2*H*-Silols **79** mit (ii) einem Überschuss an Cyclohexen (20 eq) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$ (12 h) bzw. (iii) einem Überschuss an DMB (20 eq) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$ (12 h).

Raumtemperatur weitergerührt. Im ersten Fall wurde das aus einer Diels-Alder-Reaktion ([4+2]-Cycloaddition) zwischen dem *in situ* gebildeten 2*H*-Silol **79** und dem Cyclohexen zu erwartende Produkt **84** isoliert. Die zugehörige Kristallstruktur in der triklinen Raum-

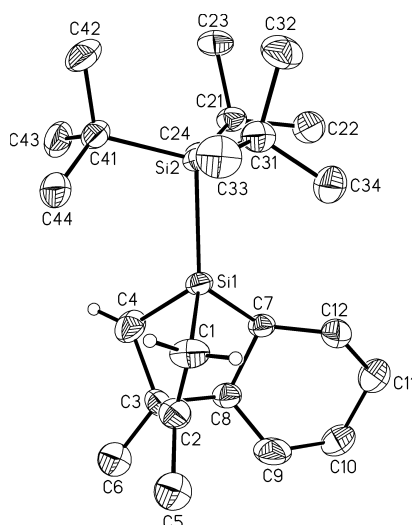


Abbildung 57: ORTEP der Kristallstruktur des Diels-Alder-Produkts **84** (triklin, $P\bar{1}$). In dieser Darstellung geben die Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an. Zur Übersichtlichkeit sind die H-Atome der Methylgruppen nicht abgebildet (übernommen aus [38], Abb. 2).

gruppe $P\bar{1}$ ist in Abbildung 57 gezeigt. Es handelt sich dabei um das *endo*-Produkt, bei dem der annelierte Cyclohexanring in der Wannenkongformation (Bootskongformation) vorliegt. NMR-Spektren^[38] zeigen, dass während der Reaktion nur ein dem *endo*-Produkt

entsprechendes Enantiomerenpaar gebildet wird.

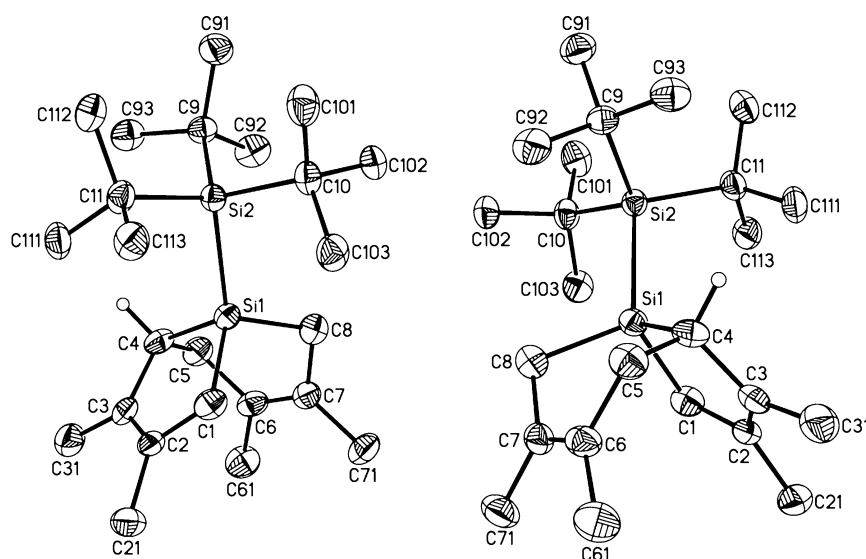


Abbildung 58: ORTEP der Kristallstrukturen der beiden Enantiomeren des Diels-Alder-Produkts **85** (monoklin, $P2_1/n$). In dieser Darstellung geben die Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an. Zur Übersichtlichkeit sind die H-Atome der Methylgruppen nicht abgebildet (übernommen aus [38], Abb. 3).

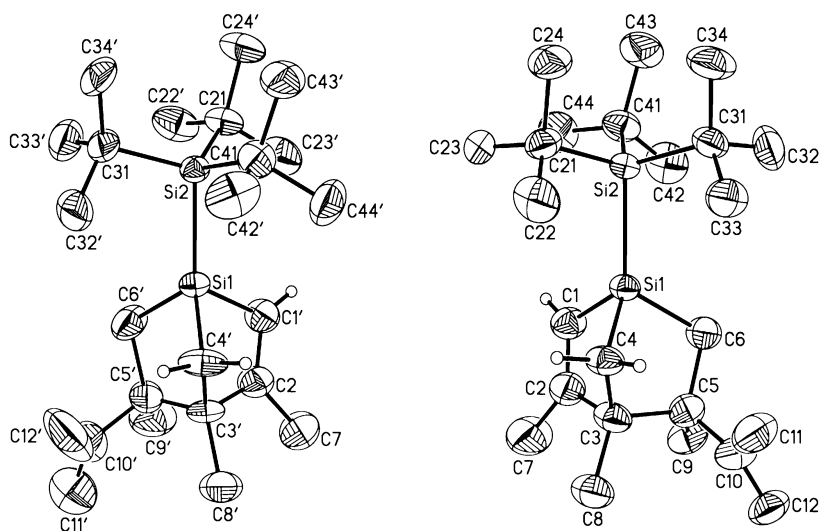


Abbildung 59: ORTEP der Kristallstrukturen der beiden Enantiomeren des Diels-Alder-Produkts **86** (orthorhombisch, $Pbcn$). In dieser Darstellung geben die Schwingungsellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an. Zur Übersichtlichkeit sind die H-Atome der Methylgruppen nicht abgebildet (übernommen aus [38], Abb. 1S).

Im zweiten Fall wurden ebenfalls Cycloadditionsprodukte erhalten. Hier zeigt sich zudem, dass das 2*H*-Silol sowohl als Dienophil ([2+4]-Produkt **85**) wie auch als Dien ([4+2]-Produkt Silanorbonen **86**) reagiert. So wie bei **84** zeigen NMR-Untersuchungen, dass sich jeweils nur ein Enantiomerenpaar bildet. Die Kristallstrukturen (monoklin, $P2_1/n$) für das

Enantiomerenpaar von **85** ist in Abbildung 58 abgebildet. Es handelt sich dabei um das *endo*-Produkt zwischen (*s-cis*)-2,3-Dimethyl-1,3-butadien und der Si=C-Doppelbindung. Die dabei gebildete Cyclohexeneinheit liegt in der Wannenkonformation vor. In Abbildung 59 sind die Kristallstrukturen (orthorhombisch, *Pbcn*) des Enantiomerenpaares des [4+2]-Produktes **86** dargestellt. Hier wird nur das *exo*-Produkt erhalten, bei dem zudem das DMB so ausgerichtet ist, dass die Isopropylgruppe vom Supersilylrest wegzeigt.

Ziel dieses Kapitels: Im Rahmen dieses Kapitels sollten nun diese experimentellen Ergebnisse durch quantenchemische Rechnungen begleitet werden. Hierbei sollten zum einen die Silole und ihre möglichen Isomerisierungen mit dem sowohl für pericyclische Reaktionen als auch H-Migrationen sehr gut geeignetem Funktional B2GP-PLYP (mit einem RMSE von *circa* 1 kcal mol⁻¹)^[324] untersucht werden – besonders inwiefern bisherige Ergebnisse dazu auf diese hochfunktionalisierten Systeme übertragbar sind – und zum anderen die beobachteten Reaktionen und isolierte Produkte **81**, **82**, **83**, **84**, **85** und **86** erklärt werden. Dabei sollte der Fokus auf die Erklärung der erhaltenen Diastereomere und Konformere gelegt werden sowie auf den Vergleich der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten Isomerisierung, Dimerisierung und Abfangreaktion durch ein beigefügtes Reagenz.

Technische Details: Geometrieoptimierungen, harmonische Frequenzanalysen sowie Rechnungen zum Folgen der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09 (Revision C.01)^[310] durchgeführt. Dabei wurde das B97-D-Funktional^[313] in Kombination mit dem SVP-Basissatz^[638] zusammen mit dem entsprechenden Hilfsbasissatz SVPfit^[639–641] für die implementierte *resolution of identity*-Methode^[319,320] verwendet. Es wurden die in Gaussian definierten Standardkonvergenzkriterien für SCF und Geometrieoptimierung zusammen mit dem Standardintegrationsgitter verwendet. Diese Methode wird im Folgenden als RI-B97-D/SVP abgekürzt. Alle stationären Punkte wurden als Minima beziehungsweise Übergangszustände (Sattelpunkte erster Ordnung) durch Frequenzrechnungen charakterisiert. Die unskalierten Nullpunktschwingungsenergien und thermischen sowie entropischen Korrekturen für 195.18 K und 298.15 K (bei 1 atm) wurden auf diesem theoretischen Niveau mithilfe der in Gaussian 09 implementierten Algorithmen berechnet. Auf Basis der hieraus erhaltenen Strukturen stationärer Punkte wurden verbesserte Energien mit dem dispersionskorrigierten

(mit *zero-damping*)^[323] B2GP-PLYP-Doppelhybridfunktional^[324] und dem def2-QZVPP-Basissatz^[325] berechnet. Für diese Einzelpunktrechnungen wurde das Orca 2.9.1-Programmpaket^[322] verwendet. Die dort enthaltenen RI-JK- und RI-Algorithmen für die SCF- sowie MP2-Anteile^[642,643] wurden unter Benutzung der entsprechenden Hilfsbasen def2-QZVPP/jk^[644] beziehungsweise def2-QZVPP/c^[331] zur Beschleunigung der Rechnungen verwendet. Es wurde ein Integrationsgitter der Stufe 4 verwendet und die in Orca definierten strengen Konvergenzkriterien für SCF (*tightscf*) gewählt.

Relaxierte Scans von Bindungen wurden mit der Methode RI-B97-D/SVP und der Modifizierung von redundanten Koordinaten in Gaussian durchgeführt. Neben dem B97-D-Funktional kam auch das B3LYP-Funktional^[360,370,645,646] (ohne Verwendung von RI) zum Einsatz, welches das lokale VWN5-Korrelationsfunktional^[364] verwendet^[363]. Zusätzlich wurde auch die Hartree-Fock-Methode^[353–355] in Kombination mit dem Basissatz LANL2DZ^[647,648] benutzt.

Minimum energy crossing point-Optimierungen^[649] wurden mithilfe des Programmpakets Orca 3.0.0^[322] durchgeführt. Hierzu wurde das B97-D-Funktional^[313] in Kombination mit dem SVP-Basissatz^[638] unter Nutzung der in Orca implementierten RI-J-Näherung mit der Hilfsbasis SVP/j^[639–641] verwendet. Es wurde ein Integrationsgitter der Stufe 4 verwendet und die in Orca definierten strengen Konvergenzkriterien für SCF (*tightscf*) gewählt. Zusätzlich wurden die über das Schlüsselwort *slowconv* definierten Dämpfungsfaktoren für das SCF verwendet. Im Anschluss an die Optimierung wurde eine adaptierte Frequenzanalyse mittels *surfcrossnumfreq* durchgeführt.

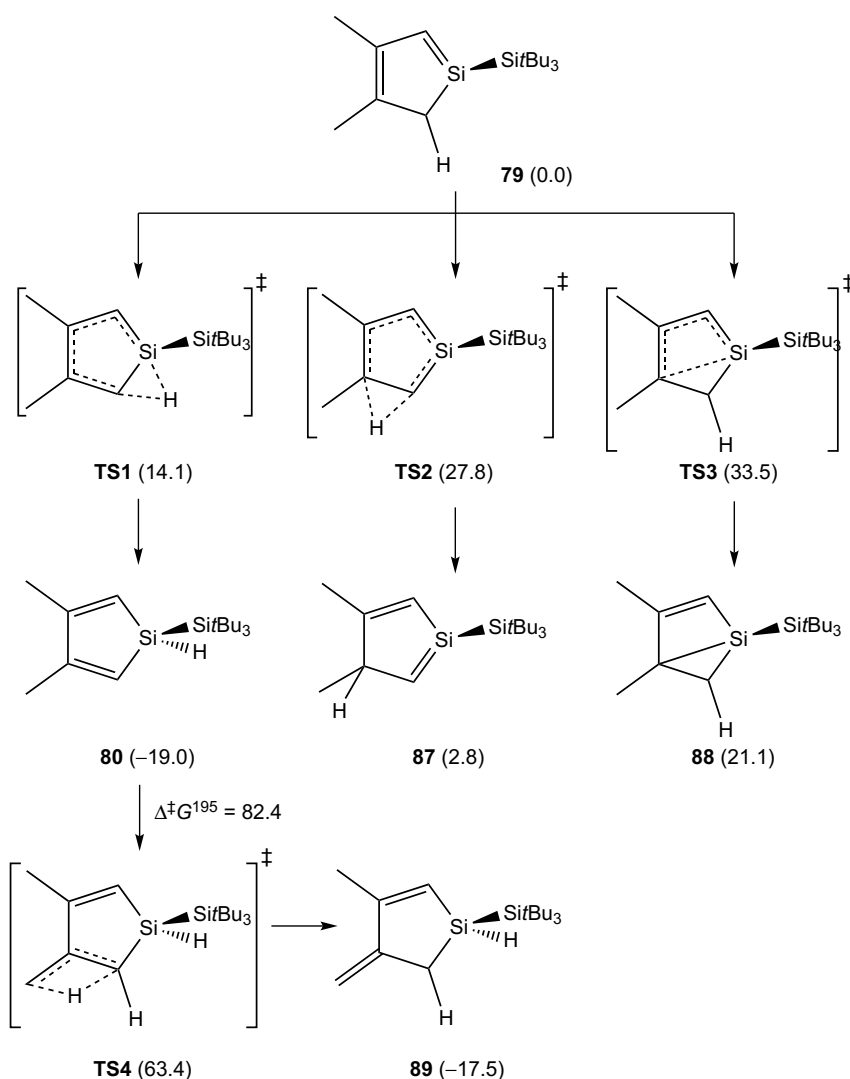
Die Rohdaten wurden mit den Programmen Chemcraft 1.7 (Build 382)^[394] und GaussView 5.0.9^[395] ausgewertet.

5.1 Isomerisierung³

Die isolierten Diels-Alder-Produkte setzen zum Teil eine Isomerisierung des intermediären 2*H*-Silols **79** zu einem 3*H*-Silol **80** voraus. In diesem Unterkapitel sollen daher als

³ Die Isomerisierung und Dimerisierung von Silolen, insbesondere der unsubstituierten Stammverbindungen, wurde von Konstantin Falahati in seiner Bachelorarbeit^[650] unter der Betreuung von Dr. Timo Porsch und mir untersucht.

Voruntersuchung alle möglichen Isomere und die Umwandlungspfade ausgehend von **79** analysiert werden. Dies ermöglicht dann eine Aussage darüber, welche Isomere als potentielle Edukte in der Reaktionslösung vorliegen.



Schema 11: Berechnete Isomerisierungspfade des 2H-Silols **79**. Die relativen freien Enthalpien ΔG^{195} bei -78 °C auf RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP-Niveau sind in kcal mol⁻¹ und bezogen auf **79** angegeben.

In Schema 11 sind die verschiedenen Isomere des aus der HCl-Eliminierung aus dem Silacyclopentens **76** entstehenden intermediären 2H-Silol **79** abgebildet. Aufgrund des Supersilylrestes am Siliciumatom und der beiden Methylgruppen in 3- und 4-Position grenzt sich dabei die Zahl der möglichen Isomere ein. Diese sind alle über pericyclische Reaktionen aus **79** erhältlich.

Das 2*H*-Silol (1-Silacyclopenta-1,3-dien) **79** kann sich über suprafaciale [1,5]-sigmatrope Umlagerungen in die beiden Isomere 1*H*-Silol (1-Silacyclopenta-2,4-dien) **80** und 3*H*-Silol (1-Silacyclopenta-1,4-dien) **87** umlagern. Im ersten Fall findet diese H-Verschiebung aus der in Schema 11 gewählten Ansicht gegen den Uhrzeigersinn statt. Mit einer Barriere von $\Delta^\ddagger G^{195} = 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ (**TS1**) wird dabei das um $19.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabilere Isomer **80** erhalten ohne ungünstige^[651] Si=C-Doppelbindung. Im zweiten Fall mit dem Uhrzeigersinn wird das um $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabilere Isomer **87** erhalten, welches über den Übergangszustand **TS2** ($\Delta^\ddagger G^{195} = 27.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) erreicht wird und so wie **79** auch eine Si=C-Doppelbindung besitzt. Vom 2*H*-Silol aus könnte sich noch ein drittes Isomer direkt mittels elektrocyclischem Ringschluss bilden. Solch eine Silabicyclo[2.1.0]pentenspezies wurde bereits als reaktives Intermediat bei stereospezifischen Additionen an Silolen postuliert.^[605] Es zeigt sich allerdings, dass dieses bicyclische Isomer **88** um $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungünstiger als **79** ist und eine hohe Aktivierungsenthalpie ($\Delta^\ddagger G^{195} = 33.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) besitzt. Diese hohe Barriere ist damit zu erklären, dass durch die im Silol bereits vorliegende cyclische Struktur nur ein disrotatorischer Ringschluss möglich ist, welcher nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[652,653] für 4π -Elektronensysteme bei thermischen Reaktionen symmetrieverboten ist. Ausgehend vom 1*H*-Silol **80** ist das im Vergleich zu **79** ebenfalls günstigere *transoide* Isomer **89** ($\Delta G^{195} = -17.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) via antarafacialer [1,3]-sigmatroper Umlagerung formbar. Dieses Isomer zeichnet sich durch eine exocyclische Doppelbindung an Position 3 aus. Die Barriere für diese Verschiebung beträgt $82.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies liegt in der antarafacialen Umlagerung begründet, die zwar thermisch symmetrieerlaubt ist, der Wasserstoffrest aber geometrisch ungünstig von einer Seite der Silacyclopentadienebene zur anderen wandern muss. Eine ähnliche Verbindung wurde von Bételle *et al.* in kleinen Ausbeuten bei der Blitz-Vakuum-Pyrolyse von 1-Methyl-1-allylsilacyclopent-3-en beobachtet.^[601] Dies stellt aber wesentlich harschere Reaktionsbedingungen mit einer thermodynamischen Reaktionskontrolle dar. Ansonsten ist eine Anwesenheit eines Katalysator (zum Beispiel Lithiumorganyle^[654]) von Nöten um diese Isomerisierung zu ermöglichen. Ein rein exocyclisches *cisoides* Isomer wurde daher hier nicht weiter in Betracht gezogen.

Bei der gewählten Reaktionstemperatur $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ ist nur die Umwandlung des 2*H*-Silols **79** in das 1*H*-Silol **80** wahrscheinlich. Die Barriere ($\Delta^\ddagger G^{195} = 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist hierbei niedrig genug und es bildet sich das ohne Si=C-Doppelbindung stabilere Isomer in einer ausreichenden Konzentration. Aufgrund des exergonen Reaktionsschrittes und der daraus resultierenden hohen Barriere ($\Delta^\ddagger G^{195} = 33.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) für die Rückreaktion

zu **79** kann diese Reaktion bei den gegebenen Temperaturen als irreversibel angesehen werden. Dieses Isomer ist sowohl kinetisch als auch thermodynamisch gegenüber den anderen begünstigt. Eine Folgereaktion zum ähnlich stabilen Isomer **89** ist wegen der sehr hohen Barriere auszuschließen. Die Reaktion von **79** zum 3*H*-Silol ist leicht endotherm. Hier bleibt die Art der Doppelbindungen gleich und es ändert sich nur die Positionen im Ring. Die Reaktion zu diesem Produkt wäre nur bei einer Reaktionstemperatur weit über Raumtemperatur möglich. Das electrocyclischen Ringschlussisomer **88** stellt das ungünstigste Isomer dar, welches sich auch aufgrund der hohen Barriere nicht bilden könnte. Diese Ergebnisse stimmen somit mit den experimentellen Befunden überein, bei welchen Produkte charakterisiert wurden, die sich nur aus den beiden Isomeren **79** und **80** bilden können. Sämtliche weitere Betrachtungen werden im Weiteren nur noch von diesen beiden ausgehend behandelt.

5.1.1 Grenzorbitale relevanter Isomere

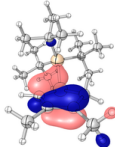
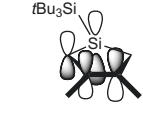
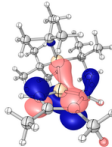
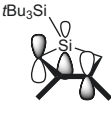
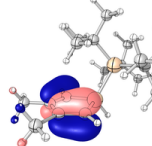
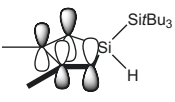
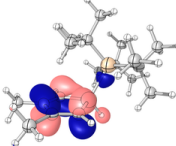
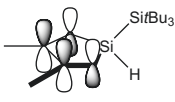




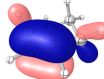

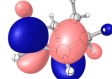


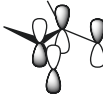

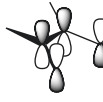
Mithilfe der Grenzorbitaltheorie (*frontier molecular orbital (FMO) theory*) lassen sich relative Reaktivitäten anhand der Edukteigenschaften vorhersagen. Die Salem-Klopman-Gleichung^[655–658] bietet hierbei einen stark genäherten störungstheoretischen Ausdruck (zweiter Ordnung) für die Energieänderung ΔE zu Beginn einer Reaktion zwischen zwei Edukten A und B (mit den Atomen A beziehungsweise B):

$$\Delta E = \underbrace{-\sum_{\mu} \sum_{\nu} (\rho_{\mu} + \rho_{\nu}) \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu}}_{\text{1. Term}} + \underbrace{\sum_A \sum_{B \neq A} \frac{q_A q_B}{R_{AB}}}_{\text{2. Term}} + \underbrace{\left(\sum_{i \in A}^{\text{bes. unbes.}} \sum_{j \in B}^{\text{bes. unbes.}} - \sum_{i \in B}^{\text{bes. unbes.}} \sum_{j \in A}^{\text{bes. unbes.}} \right)^2 \frac{(\sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} \beta_{\mu\nu})^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}}_{\text{3. Term}} \quad (78)$$

Dabei sind ρ die Elektronenpopulationen in den jeweiligen Atomorbitalen, $\beta_{\mu\nu}$ ist das Resonanzintegral $\langle \Phi_{\mu} | \hat{V} | \Phi_{\nu} \rangle$ mit einem Potentialenergieoperator \hat{V} , $S_{\mu\nu} = \langle \Phi_{\mu} | \Phi_{\nu} \rangle$ ist das Überlappungsintegral, q ist die Gesamtladung an einem Atom A mit dem Abstand R_{AB} zum anderen Atom B, $C_{\mu i}$ ist der Orbitalkoeffizient (LCAO-Mischungskoeffizient) und ε_i beziehungsweise ε_j sind die Energieeigenwerte der Molekülorbitale (besetzt: $\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu}$ oder unbesetzt: ϕ_j in Molekül A oder B). Der erste Term beschreibt die geschlossenschalige

Abstoßung (er ist positiv, da β_{uv} negativ ist) zwischen den beiden Molekülen. Dieser Term ist zumeist größer als die beiden anderen, liefert aber für ähnliche Reaktionswege mit ähnlichem sterischen Anspruch annähernd gleiche Werte. Der zweite Term enthält die Coulomb-Abstoßung und -Anziehung. Er ist besonders wichtig für ladungskontrollierte Reaktionen zwischen beispielsweise Ionen oder stark polaren Molekülen. Bei orbitalkontrollierten Reaktionen zwischen unpolaren Edukten (zum Beispiel bei Cycloadditionen) dominiert der dritte Term. Dieser beschreibt die (stabilisierende, da $\varepsilon_i < \varepsilon_j$) Wechselwirkungen zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen. Sie ist besonders für die Grenzorbitale, HOMO und LUMO, am größten, da dort der Nenner durch den geringen Energieunterschied klein und somit der Gesamtterm groß wird. Die Reaktion wird zudem dort ablaufen, wo die größten Orbitalkoeffizient ($C_{\mu i}$ und $C_{\mu j}$) vorhanden sind.

Tabelle 34: HOMO- und LUMO-Repräsentationen (links: RI-B97-D/SVP, rechts: schematisch) der Siloliso-mere **79** und **80** sowie von Cyclopentadien (CpH), Cyclohexen (CHE) und *s-cis*-2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB). Orbitalenergien sind in eV angegeben ($0.05 a_0^{-3/2}$ Isoflächen).

Spezies	HOMO		LUMO	
79		 -4.17		 -2.15
80		 -5.09		 -1.75
CpH		 -5.09		 -1.30
CHE		 -5.57		 -0.19
DMB		 -5.36		 -1.20

In der Grenzorbitaltheorie wird also nur dieser letzte Beitrag betrachtet. Dies entspricht zwar einer sehr großen Näherung, für die folgenden Cycloadditionen aber erlaubt es eine

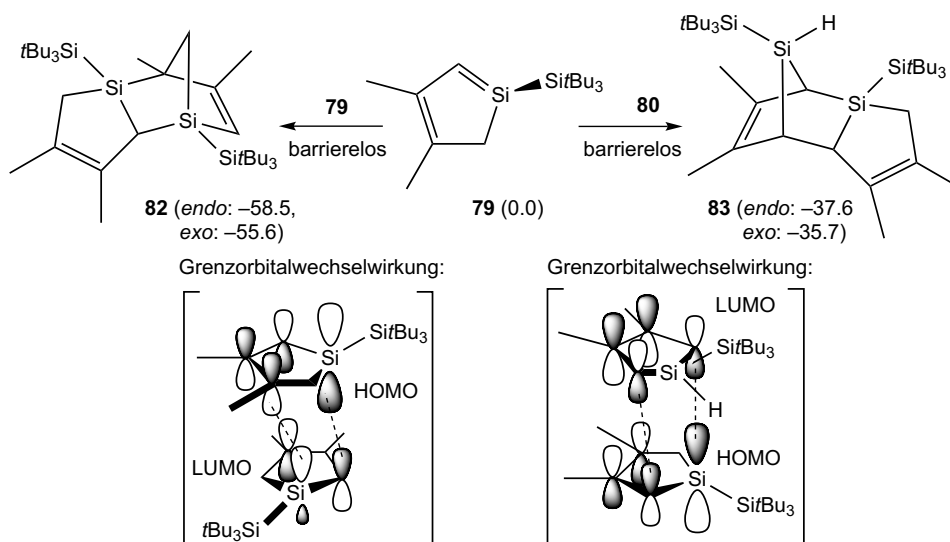
erste einfache qualitative Reaktivitätseinordnung. In Tabelle 34 sind die HOMO- und LUMO-Repräsentationen (RI-B97-D/SVP und schematisches π -System) des *1H*-Silols **80**, des *2H*-Silols **79** sowie des Cyclopentadiens (CpH) zusammen mit den dazugehörigen Orbitalenergien gezeigt. Bei allen drei Verbindungen ist gut zu erkennen, dass die Grenzorbitale dem π - beziehungsweise π^* -Systemen entsprechen. HOMO und LUMO von Cyclopentadien und dem *1H*-Silol **80** ähneln sich sehr stark. Die Energie des LUMOs in **80** ist mit -1.75 eV wesentlich niedriger als beim Kohlenstoffanalogon Cyclopentadien (-1.30 eV). Die energetische Lage des HOMOs hingegen bleibt bei -5.09 eV unverändert. Beim *2H*-Silol ist die Energiedifferenz zwischen HOMO (-4.17 eV) und LUMO (-2.15 eV) noch weiter herabgesetzt. Die Form des HOMO entspricht stark dem des Cyclopentadiens, wobei am Siliciumatom der Orbitalkoeffizient besonders groß ist. Dies ist auch im LUMO der Fall. Hier besitzt die C4-Position allerdings einen sehr kleinen Orbitalkoeffizient, sodass sich dieses Orbital stärker vom entsprechenden des Cyclopentadiens unterscheidet.

Mit den in Tabelle 34 aufgelisteten Informationen lassen sich also für die Cycloadditionen, insofern sie denn trotz des etwas elektropositiveren Siliciums orbitalkontrolliert sind, folgende Aussagen treffen: Für das *2H*-Silol **79** ist wegen der wesentlich geringeren HOMO-LUMO-Energiedifferenz eine höhere Reaktivität als für das *1H*-Silol **80** zu erwarten. Dabei sollten diejenigen Reaktionen begünstigt sein, bei denen das Siliciumatom (im Ring) in der Bindungsbildung involviert ist, da dort die größten Orbitalkoeffizienten (sowohl LUMO als auch HOMO) vorhanden sind.

5.2 Dimerisierung

Die bei der Umsetzung von Silacyclopenten **76** mit LDA oder NaSi_tBu₃ erhaltenen Produkte lassen sich als Diels-Alder-Produkte zweier *2H*-Silole (**82**), eines *2H*-Silol mit einem aus **79** gebildeten *1H*-Silol (**83**) sowie als lineares Kopf-Kopf-Dimer zweier *2H*-Silole (**81**, formales 1,4-Additionsprodukt von **79** und **80**) identifizieren. In diesem Kapitel soll nun geklärt werden wieso sich aus den beiden Isomeren **79** und **80** nur die isolierten Produkte bilden (insbesondere hinsichtlich ihrer Stereochemie) und welcher Bildungsmechanismus im Falle des linearen Kopf-Kopf-Dimers am plausibelsten ist.

Die beiden Diels-Alder-Reaktionen sind in Schema 12 dargestellt. Im ersten Fall ist die Reak-



Schema 12: Dimerisierungsreaktionen von Silolen ($2H$ -Silol **79** mit $2H$ -Silol **79** beziehungsweise $2H$ -Silol **79** mit $1H$ -Silol **80**). Für beide Fälle ist die schematische Grenzorbinitalwechselwirkung (nur π -System) dargestellt. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^{195}$ auf RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP-Niveau ist in kcal mol^{-1} angegeben.

tion zwischen den zwei $2H$ -Silolen **79** zum *endo*-Produkt mit einer freien Reaktionsenthalpie von $-58.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr exergon. Das im Experiment nicht beobachtete *exo*-Produkt ist mit $\Delta_R G^{195} = -55.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ etwas ungünstiger. Auch im zweiten Fall wird aus den Silolen **79** und **80** ein exergones *endo*-Produkt erhalten ($\Delta_R G^{195} = -37.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Hier ist ebenfalls die thermodynamische Präferenz für das *endo*-Produkt gegenüber dem *exo*-Produkt ($\Delta_R G^{195} = -35.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) im Einklang mit den experimentellen Befunden. Für die *endo*-Molekülannäherungen während den Reaktionen sind die günstigsten Grenzorbinitalwechselwirkungen (hinsichtlich ihrer Energiedifferenz) in Schema 12 (unten) abgebildet. Bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen zwei **79**-Molekülen wechselwirkt das HOMO des Diens mit dem LUMO des Dienophils (normaler Elektronenbedarf, Orbitalenergiedifferenz $\Delta\varepsilon = 2.03 \text{ eV}$). Im Falle der zweiten Diels-Alder-Reaktion wechselwirkt am wahrscheinlichsten das LUMO des Diens (**80**) mit dem HOMO des Dienophils (**79**), was einem inversen Elektronenbedarf entspricht – die Orbitalenergiedifferenz von 2.42 eV ist hier niedriger als im normalen Elektronenbedarf (2.94 eV) bei einer Grenzorbinitalwechselwirkung zwischen HOMO des Diens und LUMO des Dienophils. Die Energiedifferenzen zwischen den Grenzorbinitalen der Reaktionspartner sind somit im Falle der Silacyclopentadiene gegenüber den verwandten Cyclopentadienen ($\Delta\varepsilon = 3.79 \text{ eV}$) durch die sehr ausgeprägte Herabsetzung des LUMO-Energie ebenfalls stark herabgesetzt (siehe Kapitel 5.1.1). Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Grenzorbinitalenergiedifferenz zunimmt

(dies folgt unter anderem auch aus dem dritten Term der Gleichung 78 nach Salem und Klopman),^[659] können die beiden hier betrachteten Cycloadditionen wesentlich leichter stattfinden als bei ihren (unter Vernachlässigung der Substitution) Kohlenstoffanaloga. Cyclopentadiene dimerisieren zwar bei Raumtemperatur spontan, bei einer Temperatur von -80 °C findet allerdings keine Polymerisation statt.^[660]

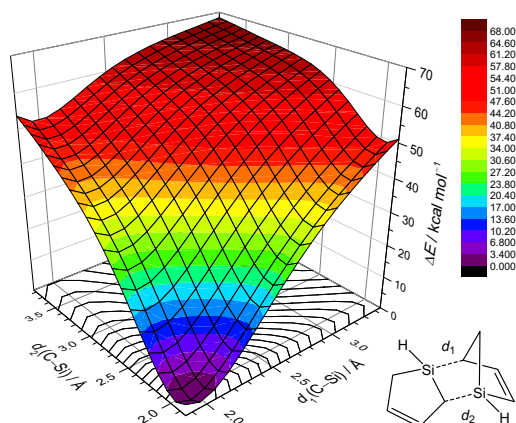


Abbildung 60: Zweidimensionaler relaxierter Scan der C–Si-Bindungslängen ($d_1(\text{C–Si})$ und $d_2(\text{C–Si})$) für die [4+2]-Cycloaddition zweier unsubstituierter 2H-Silole (Modellsystem 79_{H} für Verbindung **79**) mit 82_{H} als Endprodukt auf RI-B97-D/SVP-Niveau.

Für beide Reaktionen konnten keine Übergangszustände lokalisiert werden. Um die Abwesenheit eines Übergangszustandes auf dem Reaktionsweg und damit eine barrierefreie Dimerisierung zu belegen, wurden jeweils die beiden Reaktionskoordinaten systematisch variiert (in 0.1 Å -Schritten) unter Relaxierung aller anderen Koordinaten.⁴ Aus Zeitkosten-gründen wurde dabei auf die einfachsten Silole ohne eine zusätzliche Funktionalisierung als Modellsysteme zurückgegriffen (Modellsystem 79_{H} für Verbindung **79** sowie Modellsystem 80_{H} für Verbindung **80**).

In Abbildung 60 sind die zum Dimer 82_{H} relativ aufgetragenen Energiewerte der Variationen der beiden ausgebildeten C–Si-Bindungen $d_1(\text{C–Si})$ und $d_2(\text{C–Si})$ als Reaktionskoordinaten aufgetragen. Das Dimerminimum liegt bei $d_1(\text{C–Si}) = 1.953\text{ Å}$ sowie $d_2(\text{C–Si}) = 1.940\text{ Å}$. Auf der Potentialenergiehyperfläche stellt dies das einzige Minimum dar. Entlang der beiden kleiner werdenden Reaktionskoordinaten verläuft der Graph somit streng monoton fallend zum Minimum. Also existiert auch kein Sattelpunkt, der bei der Annäherung

⁴ Hierzu wurde die *exo*-Anordnung gewählt. Übergangszustände in der *endo*-Anordnung liegen durch die zusätzlichen sekundären Orbitalwechselwirkungen günstiger. Im Falle eines fehlenden *exo*-Übergangszustandes kann also auch ein *endo*-Übergangszustand ausgeschlossen werden. Mögliche bispericyclische Verläufe (mit Bifurkation)^[661] wurden somit auch nicht weiter betrachtet.

der beiden Molekülen und somit Verringerung der beiden Bindungslängen durchlaufen werden muss. Die selbe Beobachtung lässt sich auch für die zweite Reaktion machen. Die

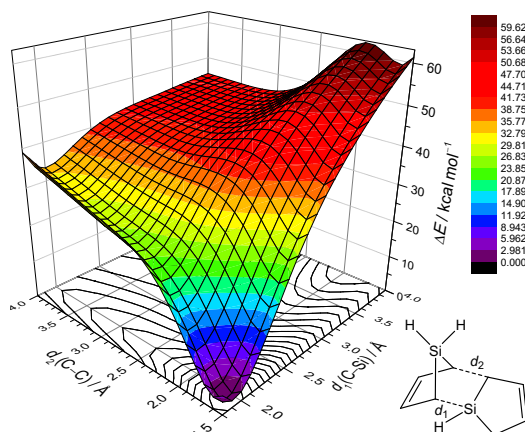


Abbildung 61: Zweidimensionaler relaxierter Scan der C–Si- und C–C-Bindungslängen ($d_1(\text{C-Si})$ und $d_2(\text{C-C})$) für die [4+2]-Cycloaddition (*exo*) eines unsubstituierter 1H-Silols (Modellsystem $\mathbf{80_H}$ für Verbindung $\mathbf{80}$) mit einem unsubstituierten 2H-Silol (Modellsystem $\mathbf{79_H}$ für Verbindung $\mathbf{79}$) mit $\mathbf{83_H}$ als Endprodukt unter Verwendung der Methode RI-B97-D/SVP (Werte entnommen aus [650]).

relativen Energien für verschiedene Abstände $d_1(\text{C-Si})$ und $d_2(\text{C-C})$, der sich ausbildenden Bindungen, sind in Abbildung 61 dargestellt. Im Minimum bei $d_1(\text{C-Si}) = 1.931 \text{ \AA}$ und $d_2(\text{C-C}) = 1.591 \text{ \AA}$ liegt das Dimer $\mathbf{83_H}$ vor. Im Gegensatz zu Abbildung 60 ist hier ein asymmetrischer Verlauf bei der Bindungsbildung zu erkennen. Die günstigste Annäherung beider Moleküle findet zuerst über eine Verkürzung von $d_1(\text{C-Si})$ und anschließend erst von $d_2(\text{C-C})$ statt.

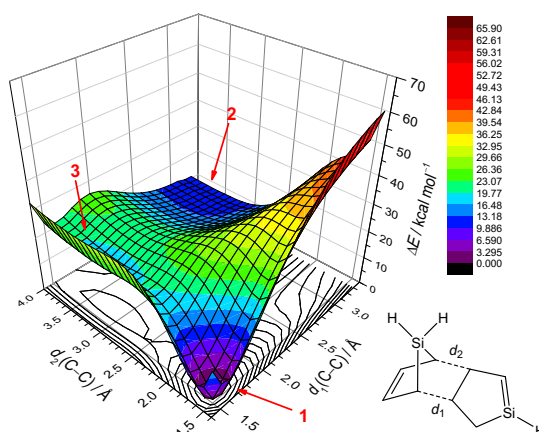


Abbildung 62: Zweidimensionaler relaxierter Scan der C–C-Bindungslängen ($d_1(\text{C-C})$ und $d_2(\text{C-C})$) für die [4+2]-Cycloaddition (*exo*) eines unsubstituierten 1H-Silole (Modellsystem $\mathbf{80_H}$) und einem unsubstituierten 2H-Silol (Modellsystem $\mathbf{79_M}$) unter Verwendung der Methode RI-B97-D/SVP (Werte entnommen aus [650]).

Ein Beispiel für eine mögliche Dimerisierungsreaktionen mit einer Barriere ist in Abbil-

dung 62 abgebildet. Das 2*H*-Silol **80_H** ist hier anders als in der in Abbildung 61 beschriebenen Reaktion so zum 1*H*-Silol **79_H** relativ angeordnet, dass sich zwei C–C-Bindungen ausbilden ($d_1(\text{C–C})$ in Nachbarschaft der CH₂-Funktion in **79_H** und $d_2(\text{C–C})$ in Nachbarschaft der C=Si-Doppelbindung von **79_H**). Somit ist also kein Siliciumatom an der Bindungsbildung beteiligt, was wegen der kleineren Orbitalkoeffizienten der Kohlenstoffe ungünstiger wäre (siehe Kapitel 5.1.1) – bei einer inversen Diels-Alder-Reaktion ist ein größerer Orbitalkoeffizient im HOMO des Diens am C4-Atom (beteiligt an d_1) lokalisiert (vergleiche HOMO(**79**) in Tabelle 34). Das Minimum 1 bei $d_1(\text{C–C}) = 1.574 \text{ \AA}$ und $d_2(\text{C–C}) = 1.587 \text{ \AA}$ entspricht dem Siloldimer. Um dieses Minimum von den zwei getrennten Molekülen (zweites Minimum bei sehr großen Bindungsabständen $d_1(\text{C–C})$ und $d_2(\text{C–C})$) aus zu erreichen, muss mindestens ein Sattelpunkt überwunden werden. Diese Potentialenergiehyperfläche zeigt zudem Charakteristika einer schrittweisen Diels-Alder-Reaktion: Es ist ein drittes Minimum bei $d_1(\text{C–C}) = 1.645 \text{ \AA}$ und $d_2(\text{C–C}) = 3.125 \text{ \AA}$ existent. An diesem Punkt ist also bereits die erste C–C-Bindung ausgebildet und es handelt sich hierbei somit um ein zwitterionisches Intermediat (Singulettzustand).^[662] Zusätzlich zur ungünstigeren Kinetik im Vergleich zur experimentell beobachteten Reaktion zu **83** welche keine Barriere aufweist, liegt hier auch das Produkt energetisch weniger tief bezüglich der getrennten Edukte.

Eine weitere mögliche Dimerisierung zweier 2*H*-Silole **79_H** unter Ausbildung einer Si–Si-Bindung ist in Abbildung 63(a) dargestellt. So wie in den beiden experimentell beobachteten Dimerisierungen (Abbildungen 60 und 61) ist auch hier nur ein Minimum ($d_1(\text{Si–Si}) = 2.353 \text{ \AA}$ und $d_2(\text{C–C}) = 1.593 \text{ \AA}$, entspricht dem Dimer) zu erkennen. Von den beiden getrennten Monomeren aus verläuft die Dimerisierung unter stetig streng monoton fallender Energie, wobei zuerst die Si–Si-Bindung ausgebildet wird. *Generalized gradient approximation*-Funktionale (GGA-Funktionale), zu denen B97-D gehört, unterschätzen generell Barrierenhöhen bei pericyclischen Reaktionen.^[663] Um daher also auszuschließen, dass es sich bei diesem barrierelosen Verlauf nicht um ein Artefakt des strukturgebenden Funktionals handelt, wurde die Untersuchung dieser Dimerbildung unter Verwendung des B3LYP-Funktional als Vertreter von Hybridfunktionalen ohne (Abbildung 63(b)) und mit Grimmes Dispersionskorrektur (D2) wiederholt (Abbildung 63(c)). In beiden Fällen zeigt sich, dass zwar teilweise eine Änderung der relativen Energien eintritt, die leicht asynchrone barrierelose Charakteristik der Potentialenergiehyperfläche jedoch bestehen bleibt. Somit führt also weder die Nichtverwendung eines exakten Hartree-Fock-Austauschs im GGA-Funktional, wie auch die Verwendung einer Dispersionskorrektur zum Verschwinden

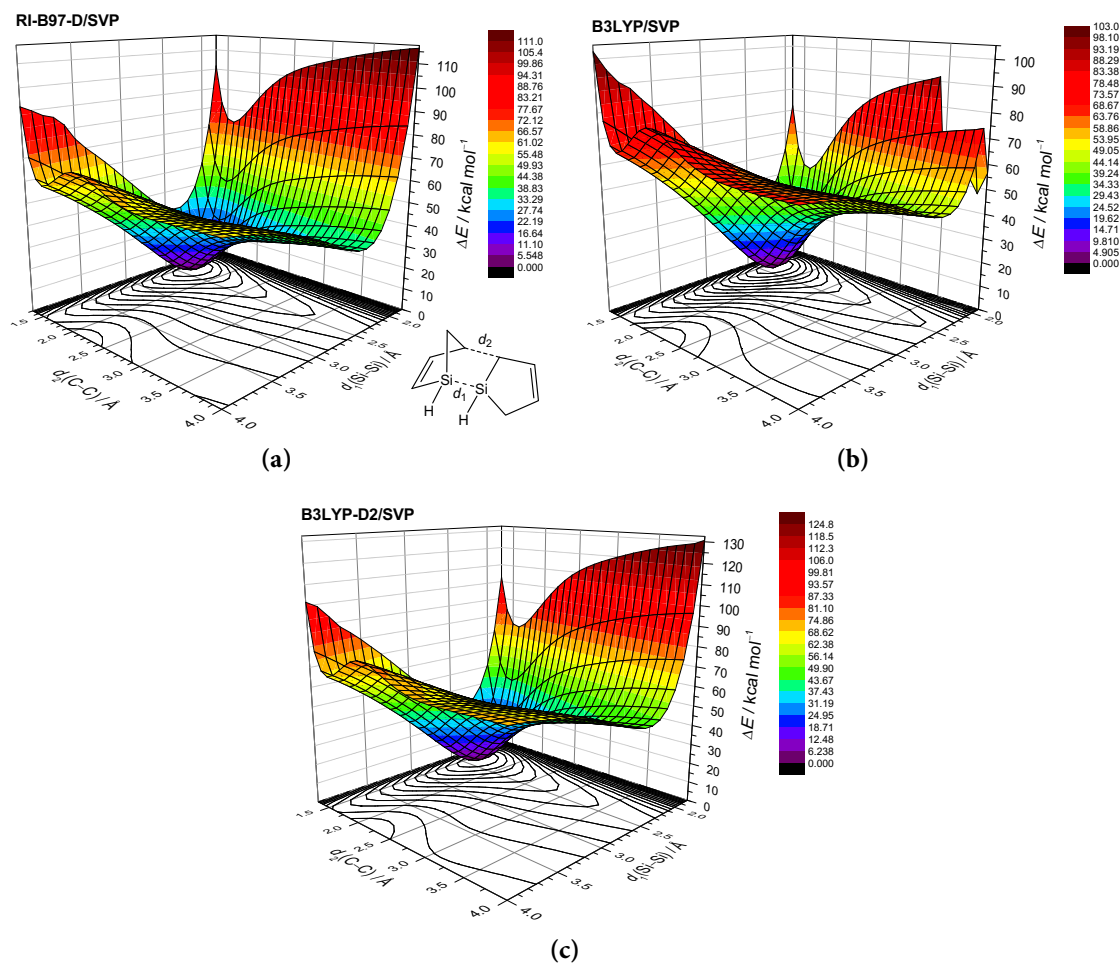


Abbildung 63: Zweidimensionale relaxierte Scans der Si-Si- und C-C-Bindungsängen (d_1 (Si-Si) und d_2 (C-C)) für die [4+2]-Cycloaddition (*exo*) zweier unsubstituierter 2H-Silole (Modellsystem 79_H) unter Verwendung der Methoden (a) RI-B97-D/SVP, (b) B3LYP/SVP und (c) B3LYP-D2/SVP (Werte entnommen aus [650]).

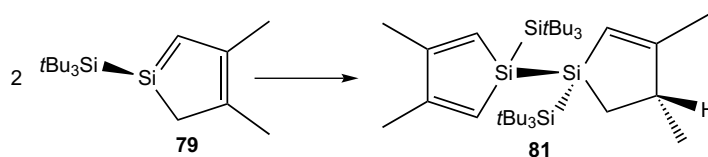
eines Übergangszustandes.

Im Falle der komplett substituierten Systemen, stellen die experimentell isolierten Dimere **82** und **83** im Vergleich zu anderen möglichen Dimerisierungsprodukten die sowohl kinetisch als auch thermodynamisch günstigsten dar (siehe Anhang für $\Delta_R G^{195}$ und Abbildungen der möglichen Dimere). Zwar wurde in Abbildung 63 eine weitere Diels-Alder-Reaktion gezeigt, die (beim untersuchten Modellsystem) ebenfalls barriereelos abläuft, die daraus resultierenden Dimere sind, wenn vollständig funktionalisiert, allerdings mit $\Delta_R G^{195} = -50.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (*endo*) beziehungsweise $-52.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (*exo*) weniger exergon als **82**. Einzig die 1,3-Disilacyclobutane (cyclische Kopf-Schwanz-Dimere) stellen thermodynamisch günstigere Produkte dar (*endo*: $-59.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, *exo*: $-60.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Jedoch

sind thermische [2+2]-Cycloaddition⁵ nach den Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrieverboten. Ausgehend von zwei 1*H*-Silolen **80** gibt es kein Dimerisierungsprodukt, welches thermodynamisch besonders stabil ist. Selbst das günstigste [4+2]-Cycloaddukt in der *endo*-Form hat nur eine freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^{195}$ von $-7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (bei Raumtemperatur mit $\Delta_R G^{298} = -1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ wegen des entropischen Beitrags fast thermoneutral). Hier ist zudem ein Übergangszustand mit einer Barriere von $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta^\ddagger G^{298} = 26.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) vorhanden. Die komplett unsubstituierte Stammverbindung 1*H*-Silol ist im Vergleich dazu wesentlich reaktiver mit $\Delta^\ddagger G^{298} = 18.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta_R G^{298} = -10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[650] Dies steht im Einklang mit bisherigen Beobachtungen, dass 3,4-dimethylsubstituierte 1*H*-Silole als Monomere stabiler als die C-unsubstituierten Derivate sind, also keine Dimerisierungsprodukte bilden.^[601,621–624]

5.2.1 Lineare Kopf-Kopf-Dimerisierung

Das dritte experimentell isolierte Dimer **81** stellt ein lineares Kopf-Kopf-Dimer zweier 2*H*-Silole **79** dar (siehe Schema 13, bei dem ein Proton von einem Silolring auf den anderen übertragen wurde).



Schema 13: Dimerisierungsreaktionen von zwei 2*H*-Silolen **79** zum Kopf-Kopf-Dimer **81**.

Dieses Dimer lässt sich formal auch als 1,4-Additionsprodukt zwischen einem 2*H*-Silol **79** und einem 1*H*-Silol **80** darstellen. Hierzu müsste das 1*H*-Silol am Silicium durch die in der Reaktionslösung vorhandene Base (LDA oder NaSi*t*Bu₃) deprotoniert werden und dann als Nukleophil an Position 1 am 2*H*-Silol angreifen, wonach an Position 4 schließlich protoniert wird. In der Tat ist eine Deprotonierung am Silicium thermodynamisch am günstigsten, obwohl es sich hierbei eigentlich um einen hydridischen Wasserstoff handelt. Das so entstandene Silacyclopentadienidanion ist das stabilste im Vergleich zu anderen

⁵ Geometrisch ist hier nur eine suprafaciale Anordnung möglich, also eine symmetrieverbotene $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition.

Deprotonierungspositionen (Me-Gruppe in Position 3: $\Delta_{\text{rel}}G^{195} = 13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Me-Gruppe im Supersilylrest: $30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ sowie Position 2 am Ring: $34.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), da es noch eine geringe Stabilisierung durch teilweise („moderate“^[664,665]) Aromatizität^[666,667] erfährt. Trotzdem ist am Silicium der größte Orbitalkoeffizient im HOMO vorhanden (siehe Tabelle 34), was somit als freies Elektronenpaar interpretiert werden kann und was dessen Nukleophilie und somit die Reaktion begünstigt. Eine anschließende Protonierung in 4-Position würde allerdings nicht stereoselektiv das isolierte Isomer aus Abbildung 56 ergeben. Weiterhin würde die 1,4-Addition mit einer 1,2-Addition konkurrieren – das dabei entstehende Produkt ist mit $\Delta_R G^{195} = -52.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $-52.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ quasi gleich stabil, wurde im Experiment allerdings nicht beobachtet – sowie ist eine Protonierung im stark basischen Milieu eher unwahrscheinlich.

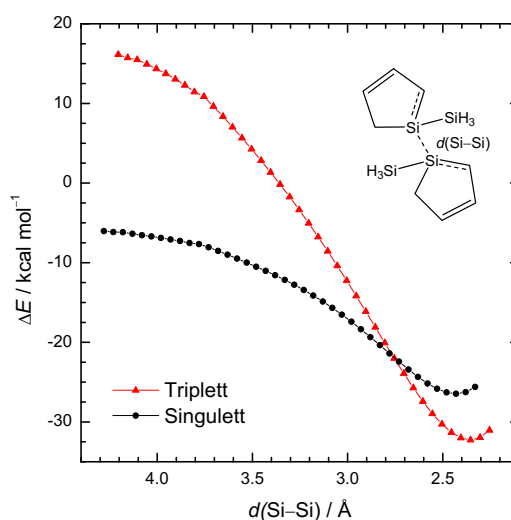
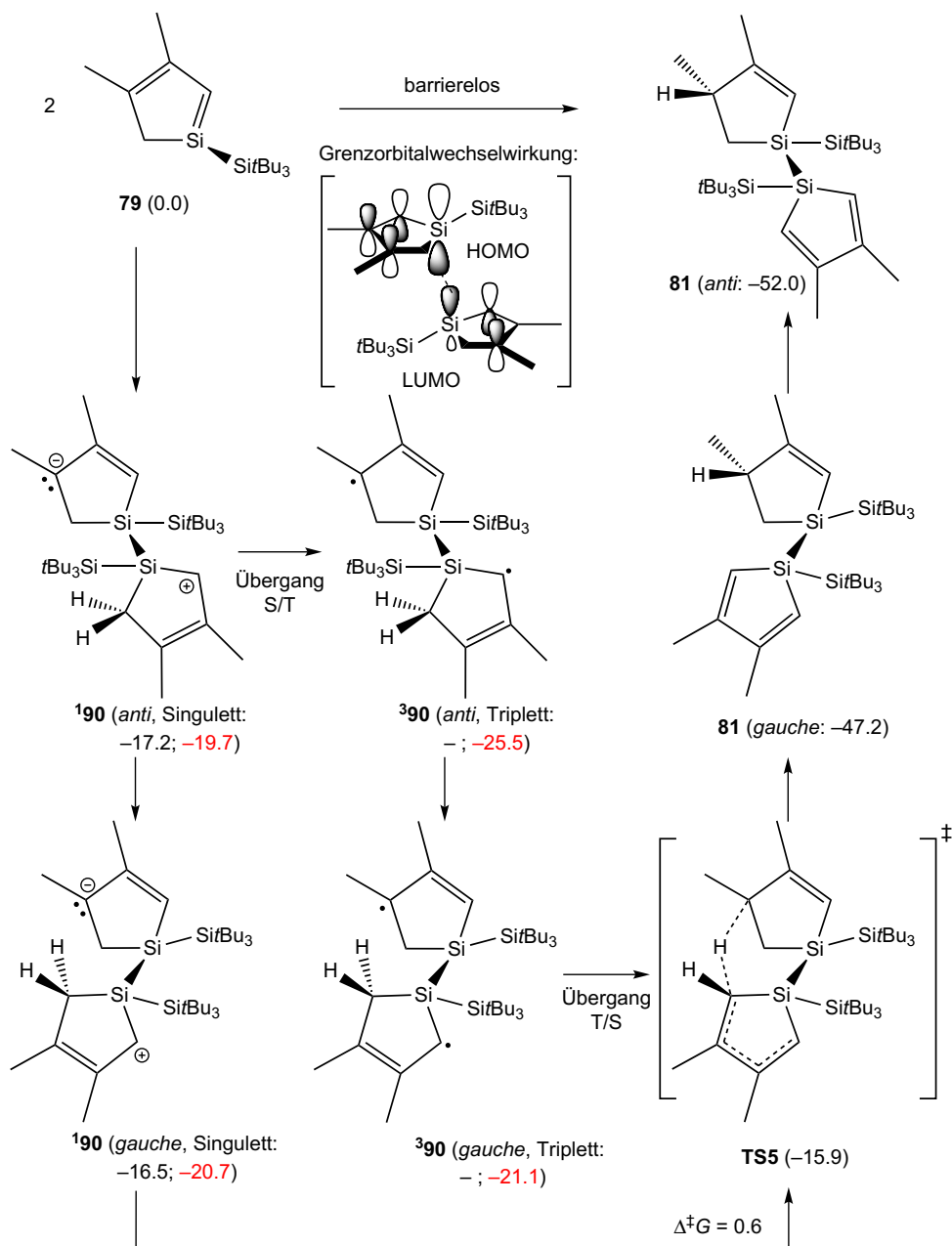


Abbildung 64: Relaxierte Scans der Si-Si-Bindungslänge $d(\text{Si-Si})$ des SiH_3 -substituierten Modellsystems $\mathbf{90}_{\text{SiH}}$ bzw. $\mathbf{390}_{\text{SiH}}$ ohne Methylgruppen. Rot: relative Energien ΔE zur Monomerreferenz $\mathbf{79}_{\text{SiH}}$ des Triplettzustands, schwarz: relative Energien des Singulettzustands, berechnet mit RI-B97-D/SVP.

Der wahrscheinlichere Reaktionsweg zum experimentell isolierten acyclischen Kopf-Kopf-Dimer **81** ist die eingangs erwähnte Reaktion zwischen zwei $2H$ -Silolen **79**. Solch ein Reaktionsverhalten wurde bisher nur für Silaethene mit Methylgruppenfunktionalisierung beobachtet.^[668–671] Hierbei wird die 1-Position des Silols als Kopf bezeichnet. Der erste Schritt besteht aus einer Si-Si-Bindungsknüpfung, die in Abbildung 64 durch Variation der Abstands $d(\text{Si-Si})$ im SiH_3 -substituierten Modellsystem $\mathbf{90}_{\text{SiH}}$ ohne Methylgruppen am Silacyclopentadienring näher untersucht wurde. Es ist hier zu erkennen, dass dieser Schritt barriereelos und energetisch stark begünstigt stattfindet.

Im Falle vollständig substituierter $2H$ -Silole **79** erhält man somit das Intermediat $\mathbf{190}$



Schema 14: Mechanismus der linearen Kopf-Kopf-Dimerisierung zweier 2*H*-Silole zum Dimer **81**. Für die initiale Si-Si-Bindungsknüpfung zu **190** ist die Grenzorbitalwechselwirkung dargestellt. S/T bezeichnet den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand (beziehungsweise umgekehrt bei T/S), für welchen die *Minimum-Energy-Crossing-Points* berechnet wurden. Die relative freie Enthalpie ΔG^{195} bei -78°C in kcal mol^{-1} ist berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP (schwarz) sowie RI-B97-D/SVP (rot).

mit einer freien Reaktionsenthalpie bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ von $-17.2\text{ kcal mol}^{-1}$ (Schema 14). Dieses Intermediat ist ein formales Zwitterion, welches bis auf die antiperiplanare Stellung (*anti*-Isomer) der Silacyclopentadienringe einem Intermediat einer schrittweisen Diels-Alder-Reaktion (*endo*) entspricht. Bei näherer Betrachtung der entsprechenden Grenzorbitalwechselwirkungen lässt sich hier zudem feststellen, dass der große Orbitalkoeffizienten am Silicium sowohl im HOMO, wie auch im LUMO dafür verantwortlich ist, dass sich zuerst die Si-Si-Bindung ausbildet, was bereits als asymmetrische Potentialenergiehyperfläche für den *exo*-Fall in Abbildung 63 beobachtet werden konnte. Im Gegensatz zu den einfachen Modellsystemen 79_{SiH} , deren weiterer Reaktionsverlauf von Konstantin Falahati im Rahmen einer Bachelorarbeit untersucht wurde,^[650] ist hier durch die sperrigen Supersilylreste nur *eine* relative Anordnung der Silole bei der Annäherung möglich, sodass die CH_2 -Gruppen nur auf einer Seite entlang der Längsachse des gebildeten Intermediats 190 stehen können.

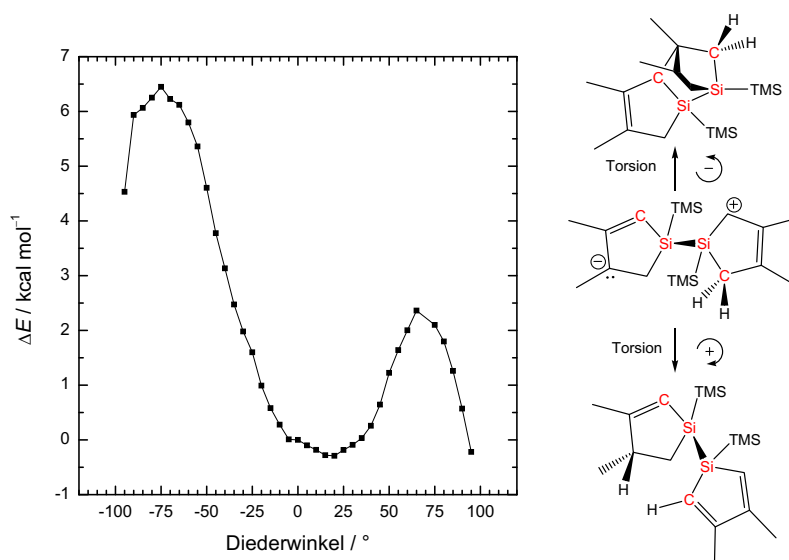


Abbildung 65: Relaxierter Scan des C-Si-Si-C-Diederwinkels (rot im rechten Schema markiert) des TMS-substituierten Modellsystems 90_{TMS} , berechnet mit RI-B97-D/SVP. Im Schema rechts sind die Endprodukte dargestellt, die nach Torsion des Diederwinkels in positiver bzw. negativer Richtung erhalten werden (Werte entnommen aus [650]).

Ausgehend vom Intermediat 190 ist bei den Reaktionsbedingungen eine Rotation um die $\sigma(\text{Si-Si})$ -Bindung möglich. Die Energiewerte für verschiedene Torsions- bzw. Diederwinkel um diese Bindung ($\sphericalangle(\text{C-Si-Si-C})$) sind in Abbildung 65 für das Modellsystem 90_{TMS} mit Trimethylsilylgruppen (TMS) anstelle von Supersilylgruppen dargestellt. Das Minimum des Intermediats liegt bei leicht positiven Werten des Winkels, als leicht verdrehten Silacyclopentadienringen, vor (13.5°). Bei der Rotation in (mathematisch) negativer

Richtung wird bei -75° eine Rotationsbarriere von $\Delta E = 6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ aufgrund der sterischen Abstoßung durchlaufen. Das danach durch C–C-Bindungsknüpfung zwischen den nun übereinanderliegenden Ringen gebildete Produkt entspricht dem *endo*-Diels-Alder-Produkt. Bei Drehung in umgekehrter Richtung (+) wird bei 65° ein zweites, niedrigeres Maximum von $\Delta E = 2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ durchlaufen, da auch hier sich die beiden Molekülhälften leicht abstoßen. Beim fortlaufender Rotation in dieser Richtung wird schließlich ein Wasserstoff von Position 2 an einem Ring auf den anderen Ring (3-Position) übertragen. Dieses Isomer entspricht bis auf die *gauche*-Stellung der Ringe zueinander dem Modellsystem **81**_{TMS} des dritten experimentell erhaltenen Dimerisierungsproduktes. Im Falle des realen Systems mit Supersilylresten kann davon ausgegangen werden, dass diese Barrieren und auch der Unterschied zwischen diesen weiter ausgeprägt ist. Somit wird nach einer erstmaligen Ausbildung der Si–Si-Bindung im zweiten Schritt bevorzugt das lineare Kopf-Kopf-Dimer **81** gebildet, da zum einen die Rotationsbarriere niedriger und zum anderen diese Barriere auch früher, das heißt bei kleineren Winkeln, durchlaufen werden kann. Zudem könnte ein Tunneln von Protonen^[672–674] zusätzlich zu einer Erhöhung der Reaktionsrate zu **81** führen. In Schema 14 sind dazu die relativen freien Enthalpien enthalten. Vom Intermediat **190** (antiperiplanare Stellung) kann über eine kleine Rotationsbarriere das nur $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabilere Rotamer mit den Silacyclopentadienringen in *gauche*-Stellung erhalten werden. Die nachfolgende Protonenwanderung von einem Ring zum anderen läuft über Übergangszustand **TS5**, welcher nur eine freie Aktivierungsenthalpie von $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ besitzt. Dieser Reaktionsschritt ist so stark exergon ($\Delta_R G^{195} = -30.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), dass er bei den gegebenen Temperaturen irreversibel abläuft. Schließlich wird durch eine einfache Rotation um die Si–Si-Bindung das günstigere *anti*-Rotamer von **81** erhalten, was eine freie Gesamtreaktionsenthalpie (ausgehend von zwei **79**) von $-52.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ hat. Da der erste Schritt der Si–Si-Bindungs-ausbildung bereits stark exergon abläuft und keine hohen Barrieren überwunden werden müssen, kann näherungsweise von einer quasi barrierelosen Reaktion von zwei *2H*-Silolen **79** zum linearen Kopf-Kopf-Dimer **81** ausgegangen werden. Prinzipiell lässt sich diese Reaktion somit auch als eine schrittweise^[675] pericyclische Hetero-Alder-En-artige Reaktion auffassen. Statt wie bei einer normalen (Hetero)-Alder-En-Reaktion sind hier keine zwei einzelne π -Bindungen, sondern zwei konjugierte Systeme involviert ($[\sigma 2_s + \pi 4_s + \pi 4_s]$ statt $[\sigma 2_s + \pi 2_s + \pi 2_s]$), wodurch auch kein sechsgliedriger Übergang erreicht wird.

Eine Alternative zu obigen Singulettpfad stellt die Route über die niedrigste Triplettspesies von **90**, im Weiteren ³**90** genannt, dar. Da für *unrestricted* Kohn-Sham (UKS)-Rechnungen

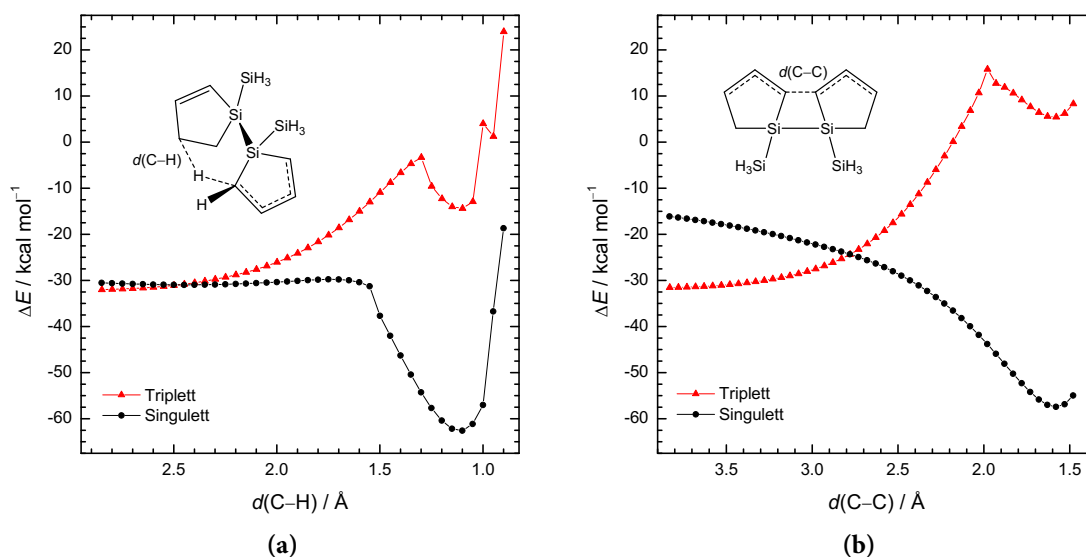


Abbildung 66: Relaxierte Scans der (a) C-H- und (b) C-C-Bindungslängen $d(\text{C-H})$ und $d(\text{C-C})$ des SiH_3 -substituierten Modellsystems $\mathbf{90}_{\text{SiH}}$ bzw. $\mathbf{390}_{\text{SiH}}$ ohne Methylgruppen in *gauche*-Konformation. Rot: relative Energien ΔE zur Monomerreferenz $\mathbf{79}_{\text{SiH}}$ des Triplettzustands, schwarz: relative Energien des Singulettzustands, berechnet mit RI-B97-D/SVP.

ein wesentlich höherer Rechenaufwand erforderlich ist, muss auf Werte mit der Rechenmethode RI-B97-D/SVP zurückgegriffen werden. Diese Werte sind in Schema 14 rot markiert. Ausgehend von zwei isolierten *2H*-Silolen $\mathbf{79}$ wird die Bildung des zwitterionischen Intermediates $\mathbf{190}$ (*anti*) von RI-B97-D/SVP mit $-19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ähnlich wie vom Doppelhybridfunktional exergon beschrieben. Die Tripletspezies $\mathbf{390}$ (*anti*) ist im Vergleich dazu mit $\Delta_{\text{R}}G^{195} = -25.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler (*gauche*: $-21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Es handelt sich

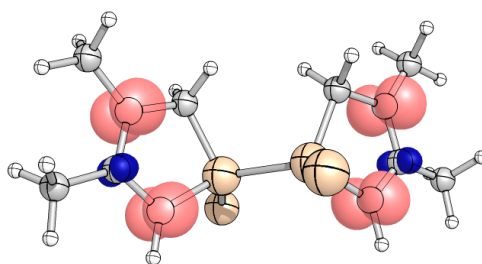


Abbildung 67: Totale Spindichte ($\rho(\alpha) - \rho(\beta)$, $0.01 a_0^{-3}$ Isofläche) von $\mathbf{390}$ (Triplettzustand). Zur Übersichtlichkeit sind die *t*Bu-Gruppen nicht dargestellt. Berechnet mit RI-B97-D/SVP.

dabei um ein Spezies, in welcher die totale Spindichte über beide Fünfringe delokalisiert ist (Abbildung 67). Die Maxima der Spindichte sind hier jeweils an den Positionen 2 und 4 zu finden. Bei Rotation um die Si-Si-Bindung ist ein leicht anderes Reaktionsverhalten möglich als noch bei der Singulettpezies $\mathbf{190}$. Ein Reaktionskanal führt analog zum

Singulettfall über eine H-Umlagerung zum linearen Kopf-Kopf-Dimer **81**.

Ausgehend von **³90** beziehungsweise **¹90** (*gauche*) wurden nun Scans der Reaktionskoordinate $d(\text{C-H})$ bei der H-Umlagerung im Modellsystem **90_{SiH}** mit SiH₃- statt Supersilylgruppen und ohne Methylreste durchgeführt (Abbildung 66(a)). Somit kann der Kreuzungspunkt geringster Energie (*minimum energy crossing point*, MECP)^[649,676] zwischen den Triplett- und Singulettpotentialenergiehyperflächen lokalisiert werden.⁶ Dieser muss vorhanden sein, da bei **81** der Singulettzustand wieder der günstigste ist. Der schwarze Graph in Abbildung 66(a) zeigt den Reaktionsverlauf für den Singulettfall: Bei ca. 1.4 Å ist das Minimum erreicht, bei welchem das Proton übertragen wurde und **81_{SiH}** vorliegt. Die sehr niedrige Barriere bei 1.75 Å entspricht dem Übergangszustand **TS5** aus dem voll substituierten System in Schema 14. Zu größeren Abständen $d(\text{C-H})$ hin liegt das Intermediat **¹90_{SiH}** vor. Dieser Graph wird durch den der Triplettenergiewerte (rot) gekreuzt. Bei großen $d(\text{C-H})$ ist der Triplettzustand günstiger. Bei einem C-H-Abstand von 2.45 Å ist eine Kurvenkreuzung zu erkennen, ab der die Singulettform stabiler ist. Diese findet also früher statt, als der eigentliche Protonenaustausch. Auf der Triplettenergiehyperfläche ist der H-Shift zudem mit einer Barriere von 23.3 kcal mol⁻¹ wesentlich ungünstiger (vergleiche hierzu auch die beiden lokalen Maxima, die in der Protonen(schwarz)/H(rot)-Wanderung in Abbildung 66(a) erkennbar sind). Ausgehend von den Strukturen an dieser Kurvenkreuzung wurde für das vollständige Supersilylsystem **³90** der MECP ermittelt. Dieser liegt $\Delta E = 4.8$ kcal mol⁻¹ über der Minimumstruktur **³90**.

Der zweite Reaktionskanal führt bei einer umgekehrten Drehung um die Si-Si-Bindung anders als im Singulettfall über eine C-C-Kupplung (jeweils an Position 2 der beiden Ringe) zu einem 1,2-Disilacyclobutan (mit zwei annelierten Fünfringen), welches ein cyclisches Kopf-Kopf-Dimer (vergleiche jene der Silaethene^[651,677-680]) darstellt. Auch hier wurden ausgehend von **³90** beziehungsweise **¹90** (zweite *gauche*-Konformation bei einem negativen C-Si-Si-C-Diederwinkel) nun Scans der Reaktionskoordinate $d(\text{C-C})$ durchgeführt, welche in Abbildung 66(b) dargestellt sind. Im Singulettfall (schwarz) ist ein barriereloser Verlauf zu sehen, bei der das Minimum bei 1.1 Å dem 1,2-Disilacyclobutan entspricht. Dieser Graph wird vom roten, der die Triplettenergiewerte abbildet, bei etwa 2.8 Å gekreuzt. Dabei ist die Triplettspesies bei größeren $d(\text{C-C})$ -Werten günstiger und bei niedrigeren ungünstiger. Auch hier konnte der entsprechende MECP für das große Supersilylsystem lokalisiert werden. Dieser liegt $\Delta E = 8.7$ kcal mol⁻¹ über der Minimumstruktur **³90**. Der

⁶ Die MECP-Rechnungen wurden zusammen mit Dr. Timo Porsch durchgeführt.

MECP vor der C–C-Kupplung liegt damit also $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als derjenige vor der Protonenumlagerung, was im Einklang mit dem Experiment steht, in welchem nur die Bildung des linearen Kopf-Kopf-Dimers **81** beobachtet wird. Die Reaktionsrate $k(T)$ bei diesen beiden spinverbotenen Reaktionen hängt neben der relativen Energie des MECP auch von der Spin-Bahn-Kopplungsstärke (Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement) ab. Diese bestimmt die Wahrscheinlichkeit der Potentialenergiehyperflächenkreuzung.^[676,681] Im Falle der beiden Reaktionsmöglichkeiten, in der nur leichte Atome beteiligt sind,⁷ ist davon auszugehen, dass diese Kopplungen ähnlich sind und somit die Reaktionsraten hier nur vom Unterschied in der MECP-Lage bestimmt wird. Somit führen sowohl der Singulettpfad als auch der Triplettpfad zum selben Reaktionsprodukt. Selbst wenn ein Übergang von der Singulett- zur Triplettenergiehyperfläche bei **190** (siehe Kurvenkreuzung in Abbildung 64, $\Delta E(\text{MECP}-\mathbf{190}) = 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) streng spinverboten wäre, könnte immer noch über den Singulettpfad das Dimer **81** gebildet werden.

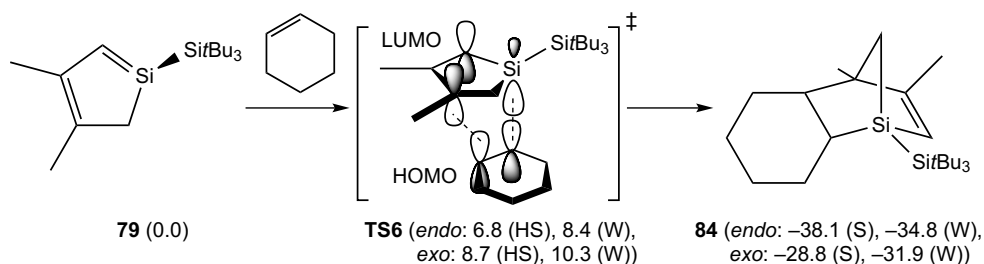
5.3 Abfangreaktionen

Durch eine Zugabe von Cyclohexen beziehungsweise 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) im Überschuss als Abfangreagenzien konnten die bei der Deprotonierung des Silacyclopentens **76** intermediär gebildeten Silole abgefangen werden (siehe Schema 10). Hierbei konnten nur Produkte mit dem 2*H*-Silol **79** beobachtet werden. Nachfolgend werden diese Reaktionen näher untersucht mit einem Hauptaugenmerk auf die Stereochemie.

5.3.1 Cyclohexen als Abfangreagenz

In Schema 15 ist der berechnete Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion ([4+2]-Cycloaddition) von 2*H*-Silol **79** und Cyclohexen abgebildet. Hierbei wurde zum einen der *endo*- und *exo*-Verlauf untersucht und zum anderen die möglichen Konformere des Cyclohexens beziehungsweise des im Produkt **84** annelierten Cyclohexanrings. Die Reaktion ist für alle Möglichkeiten stark exergon. Das günstigste Produkt bei -78 °C ist mit $-38.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ das *endo*-Isomer in Sesselkonformation. Die Wannenkongformation ist

⁷ Auch bei leichten Atomen ist ein Wechsel zwischen zwei Potentialenergiehyperflächen unterschiedlichen Spins möglich, wie Harvey *et al.* für zum Beispiel Norbonen^[682] oder CH_3O^+ ^[683] zeigen konnten.

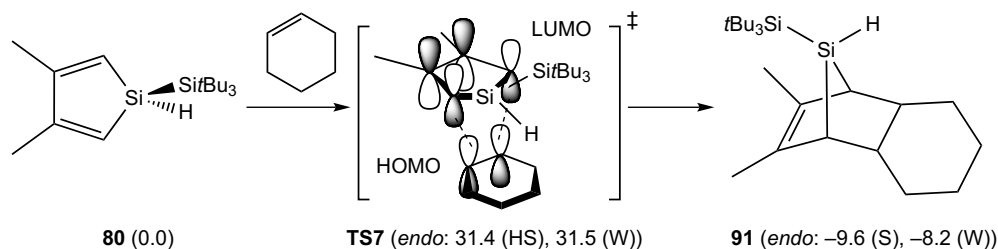


Schema 15: Mechanismus der [4+2]-Cycloaddition von 2*H*-Silol **79** und Cyclohexen zum Produkt **84**. Für diese inverse Diels-Alder-Reaktion ist die Grenzorbitalwechselwirkung im Übergangszustand dargestellt. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger G^{195}$ sowie die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^{195}$ bei -78°C in kcal mol^{-1} sind berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP. Die Abkürzungen für die einzelnen Konformationen bedeuten Halbsessel (HS), Wanne (W) sowie Sessel (S).

um $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungünstiger. Auch kinetisch ist die Bildung der *endo*-Form begünstigt: Die freie Aktivierungsenthalpie (**TS6**) ist nur $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Halbsesselkonformation⁸, Wanne: $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) hoch und liegt damit niedriger als die Isomerisierung des 2*H*-Silols **79** zum 1*H*-Silol **80**, was im Einklang mit bisherigen Ergebnissen^[603] für die unsubstituierten Systeme steht. Die entsprechende *exo*-Annäherung läuft über einen etwas höher liegenden Übergangszustand (Sesselkonformation: $8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Wannenkongformation: $10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) zum weniger stabilen *exo*-Produkt, bei dem nun allerdings die Wannenkongformation mit $\Delta G^{195} = -31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $-28.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ im *exo*-Fall stabiler ist. In den Übergangszustandsgeometrien, hier am Beispiel der *endo*-Reaktion mit Cyclohexanring in Wannenkongformation dargelegt, liegen kleinere Si-C- (2.693 \AA) als C-C-Kontakte (2.911 \AA) vor, was im Gegensatz zu den beiden Bindungslängen (1.946 \AA beziehungsweise 1.592 \AA) im Produkt steht. Diese Diels-Alder-Reaktion läuft somit zwar konzertiert, aber sehr asynchron ab. Dieses asynchrone Verhalten wurde bereits von Wiberg und Mitarbeitern für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Silaethenen und Butadienen beschrieben.^[687] Die Präferenz des *endo*-Produkts steht im Einklang mit der experimentellen Kristallstruktur (Abbildung 57). Die dort vorliegende Wannenkongformation ist auch *in silico* bei Anwendung der thermischen Korrekturen für 25°C die stabilste Struktur ($\Delta G^{298} = -29.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber $-26.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei Sesselkongformation). In Schema 15 sind die günstigsten Orbitalwechselwirkungen (der Übersicht halber für die *exo*-Annäherung) dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Diels-Alder-Reaktion mit einem inversen Elektronenbedarf ($\Delta\varepsilon = 3.42 \text{ eV}$) mit einer größten Wechselwirkung zwischen dem LUMO des

⁸ Im Übergangszustand entsprechen die relevanten Konformationen dem Hammond-Postulat^[684,685] gemäß denen^[686] der im Edukt Cyclohexen. Die Wannenkongformation wurde mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode als Minimum identifiziert. Die Umwandlung von der günstigeren Halbsesselkongformation aus verläuft über eine nur $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ hohe Barriere (Rückreaktion: $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), welche also somit im Vergleich zu den Barrieren der Cycloadditionen vernachlässigt werden kann.

Diens **79** und dem HOMO des Dienophils Cyclohexen (die Grenzorbitale des Cyclohexens sind in Tabelle 34 enthalten).



Schema 16: Mechanismus der [4+2]-Cycloaddition von 1*H*-Silol **80** und Cyclohexen zum Produkt **91**. Für diese inverse Diels-Alder-Reaktion ist die Grenzorbitalwechselwirkung im Übergangszustand dargestellt. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger G^{195}$ sowie die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^{195}$ bei -78°C in kcal mol^{-1} sind berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP. Die Abkürzungen für die einzelnen Konformationen bedeuten Halbsessel (HS), Wanne (W) sowie Sessel (S).

Die hohe Reaktivität von 2*H*-Silol **79** zeigt sich im Vergleich mit dem Isomer **80** in der Diels-Alder-Reaktion von **80** mit Cyclohexen, welche in Schema 16 zusammen mit den im Übergangszustand wirksamen Grenzorbitalwechselwirkungen (*exo*-Fall) dargestellt ist. Da in Schema 15 bereits gezeigt wurde, dass die *endo*-Annäherung im Übergangszustand günstiger ist, wird dies auch hier angenommen und daher der Fokus nur darauf gelegt. Von **80** als Referenz ausgehend verläuft die Reaktion mit $-9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Sesselkonformation) beziehungsweise $-8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Wannenkonformation) zum Produkt **91** zwar exergon ab, aber selbst unter Berücksichtigung der vorherigen exergonen Isomerisierung zum Produkt **80** ist diese Struktur ungünstiger als **84** ausgehend vom 2*H*-Silol **79** (Schema 15). Die Reaktionsbarriere ist bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen nicht zu überwinden ($\Delta^\ddagger G^{195} = 31.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei Halbsesselkonformation beziehungsweise $31.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei Wannenkonformation). Selbst wenn das 2*H*-Silol **79** noch vor der Abfangreaktion mit Cyclohexen zu **80** isomerisieren könnte, wäre somit eine weitere Diels-Alder-Reaktion nicht möglich, was auch im Experiment bestätigt wird durch das Nichtauftreten etwaiger Produkte. Somit zeigt sich also der enorme Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Silolen **79** und **80**, der in der für Diels-Alder-Reaktionen wesentlich günstigeren energetischen Lage der Grenzorbitale von **79** begründet liegt (siehe Kapitel 5.1.1) – für den inversen Elektronenbedarf ist im Fall der Reaktion von Cyclohexen mit **79** $\Delta\varepsilon = 3.42 \text{ eV}$ gegenüber $\Delta\varepsilon = 3.82 \text{ eV}$ bei der Reaktion mit **80**.

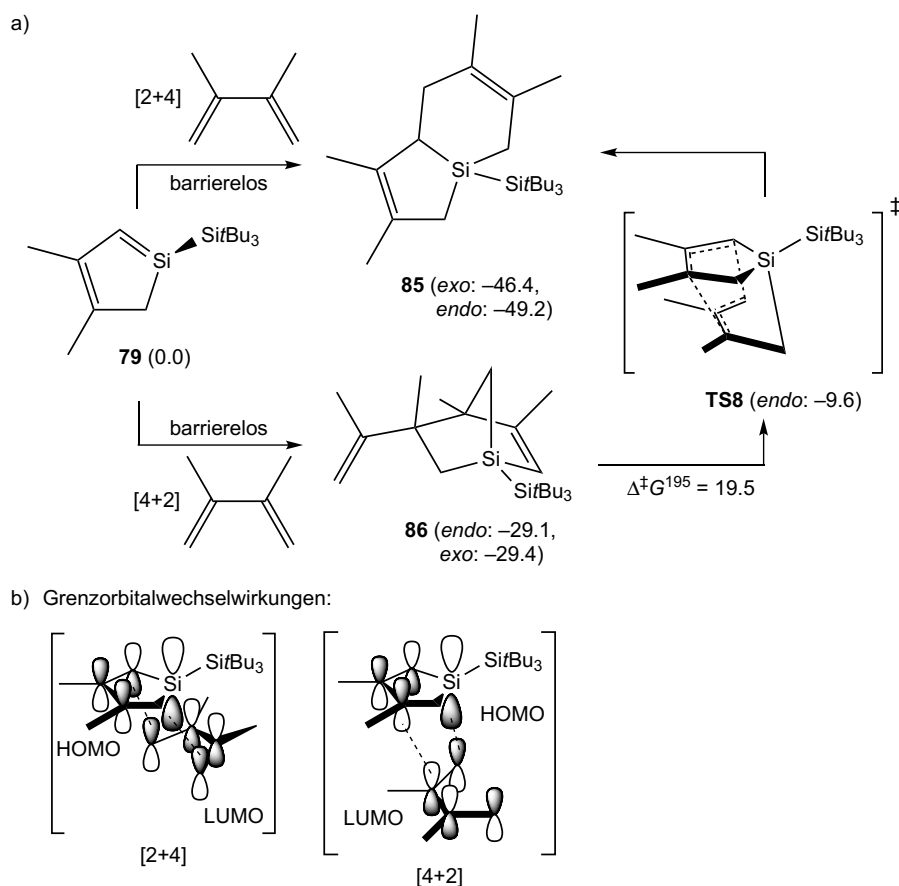
5.3.2 2,3-Dimethyl-1,3-butadien als Abfangreagenz

Bei der Abfangreaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) konnten Diels-Alder-Produkte isoliert werden, bei denen das 2*H*-Silol sowohl als Dien wie auch als Dienophil fungiert hat. Im zweiten Fall muss das DMB nicht in seiner günstigsten Konformation *s-trans* (antiperiplanare Anordnung der konjugierten Doppelbindungen zueinander), sondern in der für die [4+2]-Cycloaddition nötige *s-cis*-Konformation (synplanare Anordnung) vorliegen. Dieses Konformer ist bei -78 °C 2.1 kcal mol^{-1} ungünstiger und kann über eine Rotationsbarriere von 3.6 kcal mol^{-1} erreicht werden. Somit ist bei den gewählten Reaktionsbedingungen das reaktive *s-cis*-Konformer ausreichend vorhanden⁹ und dieses vorgelagerte Gleichgewicht kann für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Alle nachfolgenden Rechnungen wurden daher mit DMB in *s-cis*-Konformation durchgeführt und freie Reaktionsenthalpie relativ zu *s-trans*-DMB als ursprüngliches Ausgangsprodukt gesetzt.

In Schema 17 sind die beiden Cycloadditionskombinationen abgebildet. Bei der [2+4]-Cycloaddition von 2*H*-Silol **79** als Dienophil und DMB als Dien wird das sehr exergone Produkt **85** erhalten ($\Delta_{\text{R}}G^{195}(\text{exo}) = -46.4\text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{R}}G^{195}(\text{endo}) = -49.2\text{ kcal mol}^{-1}$). Mit $-29.4\text{ kcal mol}^{-1}$ (*exo*) beziehungsweise $-29.1\text{ kcal mol}^{-1}$ (*endo*) ist die Bildung des [4+2]-Cycloadditionsprodukts **86** von 2*H*-Silol **79** als Dien und DMB als Dienophil weniger exergon. Die thermodynamische Präferenzen von *endo*-**85** und *exo*-**86** stehen im Einklang mit den experimentellen Kristallstrukturen in Abbildungen 58 und 59. Die beiden günstigsten Grenzorbinarwechselwirkungen sind ebenfalls in Schema 17 enthalten. Bei der [2+4]-Cycloaddition interagieren das HOMO des Dienophils **79** mit dem LUMO des Diens DMB (die Grenzorbinale des *s-cis*-DMBs sind in Tabelle 34 enthalten). Hier handelt es sich also um eine Diels-Alder-Reaktion mit einem inversen Elektronenbedarf und einer Grenzorbinarnergiedifferenz von 2.98 eV. Ein normaler Elektronenbedarf (mit der selben Differenz) ist bei der [4+2]-Cycloaddition zu finden. Hier findet die günstigste Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Diens **79** und dem LUMO des Dienophils DMB statt.

Ähnlich wie bereits bei den Dimerisierungen in Kapitel 5.2 konnten bei beiden Reaktio-

⁹ Nach der Boltzmann-Verteilung $x_i = e^{-\Delta G_i^{195} k_B^{-1} T^{-1}} \left(\sum_i e^{-\Delta G_i^{195} k_B^{-1} T^{-1}} \right)^{-1}$ liegen zwar im Mittel nur 0.4 % des aktiven Konformers vor, die Rotation um die C2-C3-Einfachbindung läuft aber wegen der sehr niedrigen Barriere ständig ab.



Schema 17: Mechanismus der [2+4]- und [4+2]-Cycloadditionen von 2*H*-Silol **79** und *s-cis*-2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) zu den Produkten **85** und **86** (a). Für diese Diels-Alder-Reaktionen sind die Grenzorbitalwechselwirkungen dargestellt (b). Die relative freie Enthalpie ΔG^{195} (*s-trans*-DMB-Referenz) bei -78°C in kcal mol^{-1} ist berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP.

nen keine Übergangszustände lokalisiert werden. Auch hier wurden Scans der beiden Reaktionskoordinaten in Modellsystemen durchgeführt, um zu überprüfen ob überhaupt ein Übergangszustand existiert. Dabei wurde ein in 1-Position TMS-substituiertes 2*H*-Silol **79**_{TMS} verwendet. In Abbildung 68(a) ist die Energie für die Variation der $d_1(\text{Si}-\text{C})$ - und $d_2(\text{C}-\text{C})$ -Bindungsabständen im [2+4]-Cycloadditionsprodukt aufgetragen. Bei den Bindungslängen $d_1(\text{Si}-\text{C}) = 1.923 \text{ \AA}$ und $d_2(\text{C}-\text{C}) = 1.568 \text{ \AA}$ ist ein Minimum zu erkennen, welches dem Diels-Alder-Produkt **85**_{TMS} entspricht. Daneben gibt es kein weiteres und somit kann sich das Produkt bilden, ohne einen Übergangszustand durchlaufen zu müssen. Auch wenn mit der verwendeten Methode kein Übergangszustand existiert, ist auch hier analog zu den Übergangszustandsgeometrien der Diels-Alder-Reaktion von **79** mit Cyclohexen (Kapitel 5.3.1) ein asynchroner Verlauf zu erkennen, bei dem sich zuerst die Si-C-Bindung ausbildet. Zum Vergleich zur verwendeten Methode RI-B97-D/SVP ist

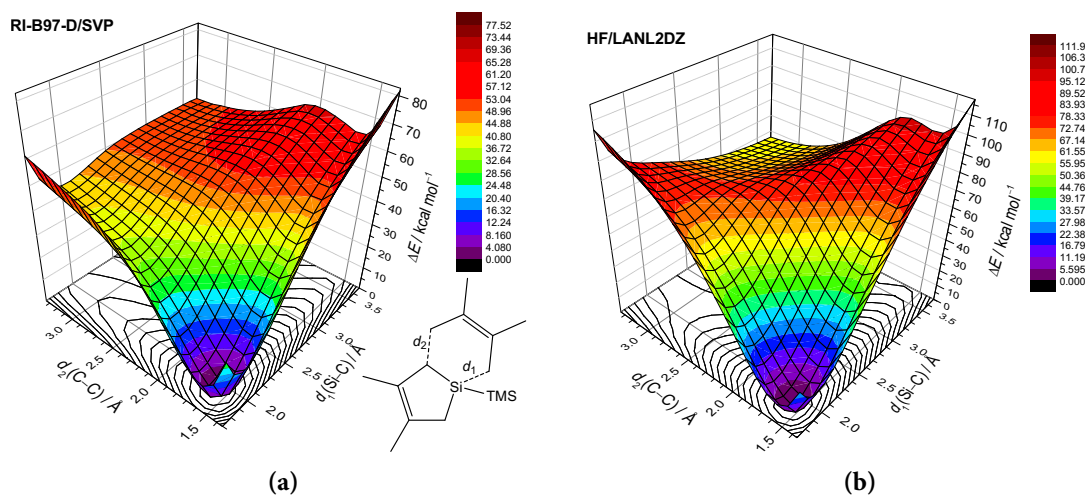


Abbildung 68: Zweidimensionale relaxierte Scans der Si-C- und C-C-Bindungslängen (d_1 (Si-C) und d_2 (C-C)) für die [2+4]-Cycloaddition von TMS-substituierter 2H-Silole (Modellsystem 79_{TMS}) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) unter Verwendung der Methoden (a) RI-B97-D/SVP und (b) HF/LANL2DZ. Das niedrigste Minimum in beiden Fällen ist das Diels-Alder-Produkt 85_{TMS} .

in Abbildung 68(b) der gleiche Sachverhalt mit der Methode HF/LANL2DZ untersucht worden. Diese Methode überschätzt deutlich die Energie von Übergangszuständen.^[688] Auch hier ist bei kleinen Abständen (d_1 (Si-C) = 1.911 Å und d_2 (C-C) = 1.562 Å) ein ausgeprägtes Minimum zu finden. Zusätzlich existiert bei sehr großen Abständen ein zweites lokales Minimum. Bei der Ausbildung beider Bindung müsste also hier ein (asynchroner) Übergangszustand überwunden werden. Dieser verschwindet jedoch bei Verwendung der besseren DFT-Methode.

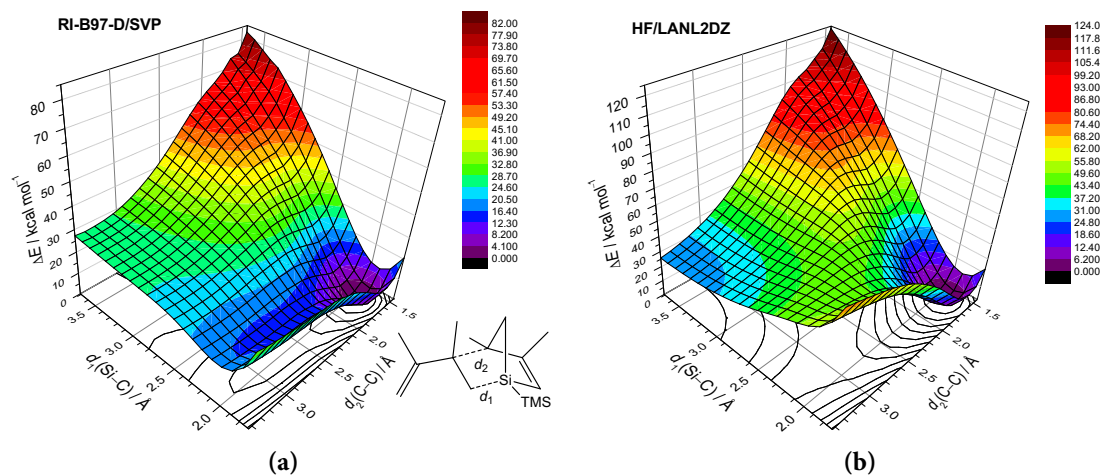


Abbildung 69: Zweidimensionale relaxierte Scans der Si-C- und C-C-Bindungslängen (d_1 (Si-C) und d_2 (C-C)) für die [4+2]-Cycloaddition von TMS-substituierter 2H-Silole (Modellsystem 79_{TMS}) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) unter Verwendung der Methoden (a) RI-B97-D/SVP und (b) HF/LANL2DZ. Das niedrigste Minimum in beiden Fällen ist das Diels-Alder-Produkt 86_{TMS} .

Ein ähnliches Bild bietet sich bei der Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Diels-Alder-Reaktion von 2*H*-Silol **79** als Dien und DMB als Dienophil (Abbildung 69(a)). Bei $d_1(\text{Si}-\text{C}) = 1.935 \text{ \AA}$ und $d_2(\text{C}-\text{C}) = 1.657 \text{ \AA}$ ist das einzige Minimum – das Diels-Alder-Produkt **86**_{TMS} – zu finden. Im Vergleich zum Graphen in Abbildung 68(a) ist der günstigste Verlauf hier bei einer Annäherung beider Reaktionspartner wesentlich asymmetrischer. So wie bei der vorherigen Reaktion lässt sich auch hier der Übergangszustand und ein zweites Minimum bei großen Bindungsabständen unter Verwendung von HF/LANL2DZ finden (Abbildung 69(b)).

Für die *endo*-Isomere der Cycloadditionsprodukte von **85** und **86** konnte ein verbrückender Übergangszustand gefunden werden, welcher eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung darstellt (Cope-Umlagerung). Zumindest bei einer erhöhten Temperatur ($\Delta^\ddagger G^{195} = \Delta^\ddagger G^{298} = 19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) könnte dieser so zu einer Bildung von *endo*-**85** beitragen, falls zuvor **86** in der thermodynamisch ungünstigeren *endo*-Form gebildet worden ist.

5.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Isomerisierungen ausgehend vom 2*H*-Silol **79** sowie Dimerisierungen und Abfangreaktionen untersucht. Hierüber lassen sich die bei den verschiedenen Umsetzungen aufgetretenen Produkte *in silico* erklären. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen ist neben **79** nur das zusätzliche Auftreten des 1*H*-Isomers **80** plausibel. Ohne Verwendung eines Abfangreagenzes kommt es somit zu Dimerisierungen die zum Teil über diese mögliche Isomerisierung verlaufen können. Dabei sind die experimentell beobachteten [4+2]-Cycloadditionsprodukte sowohl kinetisch also auch thermodynamisch bevorzugt. Zusätzlich konnte hierzu ein schlüssiger Mechanismus ausgearbeitet werden, der die Stereochemie des lineares Kopf-Kopf-Dimers erklärt und sowohl über Singulett- wie auch Triplettpezies verlaufen kann. In Gegenwart von Abfangreagenzien kommt es diffusionsbedingt und wegen der niedrigeren Barrieren ausschließlich zu Cycloadditionen des 2*H*-Silol **79** mit den Reagenzien. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Experimenten und zeigen eine kinetische beziehungsweise thermodynamische Bevorzugung der experimentell nachgewiesenen Isomere. Es hat sich insgesamt gezeigt, dass gegenüber dem Stammsystem Cyclopentadien die Silole, insbesondere 2*H*-Silole, deutlich höhere Reaktivitäten besitzen. Dies führt in vielen der hier

vorliegenden Fällen zum Wegfall der Cycloadditionsübergangszustände und somit bis auf entropische Faktoren zu barrierefreien Reaktionen. Bei der Untersuchung der relevanten Grenzorbitale zeigte sich dabei, dass dies bei einer Energiedifferenz von unter 3 eV der Fall ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten mithilfe von quantenchemischen Methoden zahlreiche Fragen zu verschiedenen Siliciumverbindungen beantwortet werden. Auch wenn viele Berechnungen auf eine unterstützende Reproduktion beziehungsweise Vorhersage von experimentellen Eigenschaften abzielten, stellten sie in weiten Teilen eine komplementäre Methode zu den experimentellen Verfahren dar, welche bestimmte Sachverhalte nur schwer oder auch gar nicht erfassen können. Dabei kam es zwar sehr häufig vor, dass nur die chemisch logischen Hypothesen bestätigt wurden, trotzdem gab es einige Punkte, die so aus bisherigem Wissen beziehungsweise analogen Verbindungen nicht zu erwarten waren und zu einem neuen, überarbeiteten chemischen Verständnis geführt haben. Zudem erlaubten systematische Untersuchungen über ganze Verbindungsspektren hinweg ein klareres Bild bestimmter Aspekte, die sich so besser in Relation setzen lassen. Insgesamt wurden in drei Kapiteln verschiedene Bereiche näher beleuchtet:

1. Das erste Kapitel befasste sich hauptsächlich mit Perchlorsilanen und den von ihnen gebildeten Chloridkomplexen. Im ersten Teil wurde hierbei ausgehend von SiCl_4 das Silanfragment systematisch über Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, *iso*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{16}$ bis hin zu $\text{Si}_{11}\text{Cl}_{18}$ vergrößert, wodurch in den zusammen mit einem Chloridion gebildeten Komplexen ein Übergang von gemeinen symmetrischen hyperkoordinierten Bindungsverhältnissen hin zur Tetrelbindung erreicht wurde. Daneben wurden vergleichend cyclische Perchlorsilane unterschiedlicher Größe (drei- bis siebengliedrig) und ihre Mono- sowie Dichloridaddukte untersucht. Hinsichtlich ihrer Ringspannung zeigten die Neutralverbindungen ein zu den Cycloalkanen analoges Verhalten mit dem Sechsring als stabilste Form. Zusätzlich zu den aus der Literatur bekannten inversen Sandwichkomplexen (Dichloridaddukte) wurden hier auch die Halbsandwichkomplexe (Monochloridaddukte) untersucht, die sich in Gasphase als stabiler zeigten – und dies zunehmend mit der Ringgröße. Aufgrund ihrer Flexibilität sind

hier mehrere Bindungsmodi der Chloridionen möglich sowie auch das Verhalten eines normalen Chlorsubstituenten als Pseudochloridligand. Eine Inklusion von Solvenseffekten konnte hier die experimentellen Stabilitätsverhältnisse reproduzieren. Nachfolgend wurden Perchlorsilancluster $\text{Si}_{m+n}\text{Cl}_{m+2n}$ und ihre Komplexe, insbesondere [20]Silafullerane, hinsichtlich ihren thermodynamischen Stabilitäten und Bindungsverhältnissen untersucht. Die maßgebenden thermodynamischen Trends der Komplexionen, die mit dem Laborversuch übereinstimmen, werden dabei hauptsächlich durch den reinen Neutralclusteraufbau bestimmt: Es kommt zur Bildung des Clusterkomplexes mit der geringsten Käfigspannung und an den exohedralen Positionen sind genau so viele Trichlorsilylsubstituenten statt Chlorsubstituenten vorhanden, wie es thermodynamisch in der Neutralverbindung als Kompromiss zwischen *neo*-Kernausbildung und sterischem Anspruch günstig ist. In Gasphase ist die Stabilisierung durch ein endohedrales Chloridion erheblich höher als in Halbsandwichkomplexen oder auch kleineren Komplexen. Die Bindungssituation wird gegenüber den anderen wesentlich stärker durch ionische Beiträge dominiert – über das gesamte Kapitel hinweg konnte mit zunehmender Systemgröße und Bindungsabstand eine relative Zunahme dieser Beiträge beobachtet werden. Nichtsdestotrotz sind Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in endohedral funktionalisierten [20]Silafulleranen auch wegen der hohen Anzahl der Einzelkontakte zwischen den hier gewählten Fragmenten nicht unwesentlich. Variationen der exohedralen Substituenten wie auch des endohedralen Gastes können die Einlagerungsenergie deutlich beeinflussen, in einigen Sonderfällen wird auch die Art der Bindung gänzlich verändert. Die exohedralen Substituenten haben auch einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung wie beispielsweise die Elektronenaffinitäten, was diese nachträgliche Art der Funktionalisierung interessant für spätere Anwendungen macht. Hier hätte allerdings eine Entfernung des endohedralen Gastes eine erheblich größere Wirkung. Insbesondere in Kombination mit elektronegativen exohedralen Substituenten hat sich gezeigt, dass sich [20]Silafullerane ausgezeichnet dafür eignen negative Ladungen – entweder in Form von Anionen oder auch Elektronen – zu stabilisieren.

Bis auf mögliche Austauschreaktionen von exohedralen Substituenten in der Gasphase wurden bisher keine weiteren kinetischen Betrachtungen angestellt und der Fokus nur auf Thermodynamik und Bindungsanalysen gelegt. Hier ist immer noch der Bildungsmechanismus zum experimentell isolierten endohedral funktionalisierten

[20]Silafulleran $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ ungeklärt. Detaillierte Studien zu den Aufbaumechanismen der inversen Sandwichkomplexen^[39] konnten zeigen, dass diese wahrscheinlich über Silanide RSiCl_2^- , also ionische Zwischenstufen verlaufen. Es kann hier angenommen werden, dass der Bildungsmechanismus zum [20]Silafullerankomplex damit verwandt ist. Zum Teil läuft er in der gleichen Reaktionslösung ab – bei gegebenenfalls leicht verschiedenen lokalen Konzentrationsverhältnissen. Die Beachtung von Solvenseffekten wird dabei insbesondere in den ersten Stufen unabdingbar sein. Ein zunehmendes Problem wird dabei sicherlich die stark ansteigende Anzahl an möglichen Reaktionspfaden darstellen (kombinatorisches Problem).

2. Die im ersten Kapitel gemachte Beobachtung, dass ohne sterische Beanspruchung von Perchlorsilanen bevorzugt *neo*-Kerne, also Verzweigungen ausgebildet werden, hat zum zweiten Kapitel dieser Arbeit geführt. In diesem wurden systematisch die Disproportionierungsreaktionen von E_2X_6 zu den höheren Tetrelanen $\text{E}_n\text{X}_{2n+2}$ (mit $\text{E} = \text{C}, \text{Si}$ und $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) hinsichtlich ihrer Thermodynamik untersucht. Es konnte dabei eine Kategorisierung erstellt werden, welche diese in drei unterschiedliche Klassen mit linearem ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$ und $\text{X} = \text{H}$), nichtlinearem ($\text{E} = \text{C}, \text{X} = \text{F}$ und $\text{E} = \text{Si}, \text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) und inversen ($\text{E} = \text{C}$ und $\text{X} = \text{Cl}$) Protoverzweigungseffekt unterteilen. In zwei unterschiedlichen Ansätzen konnte nachfolgend die physikalischen Gründe für die Disproportionierungsneigung der ersten beiden Klassen herausgearbeitet werden. Dabei wurde ein gänzlich neuer Ansatz entwickelt, über Einzelbindungsdissoziationsenergien Energiedekompositionsanalysen auch für die Separation von Gruppenaustauschreaktionsenergien zu verwenden. In den ersten beiden Klassen dominieren in den meisten Fällen attraktive dispersive Wechselwirkungen, Elektronendelokalisierung und elektrostatische Kräfte die repulsiven sterischen Abstoßungen.

Nach der hier begonnenen fundamentalen und teilweise noch groben Betrachtung des Sachverhaltes wird es nötig sein weiter ins Detail zu gehen. Die genauen Mechanismen, welche zur Bevorzugung von verzweigten Strukturen durch Elektronendelokalisierung führen, wurden bisher noch nicht weiter aufgelöst sondern nur das Gesamtausmaß ermittelt. Hier zeigen insbesondere die Unterschiede zwischen den beiden ersten Tetrelanklassen, dass weiterer Klärungsbedarf besteht. Wieso ist beispielsweise bei Alkanen der lineare Kettenaufbau bevorzugt, bei Perchlorsilanen allerdings nicht? Detaillierte Modelle können in Zukunft dazu dienen, hier über

Hypothesen wie die der unterschiedlichen Bindungspolaritäten hinauszugehen.

3. Das letzte Kapitel befasste sich mit der Chemie von substituierten Silolen und dabei hauptsächlich mit den *1H*- und *2H*-Formen. Sämtliche experimentelle Beobachtungen konnten über kinetische und thermodynamische Untersuchungen reproduziert werden: Dimerisierung mit teilweise vorangegangener Isomerisierung sowie [4+2]- oder auch [2+4]-Cycloadditionen mit einem zugesetzten Abfangreagenz. Neben der postulierten pericyclischen Reaktivität, die hier bestätigt werden konnte und welche den von Woodward und Hoffmann aufgestellten Regeln folgt, konnte zusätzlich ein plausibler Mechanismus zur Bildung des isolierten linearen Kopf-Kopf-Dimers formuliert werden. Hinsichtlich ihrer pericyclischen Reaktivität sind die hier vorliegenden Silole so reaktiv, dass in den meisten Fällen die Reaktion quasi barrierefrei abläuft. Auch wenn die technisch interessanten *1H*-Silole weniger reaktiv sind als ihre *2H*-Isomere, sollte dieser Neigung gegenüber diesen gegebenenfalls unerwünschten Reaktionen vor einem Einsatz Rechnung getragen werden.

A Literatur

- [1] W. Zulehner, B. Neuer, G. Rau, „Silicon“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A23, (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, B. Elvers, J. F. Rounsaville, G. Schulz), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1988**, S. 721–748.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 923.
- [3] E. K. Schnebele, „Silicon“ in *Mineral commodity summaries 2018*, U.S. Geological Survey, **2018**, S. 148–149.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 919.
- [5] R. Müller, *Chem. Tech.* **1950**, 2, 41–50.
- [6] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 963–965.
- [7] C. Elschenbroich, „Elementorganyle der Kohlenstoffgruppe (Gruppe 14)“ in *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**, S. 135–200.
- [8] B. G. Gribov, K. V. Zinov'ev, *Inorg. Mater.* **2003**, 39, 653–662.
- [9] N. Auner, G. Lippold, *Nachr. Chem.* **2007**, 55, 627–633.
- [10] F. Neumeyer, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 17165–17168.
- [11] N. Auner, C. Bauch, G. Lippold, R. Deltschew, S.-J. Mohsseni-Ala, US 9,701,795 B2, **2017**.
- [12] F. Neumeyer, Doktorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2016**.
- [13] A. Sturm, Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2016**.
- [14] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114–117.
- [15] P. S. Peercy, *Nature* **2000**, 406, 1023–1026.
- [16] T. Ito, S. Okazaki, *Nature* **2000**, 406, 1027–1031.
- [17] B. Kämpken, V. Wulf, N. Auner, M. Winhold, M. Huth, D. Rhinow, A. Terfort, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, 3, 535–545.
- [18] M. J. McCann, K. R. Catchpole, K. J. Weber, A. W. Blakers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, 68, 135–171.
- [19] R. C. Taylor, B. A. Scott, S.-T. Lin, F. LeGoues, J. C. Tsang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1987**, 77, 709–714.

- [20] R. C. Taylor, B. A. Scot, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, 105, 319–324.
- [21] R. C. Taylor, B. A. Scott, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 2382–2386.
- [22] T. Masuda, H. Takagishi, Z. Shen, K. Ohdaira, T. Shimoda, *Thin Solid Films* **2015**, 589, 221–226.
- [23] M. Takashi, I. Akira, T. Hideyuki, S. Tatsuya, *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, 99, 1651–1656.
- [24] T. Masuda, N. Tatsuda, K. Yano, T. Shimoda, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 37689.
- [25] S. Guruvenket, J. M. Hoey, K. J. Anderson, M. T. Frohlich, R. A. Sailer, P. Boudjouk, *Thin Solid Films* **2015**, 589, 465–471.
- [26] K. H. Chung, J. C. Sturm, E. Sanchez, K. K. Singh, S. Kuppurao, *Semicond. Sci. Technol.* **2007**, 22, S158–S160.
- [27] K. H. Chung, N. Yao, J. Benziger, J. C. Sturm, K. K. Singh, D. Carlson, S. Kuppurao, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 113506.
- [28] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature* **2006**, 440, 783–786.
- [29] T. Shimoda, T. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, 53, 02BA01.
- [30] M. Mews, C. Mader, S. Traut, T. Sontheimer, O. Wunnicke, L. Korte, B. Rech, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 122113.
- [31] T. Bronger, P. H. Wöbkenberg, J. Wördenweber, S. Muthmann, U. W. Paetzold, V. Smirnov, S. Traut, Ü. Dagkaldiran, S. Wieber, M. Cölle, A. Prodi-Schwab, O. Wunnicke, M. Patz, M. Trocha, U. Rau, R. Carius, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301871.
- [32] X. Lu, K. J. Anderson, P. Boudjouk, B. A. Korgel, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6053–6058.
- [33] H. Takagishi, T. Masuda, K. Yamazaki, T. Shimoda, *AIP Adv.* **2018**, 8, 015214.
- [34] Forschen im Verbund: NanoBiC, Beilstein-Institut zur Förderung der chemischen Wissenschaften, <http://www.beilstein-institut.de/foerderung/abgeschlossene-aktivitaeten/nanobic> (besucht am 13. 11. 2017).
- [35] F. Meyer-Wegner, S. Scholz, I. Sängler, F. Schödel, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2009**, 28, 6835–6837.
- [36] J. Tillmann, F. Meyer-Wegner, A. Nadj, J. Becker-Baldus, T. Sinke, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8599–8606.
- [37] F. Meyer-Wegner, Doktorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2013**.
- [38] F. Meyer-Wegner, J. H. Wender, K. Falahati, T. Porsch, T. Sinke, M. Bolte, M. Wagner, M. C. Holthausen, H.-W. Lerner, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4681–4690.
- [39] J. Tillmann, L. Meyer, J. I. Schweizer, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9234–9239.

-
- [40] J. Tillmann, J. H. Wender, U. Bahr, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5429–5433.
- [41] J. Tillmann, Doktorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2015**.
- [42] F. Meyer-Wegner, A. Nadj, M. Bolte, N. Auner, M. Wagner, M. C. Holthausen, H.-W. Lerner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4715–4719.
- [43] J. I. Schweizer, M. G. Scheibel, M. Diefenbach, F. Neumeyer, C. Würtele, N. Kulminkaya, R. Linser, N. Auner, S. Schneider, M. C. Holthausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1782–1786.
- [44] J. I. Schweizer, L. Meyer, A. Nadj, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14328–14335.
- [45] F. Neumeyer, J. I. Schweizer, L. Meyer, A. G. Sturm, A. Nadj, M. C. Holthausen, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12399–12405.
- [46] A. G. Sturm, J. I. Schweizer, L. Meyer, T. Santowski, N. Auner, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17796–17801.
- [47] M. W. Stanford, J. I. Schweizer, M. Menche, G. S. Nichol, M. C. Holthausen, M. J. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1329–1333.
- [48] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [49] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [50] D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9264–9278.
- [51] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612–614.
- [52] C. F. Matta, R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2007**.
- [53] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474–1489.
- [54] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073.
- [55] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [56] J. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*, 41–62.
- [57] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1–42.
- [58] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [59] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [60] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 335–369.
- [61] W. Pauli, *Z. Phys.* **1925**, *31*, 765–783.
- [62] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [63] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610–627.

- [64] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [65] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339–380.
- [66] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 18–23.
- [67] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- [68] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 41–56.
- [69] I. V. Alabugin, K. M. Gilmore, P. W. Peterson, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 109–141.
- [70] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, „Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry“ in *Reviews in Computational Chemistry, Bd. 15*, (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), John Wiley & Sons, Ltd., **2000**, Kap. 1, S. 1–86.
- [71] M. v. Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43–62.
- [72] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [73] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chem. Acc.* **1977**, *46*, 1–10.
- [74] F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 114–128.
- [75] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272.
- [76] M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 347–355.
- [77] M. Mitoraj, A. Michalak, *Organometallics* **2007**, *26*, 6576–6580.
- [78] A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1933–1939.
- [79] M. Mitoraj, A. Michalak, *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 681–687.
- [80] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [81] S. J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1824–1834.
- [82] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12317–12321.
- [83] A. Bundhun, P. Ramasami, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2739–2746.
- [84] T. Clark, M. Hennemann, J. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
- [85] P. Politzer, K. E. Riley, F. A. Bulat, J. S. Murray, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, 998, 2–8.
- [86] P. Politzer, J. S. Murray, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 278–294.
- [87] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2496–2517.
- [88] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 473–487.
- [89] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 743–749.
- [90] A. P. Bento, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1497–1504.
- [91] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201–2207.

-
- [92] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1783–1792.
- [93] M. A. van Bochove, F. M. Bickelhaupt, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 649–654.
- [94] N. Alcock, „Secondary Bonding to Nonmetallic Elements“ in, (Hrsg.: H. Emeléus, A. Sharpe), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Supplement C*, Academic Press, **1972**, S. 1–58.
- [95] L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *ChemistryOpen* **2012**, 1, 96–105.
- [96] L. P. Wolters, P. Schyman, M. J. Pavan, W. L. Jorgensen, F. M. Bickelhaupt, S. Kozuch, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, 4, 523–540.
- [97] J. C. Martin, *Science* **1983**, 221, 509–514.
- [98] S. C. A. H. Pierrefixe, S. J. M. van Stralen, J. N. P. van Stralen, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6591–6593.
- [99] J. Davy, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1812**, 102, 352–369.
- [100] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5563–5568.
- [101] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3948–3950.
- [102] C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12049–12054.
- [103] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069–1071.
- [104] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683–5686.
- [105] J. Teichmann, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1397–1412.
- [106] C. L. Frve, G. E. Vogel, J. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 996–997.
- [107] K. D. Onan, A. T. McPhail, C. H. Yoder, R. W. Hillyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 209–210.
- [108] R. J. P. Corriu, G. Royo, A. de Saxce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 892–894.
- [109] G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3125–3132.
- [110] W. B. Farnham, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3992–3994.
- [111] R. J. Corriu, M. Mazhar, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, C5–C9.
- [112] A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 683–685.
- [113] J. Boyer, C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 43–51.
- [114] D. Gudat, J. G. Verkade, *Organometallics* **1989**, 8, 2772–2779.

- [115] J. Kobayashi, K. Kawaguchi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16318–16319.
- [116] G. Pongor, Z. Kolos, R. Szalay, D. Knausz, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *714*, 87–97.
- [117] R. Szalay, G. Pongor, V. Harmat, Z. Böcskei, D. Knausz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1498–1506.
- [118] I. Kalikhman, B. Gostevskii, E. Kertsnus, S. Deuerlein, D. Stalke, M. Botoshansky, D. Kost, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 1029–1034.
- [119] S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2008**, *27*, 6032–6034.
- [120] S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2311–2317.
- [121] R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, G. Tavcar, S. Merkel, D. Stalke, *Organometallics* **2009**, *28*, 6374–6377.
- [122] R. S. Ghadwal, K. Pröpper, B. Dittrich, P. G. Jones, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 358–364.
- [123] S. E. Johnson, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3182–3189.
- [124] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.
- [125] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, „Reaction Mechanisms of Nucleophilic Attack at Silicon“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Bd. 2*, (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1998**, Kap. 9, S. 495–511.
- [126] R. J. P. Corriu, J. C. Young, „Hypervalent Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Bd. 1*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1989**, Kap. 20, S. 1241–1288.
- [127] P. D. Prince, M. J. Bearpark, G. S. McGrady, J. W. Steed, *Dalton Trans.* **2008**, 271–282.
- [128] D. Kost, B. Gostevskii, I. Kalikhman, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *79*, 1125–1134.
- [129] D. Kost, I. Kalikhman, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 303–314.
- [130] D. Kost, I. Kalikhman, „Hypervalent Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Bd. 2*, (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1998**, Kap. 23, S. 1339–1445.
- [131] B.-K. Kim, S.-B. Choi, S. D. Kloos, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 728–731.
- [132] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396–12397.
- [133] D. Troegel, C. Burschka, S. Riedel, M. Kaupp, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7001–7005.

-
- [134] J. Wagler, U. Böhme, E. Kroke, „Higher-Coordinated Molecular Silicon Compounds“ in *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States*, (Hrsg.: D. Scheschkewitz), Springer International Publishing, Cham, **2014**, S. 29–105.
- [135] S. Steinhauer, H.-G. Stammler, B. Neumann, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 573–575.
- [136] S. Steinhauer, T. Böttcher, N. Schwarze, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13269–13272.
- [137] N. Schwarze, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15756–15759.
- [138] C. J. Marsden, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3177–3178.
- [139] J. Hu, L. J. Schaad, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1463–1464.
- [140] H. Fleischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 393–404.
- [141] I. S. Ignatyev, H. F. Schaefer III., *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7665–7671.
- [142] E. I. Davydova, A. Y. Timoshkin, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, G. Frenking, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, *767*, 103–111.
- [143] S. C. A. H. Pierrefixe, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 819–828.
- [144] E. P. A. Couzijn, D. W. F. van den Engel, J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3741–3751.
- [145] O. Hollóczki, L. Nyulászi, *Organometallics* **2009**, *28*, 4159–4164.
- [146] D. L. Wilhite, L. Spialter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2100–2104.
- [147] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 553–561.
- [148] J. A. Deiters, R. R. Holmes, J. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7672–7681.
- [149] S. Gronert, R. Glaser, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3111–3117.
- [150] J. A. Deiters, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7197–7202.
- [151] G. Sini, G. Ohanessian, P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1407–1413.
- [152] M. T. Carroll, M. S. Gordon, T. L. Windus, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 825–829.
- [153] G. Gutsev, *Chem. Phys.* **1992**, *166*, 57–68.
- [154] G. L. Gutsev, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3906–3912.
- [155] G. L. Gutsev, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1570–1575.
- [156] E. P. A. Couzijn, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13634–13639.
- [157] E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1273–1278.
-

- [158] V. A. Du, G. N. Stipicic, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3365–3373.
- [159] V. V. Koval, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Int. J. Quantum Chem.* **2016**, 116, 1358–1361.
- [160] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, „Molecular and electronic structure of penta- and hexacoordinate silicon compounds“ in *Structural Chemistry of Boron and Silicon*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1986**, S. 99–189.
- [161] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371–1448.
- [162] *Chemistry of Hypervalent Compounds*, (Hrsg.: K. Akiba), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**.
- [163] S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 2005, 1727–1747.
- [164] S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2915–2927.
- [165] G. Urry, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 306–312.
- [166] V. V. Negrebetsky, S. N. Tandura, Y. I. Baukov, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 21–51.
- [167] T. Böttcher, S. Steinhauer, B. Neumann, G. Stammler, G.-V. Roschenthaler, B. Hoge, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6204–6206.
- [168] S. E. Denmark, T. Wynn, G. L. Beutner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13405–13407.
- [169] S. E. Denmark, G. L. Beutner, T. Wynn, M. D. Eastgate, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3774–3789.
- [170] S. E. Denmark, S. Fujimori, „Catalytic Enantioselective Aldol Additions with Chiral Lewis Bases“ in *Modern Aldol Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, S. 229–326.
- [171] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **1984**, 61, 191–200.
- [172] J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 54–68.
- [173] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 978–979.
- [174] P. v. R. Schleyer, *Chem. Eng. News* **1984**, 62, 4.
- [175] D. W. Smith, *J. Chem. Educ.* **2005**, 82, 1202–1204.
- [176] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 801–822.
- [177] R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*, Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- [178] M. Swart, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 1551–1560.
- [179] M. J. S. Dewar, E. Healy, *Organometallics* **1982**, 1, 1705–1708.
- [180] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272–295.
- [181] J. E. Sansonetti, W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 1559–2259.
- [182] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (Ver. 5.3), National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg, MD., **2015**, <http://physics.nist.gov/asd> (besucht am 26. 09. 2017).

-
- [183] B. Braïda, T. Ribeyre, P. C. Hiberty, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9643–9649.
- [184] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3692–3701.
- [185] S. Shaik, A. Shurki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 616–657.
- [186] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca (NY), **1960**, S. 145–153.
- [187] E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940–7951.
- [188] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [189] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446–448.
- [190] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 112–113.
- [191] Y.-S. Cheung, C.-Y. Ng, S.-W. Chiu, W.-K. Li, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *623*, 1–10.
- [192] R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3047–3058.
- [193] A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3035–3040.
- [194] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2346–2353.
- [195] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7915–7926.
- [196] S. Shaik, P. Maitre, G. Sini, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7861–7866.
- [197] A. Shurki, P. C. Hiberty, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 822–834.
- [198] A. Shurki, P. C. Hiberty, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9768–9768.
- [199] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. L. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6358–6371.
- [200] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. C. Hiberty, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 443–449.
- [201] B. Braïda, P. C. Hiberty, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 417–422.
- [202] C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1442–1454.
- [203] Y. S. Cho, S.-H. Kang, J. S. Han, B. R. Yoo, I. N. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5584–5585.
- [204] S.-B. Choi, B.-K. Kim, P. Boudjouk, D. G. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8117–8118.
- [205] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359–1410.
- [206] E. Hengge, G. Bauer, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 503–512.
- [207] E. Hengge, D. Kovar, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, C29–C32.
- [208] E. Hengge, D. Kovar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 403–403.
- [209] X. Dai, K. J. Anderson, D. L. Schulz, P. Boudjouk, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11188–11192.

- [210] X. Dai, D. L. Schulz, C. W. Braun, A. Ugrinov, P. Boudjouk, *Organometallics* **2010**, *29*, 2203–2205.
- [211] X. Dai, S.-B. Choi, C. W. Braun, P. Vaidya, S. Kilina, A. Ugrinov, D. L. Schulz, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4047–4053.
- [212] M. Moxter, J. Teichmann, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Acta Cryst.* **2017**, *E73*, 1903–1907.
- [213] J. Tillmann, M. Moxter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9611–9618.
- [214] J. Tillmann, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 883–888.
- [215] J. Tillmann, H.-W. Lerner, J. W. Bats, CCDC 1414761: Experimental Crystal Structure Determination, **2015**.
- [216] J. Tillmann, H.-W. Lerner, J. W. Bats, CCDC 1414760: Experimental Crystal Structure Determination, **2015**.
- [217] K. Pokhodnya, C. Olson, X. Dai, D. L. Schulz, P. Boudjouk, A. P. Sergeeva, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 014105.
- [218] K. Pokhodnya, K. J. Anderson, S. V. Kilina, P. Boudjouk, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 3494–3500.
- [219] S. A. Vedha, R. V. Solomon, P. Venuvanalingam, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3529–3538.
- [220] A. Robertazzi, J. A. Platts, P. Gamez, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 912–917.
- [221] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [222] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. v. Issendorff, *Nature* **2000**, *407*, 60–63.
- [223] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998–1001.
- [224] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303–5315.
- [225] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916–5921.
- [226] J. C. Grossman, L. Mitáš, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1323–1326.
- [227] B.-x. Li, P.-l. Cao, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 10865–10872.
- [228] B.-x. Li, P.-l. Cao, *Phys. Rev. A* **2000**, *62*, 023201.
- [229] I. Rata, A. A. Shvartsburg, M. Horoi, T. Frauenheim, K. W. M. Siu, K. A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 546–549.
- [230] K. Jackson, B. Nellermoe, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *254*, 249–256.
- [231] T. Nagano, K. Tsumuraya, H. Eguchi, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 155403.
- [232] V. Kumar, *Bull. Mater. Sci.* **2003**, *26*, 109–114.
- [233] V. Kumar, *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 227–232.

-
- [234] V. Kumar, *Comput. Mat. Sci.* **2004**, *30*, 260–268.
- [235] A. K. Singh, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 115429.
- [236] Z. Chen, S. Neukermans, X. Wang, E. Janssens, Z. Zhou, R. E. Silverans, R. B. King, P. v. R. Schleyer, P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12829–12834.
- [237] V. Kumar, A. K. Singh, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 125411.
- [238] D. Hossain, F. Hagelberg, C. U. Pittman, S. Saebo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13864–13871.
- [239] Q. Peng, J. Shen, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084711.
- [240] S.-J. Lu, L.-S. Wu, F. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *707*, 108–112.
- [241] S.-J. Lu, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *713*, 58–64.
- [242] J.-P. Dognon, C. Clavaguera, P. Pyykkö, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2843–2848.
- [243] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 045503.
- [244] Q. Sun, Q. Wang, T. M. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, P. Jena, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 235417.
- [245] A. Willand, M. Gramzow, S. Alireza Ghasemi, L. Genovese, T. Deutsch, K. Reuter, S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 201405.
- [246] C. W. Earley, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6622–6627.
- [247] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 055502.
- [248] F. Pichierri, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 544–548.
- [249] G. Ramachandran, S. Manogaran, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *730*, 171–176.
- [250] A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2545–2547.
- [251] Y. Pei, Y. Gao, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 044704.
- [252] A. D. Zdetsis, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 075402.
- [253] B.-C. Wang, Y.-M. Chou, J.-P. Deng, Y.-T. Dung, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6351–6357.
- [254] F. Pichierri, V. Kumar, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *900*, 71–76.
- [255] A. D. Zdetsis, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 195417.
- [256] Y. Wang, X. Yuan, X. Wang, M. Yang, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *955*, 123–129.
- [257] M. Anafcheh, R. Ghafouri, N. L. Hadipour, *Physica E* **2012**, *44*, 2099–2104.
- [258] L. Guo, X. Zheng, C. Liu, W. Zhou, Z. Zeng, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *982*, 17–24.
- [259] R. Ghafouri, M. Anafcheh, M. Zahedi, *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 575–581.
- [260] L. Silaghi-Dumitrescu, A. Kun, I. Haiduc, *Fullerene Sci. Technol.* **1999**, *7*, 841–854.

- [261] E. Bainglass, C. L. Mayfield, M. N. Huda, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, 684, 60–66.
- [262] J. Echeverría, G. Aullón, S. Alvarez, *Int. J. Quantum Chem.* **2017**, 117, e25432.
- [263] H. Wang, L. Wu, *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 2063–2067.
- [264] E. N. Koukaras, A. D. Zdetsis, P. Karamanis, C. Pouchan, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 1068–1079.
- [265] F. Marsusi, M. Qasemnazhand, *Nanotechnology* **2016**, 27, 275704.
- [266] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140–1142.
- [267] N. Wiberg, C. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 377–386.
- [268] A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5853–5854.
- [269] K. Abersfelder, A. Russell, H. S. Rzepa, A. J. P. White, P. R. Haycock, D. Scheschke-witz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16008–16016.
- [270] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1083–1084.
- [271] K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2744–2745.
- [272] H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1410–1412.
- [273] A. Sekiguchi, *J. Synthetic. Org. Chem. Jpn.* **1992**, 50, 225–233.
- [274] K. Furukawa, M. Fujino, N. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 515, 37–41.
- [275] M. Unno, T. Matsumoto, K. Mochizuki, K. Higuchi, M. Goto, H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 156–161.
- [276] E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1495–1526.
- [277] G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8096–8099.
- [278] J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Science* **2005**, 310, 825.
- [279] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2954–2956.
- [280] T. M. Klapötke, S. K. Vasisht, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3256–3260.
- [281] D. Nied, R. Köppe, W. Klopper, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10264–10265.
- [282] K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8082–8086.
- [283] T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida, H. Isobe, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2390–2394.
- [284] A. Tsurusaki, C. Iizuka, K. Otsuka, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16340–16343.

-
- [285] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 155425.
- [286] D. Palagin, K. Reuter, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 045416.
- [287] D. Palagin, K. Reuter, *ACS Nano* **2013**, 7, 1763–1768.
- [288] F. Pichierri, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 406, 341–344.
- [289] C.-Y. Zhang, H.-S. Wu, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, 770, 145–148.
- [290] C.-Y. Zhang, H.-S. Wu, H. Jiao, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 410, 457–461.
- [291] C. Wang, F. Ying, W. Wu, Y. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13731–13736.
- [292] H. Behzadi, M. D. Esrafil, S. Manzetti, P. Roonasi, *Physica E* **2014**, 56, 69–73.
- [293] M. Ponce-Vargas, A. Muñoz-Castro, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 12551–12558.
- [294] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 56–58.
- [295] M. Pouchard, C. Cros, P. Hagenmuller, E. Reny, A. Ammar, M. Ménétrier, J.-M. Bassat, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 723–729.
- [296] S. Yamanaka, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1901–1915.
- [297] S. Yamanaka, M. Komatsu, M. Tanaka, H. Sawa, K. Inumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7717–7725.
- [298] J. C. Gallucci, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1343–1344.
- [299] Z. Chen, H. Jiao, G. Seifert, A. H. C. Horn, D. Yu, T. Clark, W. Thiel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 948–953.
- [300] D. Moran, F. Stahl, E. D. Jemmis, H. F. Schaefer III., P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5144–5154.
- [301] C.-Y. Zhang, H.-S. Wu, H. Jiao, *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 499–503.
- [302] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 5, 13–14.
- [303] W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4796–4801.
- [304] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Theor. chim. acta* **1975**, 38, 121–129.
- [305] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Tetrahedron* **1976**, 32, 317–323.
- [306] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1222–1227.
- [307] P. George, M. Trachtman, A. M. Brett, C. W. Bock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1036–1047.
- [308] M. D. Wodrich, C. S. Wannere, Y. Mo, P. D. Jarowski, K. N. Houk, P. v. R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7731–7744.
- [309] A. Nadj, „Quantenchemische Untersuchungen zur Reaktivität von Chlorsilanen“, Manuskript unv. Diss., **2016**.

- [310] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Wallingford (CT), USA: Gaussian, Inc., **2009**.
- [311] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [312] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [313] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [314] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [315] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. chim. acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [316] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [317] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [318] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715–2719.
- [319] B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3140–3142.
- [320] B. I. Dunlap, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2000**, *529*, 37–40.
- [321] R. Yang, A. P. Rendell, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074102.
- [322] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [323] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [324] A. Karton, A. Tarnopolsky, J.-F. Lamère, G. C. Schatz, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12868–12886.
- [325] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [326] J. Zheng, X. Xu, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 295–305.
- [327] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747.
- [328] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [329] S. Kossmann, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2325–2338.
- [330] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [331] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 59–66.

-
- [332] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [333] F. Neese, E. F. Valeev, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 33–43.
- [334] S. Zhong, E. C. Barnes, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184116.
- [335] D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45–48.
- [336] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, *32*, R103–R130.
- [337] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106.
- [338] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, Q. Ma, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O’Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, M. Welborn, MOLPRO, version 2012.01, a package of ab initio programs, <http://www.molpro.net>, Cardiff, UK, **2012**.
- [339] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 242–253.
- [340] K. A. Peterson, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084102.
- [341] D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014107.
- [342] J. G. Hill, K. A. Peterson, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 194105.
- [343] A. Karton, J. M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 330–333.
- [344] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [345] B. Mennucci, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 386–404.
- [346] R. F. Ribeiro, A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 14556–14562.
- [347] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2004**, S. 389–393.
- [348] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, NBO, Version 5.9, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>, Madison (WI), USA: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, **2009**.
- [349] F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T.-H. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317–328.
- [350] J. R. Cheeseman, T. A. Keith, R. F. W. Bader, AIMPAC program package, Hamilton (Ontario), Kanada: McMaster University, **1994**.
- [351] T. A. Keith, AIMAll, Version 14.11.23, aim.tkgristmill.com, Overland Park (KS), USA: TK Gristmill Software, **2014**.

- [352] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [353] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 111–132.
- [354] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
- [355] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126–148.
- [356] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [357] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [358] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *120*, 215–241.
- [359] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13126–13130.
- [360] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [361] E. R. Johnson, A. D. Becke, C. D. Sherrill, G. A. DiLabio, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034111.
- [362] S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 395–404.
- [363] R. H. Hertwig, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 345–351.
- [364] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [365] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [366] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [367] E. J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. F. Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, ADF 2014.03, <http://www.scm.com>, Amsterdam, Niederlande: SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, **2014**.
- [368] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403.
- [369] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [370] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [371] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

-
- [372] E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [373] D. Chong, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 749–761.
- [374] M. Franchini, P. H. T. Philipsen, E. van Lenthe, L. Visscher, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1994–2004.
- [375] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547–2553.
- [376] M. Franchini, P. H. T. Philipsen, L. Visscher, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1819–1827.
- [377] E. J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. F. Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, ADF 2012.01, <http://www.scm.com>, Amsterdam, Nederlande: SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, **2012**.
- [378] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [379] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606–611.
- [380] M. Bühl, T. van Mourik, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 634–647.
- [381] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [382] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792.
- [383] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7689–7698.
- [384] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [385] K. Chernyshev, L. Krivdin, *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 1518–1525.
- [386] F. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 719–727.
- [387] R. Ahlrichs, F. Furche, S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 317–321.
- [388] K. Yang, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164117.
- [389] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [390] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [391] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699–709.
- [392] H. Schmider, A. Becke, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2000**, *527*, 51–61.
- [393] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.

- [394] G. A. Andrienko, Chemcraft, Version 1.7 (Build 382), <http://www.chemcraftpro.com>, **2013**.
- [395] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5.0.9, Shawnee Mission (KS), USA: Semichem, Inc., **2009**.
- [396] ADF-GUI 2014.03, <http://www.scm.com>, Amsterdam, Niederlande: SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, **2014**.
- [397] C. Y. Legault, CYLview, Version 1.0b, <http://www.cylview.org>, Sherbrooke (Québec), Kanada: Université de Sherbrooke, **2009**.
- [398] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [399] J. Stone, Masterarbeit, Computer Science Department, University of Missouri-Rolla, **1998**.
- [400] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [401] A. Kaczmarczyk, M. Millard, J. Nuss, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 421–425.
- [402] M. Diefenbach, „Persönliche Mitteilung“, **2016**.
- [403] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [404] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [405] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975–2988.
- [406] *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, (Hrsg.: Y.-R. Luo), CRC Press, **2007**.
- [407] J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 766–773.
- [408] C. Hao, J. D. Kaspar, C. E. Check, K. C. Lohring, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2026–2034.
- [409] C. Adamo, M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2643–2649.
- [410] Y. Morino, Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 104–113.
- [411] R. R. Ryan, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4986–4995.
- [412] D. A. Swick, I. L. Karle, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1499–1504.
- [413] Y. Morino, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 185–197.
- [414] L. O. Brockway, J. Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1836–1846.
- [415] K. Yamasaki, A. Kotera, A. Tatematsu, M. Iwasaki, *Nippon kagaku zasshi* **1948**, *69*, 104–107.
- [416] J. Haase, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28a*, 542.
- [417] A. Tsurusaki, Y. Koyama, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3982–3985.
- [418] A. Almenningen, T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* **1981**, *77*, 315–318.
- [419] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.

-
- [420] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.
- [421] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl., (Hrsg.: D. R. Lide), Taylor & Francis, **2006**.
- [422] S. Carniato, L. Journal, R. Guillemin, M. N. Piancastelli, W. C. Stolte, D. W. Lindle, M. Simon, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 144303.
- [423] F. Weinhold, C. R. Landis, *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, **2012**, S. 51–53.
- [424] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.
- [425] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628–646.
- [426] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, S. 289–292.
- [427] P. Macchi, A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, Theoretical and Computational Chemistry, 383–412.
- [428] K. Collard, G. G. Hall, *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *12*, 623–637.
- [429] S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1838–1845.
- [430] D. Hauchecorne, W. A. Herrebout, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11548–11557.
- [431] T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838–3841.
- [432] M. P. Johansson, M. Swart, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11543–11553.
- [433] T. Giroday, M. M. Montero-Campillo, N. Mora-Diez, *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1046*, 81–92.
- [434] R. A. Cormanich, R. Rittner, D. O’Hagan, M. Bühl, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 7901–7910.
- [435] M. Yahia-Ouahmed, V. Tognetti, L. Joubert, *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1053*, 254–262.
- [436] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594–1605.
- [437] J. Teichmann, B. Köstler, J. Tillmann, M. Moxter, R. Kupec, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 956–962.
- [438] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269–2281.
- [439] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6908–6914.
- [440] H. Stueger, T. Mitterfellner, R. Fischer, C. Walkner, M. Patz, S. Wieber, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6173–6179.
- [441] K. Pokhodnya, K. Anderson, S. Kilina, N. Dandu, P. Boudjouk, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4067–4075.

- [442] C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3409–3412.
- [443] G. D. Cooper, A. R. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5042–5044.
- [444] A. Kaczmarczyk, J. Nuss, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 427–433.
- [445] A. Kaczmarczyk, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 415–420.
- [446] J. Nuss, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 435–444.
- [447] G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 409–414.
- [448] H. Hildebrandt, B. Engels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 400–407.
- [449] J. Zhang, J. Xie, M. E. Lee, L. Zhang, Y. Zuo, S. Feng, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 5010–5016.
- [450] S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* **1984**, 3, 1320–1322.
- [451] R. Haunschild, G. Frenking, *Mol. Phys.* **2009**, 107, 911–922.
- [452] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 917.
- [453] N. Auner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1362–1370.
- [454] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 413–415.
- [455] Super Silyl Protecting Groups, **2015**, <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/technology-spotlights/super-silyl.html> (besucht am 12. 10. 2015).
- [456] J. Tan, M. Akakura, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7198–7202.
- [457] K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 983–988.
- [458] J. P. Mittal, W. F. Libby, *Nature* **1968**, 220, 1027–1028.
- [459] J. Jia, Y.-N. Lai, H.-S. Wu, H. Jiao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6887–6890.
- [460] R. A. Carboni, *Org. Synth.* **1959**, 39, 64.
- [461] S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5453–5459.
- [462] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751–767.
- [463] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 1–20.
- [464] J. L. Dye, *Science* **2003**, 301, 607–608.
- [465] S. Zhao, E. Kan, Z. Li, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2016**, 6, 430–440.
- [466] M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* **1976**, 5, 337–358.
- [467] R. F. W. Bader, J. A. Platts, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8545–8553.
- [468] V. Postils, M. Garcia-Borras, M. Sola, J. M. Luis, E. Matito, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4865–4868.
- [469] Y.-F. Wang, Z.-R. Li, D. Wu, C.-C. Sun, F.-L. Gu, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 195–203.

-
- [470] J.-J. Wang, Z.-J. Zhou, Y. Bai, Z.-B. Liu, Y. Li, D. Wu, W. Chen, Z.-R. Li, C.-C. Sun, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9652–9657.
- [471] S. Berski, A. J. Gordon, Z. Latajka, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4147–4156.
- [472] P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 1024–1038.
- [473] Q. K. Timerghazin, I. Rizvi, G. H. Peslherbe, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13201–13209.
- [474] C. Zhang, P. Patschinski, D. S. Stephenson, R. Panisch, J. H. Wender, M. C. Holt-hausen, H. Zipse, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16642–16650.
- [475] P. Pyykkö, A. Görling, N. Rösch, *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 195–205.
- [476] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118–126.
- [477] Y. Nomura, Y. Takeuchi, N. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 639–642.
- [478] H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 35–37.
- [479] J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 282–296.
- [480] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381–9386.
- [481] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6794–6799.
- [482] K. Falahati, Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2014**.
- [483] D. Goffitzer, Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2017**.
- [484] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2014**, *372*, 20120476.
- [485] T. Heine, A. Goursot, G. Seifert, J. Weber, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 620–626.
- [486] C. Corminboeuf, T. Heine, J. Weber, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 1–7.
- [487] R. Löwer, M. Vongehr, H. C. Marsmann, *Chem.-Ztg.* **1975**, *99*, 33.
- [488] R. E. Plata, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3811–3826.
- [489] J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, Thermo-dynamic Research Center, College Station, **1994**.
- [490] F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1934**, *13*, 21–35.
- [491] J. W. Knowlton, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1939**, *22*, 415–424.
- [492] F. D. Rossini, *Chem. Rev.* **1940**, *27*, 1–16.
- [493] F. D. Rossini, K. S. Pitzer, W. J. Taylor, J. P. Ebert, J. E. Kilpatrick, M. G. W. Charles W. Beckett, H. G. Werner, *Selected values of properties of hydrocarbons*, United States Government Printing Office, Washington, D.C., **1947**.
- [494] S. W. Benson, J. H. Buss, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 546–572.
- [495] T. L. Allen, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 951–952.
- [496] T. L. Allen, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1039–1049.
- [497] M. Cignitti, T. L. Allen, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4472–4478.

- [498] S. Gronert, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1209–1219.
- [499] S. Gronert, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9560–9560.
- [500] M. D. Wodrich, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2135–2138.
- [501] V. Deitz, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 436.
- [502] J. R. Platt, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 328–336.
- [503] K. S. Pitzer, E. Catalano, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4844–4846.
- [504] J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1964**, *7*, 269–286.
- [505] E. J. Jacob, H. B. Thompson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3736–3753.
- [506] S. Gronert, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5372–5382.
- [507] P. v. R. Schleyer, W. C. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3737–3740.
- [508] L. S. Bartell, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10460–10462.
- [509] I. Fishtik, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3731–3736.
- [510] J. D. van der Waals, Diss., Leiden University, **1873**.
- [511] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* **1930**, *60*, 491–527.
- [512] F. London, *Z. Phys.* **1930**, *63*, 245–279.
- [513] K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8765–8775.
- [514] C. E. Check, T. M. Gilbert, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9828–9834.
- [515] E. I. Izgorodina, M. L. Coote, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7558–7566.
- [516] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4460–4464.
- [517] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3631–3634.
- [518] P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297.
- [519] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Science* **2008**, *321*, 792–794.
- [520] S. N. Pieniazek, F. R. Clemente, K. N. Houk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7746–7749.
- [521] A. Karton, D. Gruzman, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8434–8447.
- [522] S. Grimme, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4670–4673.
- [523] W. C. McKee, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13008–13014.
- [524] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291–309.
- [525] P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, *477*, 308–311.
- [526] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12446–12471.
- [527] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 339–352.
- [528] R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2615–2621.

-
- [529] M. J. S. Dewar, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1625–1634.
- [530] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 669–682.
- [531] J. Ma, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1193–1198.
- [532] C. R. Kemnitz, J. L. Mackey, M. J. Loewen, J. L. Hargrove, J. L. Lewis, W. E. Hawkins, A. F. Nielsen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6942–6949.
- [533] C. R. Kemnitz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11093–11095.
- [534] J. K. Badenhop, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5406–5421.
- [535] S. Gronert, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11090–11092.
- [536] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 614–625.
- [537] D. H. Ess, S. Liu, F. De Proft, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12952–12957.
- [538] J. F. Gonthier, M. D. Wodrich, S. N. Steinmann, C. Corminboeuf, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3070–3073.
- [539] J. D. Dunitz, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1703–1707.
- [540] L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3497–3498.
- [541] L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 827–831.
- [542] S. Liu, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 244103.
- [543] C. F. v. Weizsäcker, *Z. Phys.* **1935**, *96*, 431–458.
- [544] K. E. Laidig, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7709–7713.
- [545] K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 544–550.
- [546] A. Hidalgo, T. Giroday, N. Mora-Diez, *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*, DOI: 10.1007/s00214-015-1725-4.
- [547] L. N. Ignatieva, A. Y. Beloliptsev, S. G. Kozlova, V. M. Buznik, *J. Struct. Chem.* **2004**, *45*, 599–609.
- [548] L. Ignatieva, V. Bouznic, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *144*, 17–23.
- [549] D. P. Carlson, W. Schmiegel, „Fluoropolymers, Organic“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A11*, (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, B. Elvers, J. F. Rounsville, G. Schulz), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1988**, S. 393–429.
- [550] M. Iwasaki, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1963**, *1*, 1099–1104.
- [551] E. K. Watkins, W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4118–4125.
- [552] S. S. Jang, M. Blanco, W. A. Goddard, G. Caldwell, R. B. Ross, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5331–5341.
- [553] R. A. Cormanich, D. O'Hagan, M. Bühl, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7975–7978.
- [554] A. Kaczmarczyk, G. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 751–752.
- [555] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 221–228.

- [556] C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 14–22.
- [557] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 034106.
- [558] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Wallingford (CT), USA: Gaussian, Inc., **2009**.
- [559] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, NBO, Version 6.0, Madison (WI), USA: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, **2013**.
- [560] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 1429–1437.
- [561] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 3175–3183.
- [562] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 11, 1525–1539.
- [563] E. J. Baerends, T. Ziegler, A. J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerritger, L. Cavallo, D. P. Chong, D. V. Chulhai, L. Deng, R. M. Dickson, J. M. Dieterich, D. E. Ellis, M. van Faassen, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C. A. Peebles, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, R. Rüger, P. R. T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenecker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, ADF 2016.108, <http://www.scm.com>, Amsterdam, Niederlande: SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, **2016**.
- [564] R. Becerra, R. Walsh, „Thermochemistry“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 2, (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1998**, Kap. 4, S. 153–180.

-
- [565] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**, S. 85–88.
- [566] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102.
- [567] T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A513.
- [568] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289–320.
- [569] J.-W. Song, M. A. Watson, A. Nakata, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184113.
- [570] J.-W. Song, T. Tsuneda, T. Sato, K. Hirao, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1440–1443.
- [571] J.-W. Song, T. Tsuneda, T. Sato, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *130*, 851–857.
- [572] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
- [573] C. W. Bauschlicher, A. Ricca, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4581–4585.
- [574] D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1–11.
- [575] B. Ruscic, J. V. Michael, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, K. Raghavachari, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10889–10899.
- [576] B. S. Evans, E. Whittle, *Int. J. Chem. Kinet.* **1981**, *13*, 59–67.
- [577] V. P. Kolesov, O. G. Talakin, S. M. Skuratov, *Vestn. Mosk. Univ. Khim.* **1967**, *22*, 38–42.
- [578] V. P. Kolesov, M. P. Kozina, *Russ. Chem. Rev.* **1986**, *55*, 912–928.
- [579] P. Ho, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5120–5127.
- [580] J. L. Lyman, T. Noda, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2001**, *30*, 165–186.
- [581] J. D. McDonald, C. H. Williams, J. C. Thompson, J. L. Margrave, „Appearance Potentials, Ionization Potentials and Heats of Formation for Perfluorosilanes and Perfluoroborosilanes“ in *Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry*, (Hrsg.: J. L. Margrave), **1968**, Kap. 18, S. 261–266.
- [582] A. S. Kana'an, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1037–1038.
- [583] L. Goodman, R. R. Sauers, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 269–275.
- [584] K. U. Ingold, G. A. DiLabio, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5923–5925.
- [585] S. Gronert, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7045–7048.
- [586] M. Mitoraj, H. Zhu, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9208–9211.
- [587] S. Gronert, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2211–2214.
- [588] A. M. de P. Nicholas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1850–1859.
- [589] A. A. Zavitsas, D. W. Rogers, N. Matsunaga, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5697–5700.
- [590] M. L. Poutsma, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8921–8928.
- [591] M. D. Wodrich, W. C. McKee, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2439–2447.
- [592] E. Wiberg, A. Neumaier, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 514–515.

- [593] A. Krapp, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9196–9216.
- [594] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215–263.
- [595] J. Dubac, C. Guérin, P. Meunier, „Group 14 Metalloles, Ionic Species and Coordination Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 2, (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1998**, Kap. 34, S. 1961–2036.
- [596] J. Hermanns, B. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2209–2230.
- [597] J. Hermanns, B. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 81–102.
- [598] J. Y. Corey, „Chapter 1 - Siloles: Part 1: Synthesis, Characterization, and Applications“ in *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 59, (Hrsg.: A. F. Hill, M. J. Fink), Academic Press, New York, **2011**, Kap. 1, S. 1–180.
- [599] J. Y. Corey, „Chapter 2 - Siloles: Part 2: Silaindenes (Benzosiloles) and Silafluorenes (Dibenzosiloles): Synthesis, Characterization, and Applications“ in *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 59, (Hrsg.: A. F. Hill, M. J. Fink), Academic Press, New York, **2011**, Kap. 2, S. 181–328.
- [600] T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, C17–C20.
- [601] J. P. Bêteille, M. P. Clarke, I. M. T. Davidson, J. Dubac, *Organometallics* **1989**, *8*, 1292–1299.
- [602] V. N. Khabashesku, V. Balaji, S. E. Boganov, O. M. Nefedov, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 320–329.
- [603] T. C. Dinadayalane, K. Geetha, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5479–5487.
- [604] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 479–487.
- [605] T. J. Barton, W. D. Wulff, E. V. Arnold, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2733–2735.
- [606] K. Tamao, U. Manabu, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974–11975.
- [607] S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3693–3702.
- [608] S. Yamaguchi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327–2334.
- [609] K. Tamao, S. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 5–11.
- [610] X. Zhan, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 1948–1955.
- [611] E. Janzen, J. Pickett, W. Atwell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, P6–P8.
- [612] D. H. O'Brien, D. L. Breeden, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3237–3239.
- [613] S. Yamaguchi, K. Tamao, „Polysiloles and Related Silole-Containing Polymers“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3, (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2001**, Kap. 11, S. 641–694.
- [614] J. Chen, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1714–1742.

-
- [615] H. Y. Chen, W. Y. Lam, J. D. Luo, Y. L. Ho, B. Z. Tang, D. B. Zhu, M. Wong, H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 574–576.
- [616] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556–4573.
- [617] G. T. Burns, T. Barton, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C25–C27.
- [618] A. Laporterie, P. Mazerolles, J. Dubac, H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, C25–C28.
- [619] A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles, H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 321–329.
- [620] D. Lei, Y. S. Chen, B. H. Boo, J. Frueh, D. L. Svoboda, P. P. Gaspar, *Organometallics* **1992**, *11*, 559–563.
- [621] A. Laporterie, H. Iloughmane, J. Dubac, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3521–3522.
- [622] J. Dubac, A. Laporterie, H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 295–311.
- [623] J. P. Bêteille, G. Manuel, A. Laporterie, H. Iloughmane, J. Dubac, *Organometallics* **1986**, *5*, 1742–1743.
- [624] A. C. Stevens, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3658–3661.
- [625] H. Sakurai, H. Sakaba, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6156–6158.
- [626] S. Kirin, D. Vikić-Topić, E. Mestrovic, B. Kaitner, M. Eckert-Maksić, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 85–91.
- [627] R. E. Maruca, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1626–1631.
- [628] Y. Fujise, Y. Chonan, H. Sakurai, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 1585–1588.
- [629] C.-H. Chen, M.-D. Su, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6932–6941.
- [630] E. H. Braye, W. Hübel, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250–1251.
- [631] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406–4413.
- [632] K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11715–11722.
- [633] B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 397–399.
- [634] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- [635] T. J. Barton, N. Tillman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6711–6716.
- [636] S.-H. Kang, J. S. Han, B. R. Yoo, M. E. Lee, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, *22*, 529–534.
- [637] S. H. Hong, S. I. Hyun, I. N. Jung, W.-S. Han, M.-H. Kim, H. Yun, S.-W. Nam, S. O. Kang, *Organometallics* **2010**, *29*, 687–691.
- [638] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [639] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.

- [640] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660.
- [641] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
- [642] F. Weigend, M. Kattannek, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 164106.
- [643] S. Kossmann, F. Neese, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 481, 240–243.
- [644] F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 167–175.
- [645] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [646] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [647] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284–298.
- [648] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, „Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations“ in *Methods of Electronic Structure Theory*, (Hrsg.: H. F. Schaefer III.), Modern Theoretical Chemistry, Plenum, New York, **1977**, Kap. 1, S. 1–28.
- [649] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 95–99.
- [650] K. Falahati, Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2012**.
- [651] H. Ottosson, A. M. Eklöf, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1287–1314.
- [652] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395–397.
- [653] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781–853.
- [654] J. Dubac, H. Iloughmane, A. Laporterie, C. Roques, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1315–1318.
- [655] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 223–234.
- [656] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 543–552.
- [657] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 553–566.
- [658] A. Devaquet, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 233–247.
- [659] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions – Reference Edition*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2010**, S. 299.
- [660] P. J. Wilson, J. H. Wells, *Chem. Rev.* **1944**, 34, 1–50.
- [661] P. Caramella, P. Quadrelli, L. Toma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1130–1131.
- [662] M. Linder, T. Brinck, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6563–6573.
- [663] A. Karton, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2015**, 36, 622–632.
- [664] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, 14, 1553–1555.
- [665] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, B. Goldfuss, P. K. Freeman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 337–340.
- [666] M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anwari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4972–4976.
- [667] J. R. Damewood, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5028–5029.

-
- [668] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 83–95.
- [669] T. J. Barton, S. K. Hoekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1584–1591.
- [670] K. M. Baines, A. G. Brook, *Organometallics* **1987**, *6*, 692–696.
- [671] D. Bravo-Zhivotovskii, V. Braude, A. Stanger, M. Kapon, Y. Apeloig, *Organometallics* **1992**, *11*, 2326–2328.
- [672] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard IV., A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Mátyu, A. G. Császár, *Nature* **2008**, *453*, 906–909.
- [673] D. Ley, D. Gerbig, P. R. Schreiner, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 1139–1141.
- [674] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C.-H. Wu, W. D. Allen, *Science* **2011**, *332*, 1300–1303.
- [675] S. Sakai, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12891–12899.
- [676] J. N. Harvey, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 1–14.
- [677] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383.
- [678] E. T. Seidl, R. S. Grev, H. F. Schaefer III., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3643–3650.
- [679] A. Venturini, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, I. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1912–1913.
- [680] D. Bravo-Zhivotovskii, S. Melamed, M. Kapon, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, *21*, 2049–2054.
- [681] J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 331–343.
- [682] J. N. Harvey, S. Grimme, M. Woeller, S. D. Peyerimhoff, D. Danovich, S. Shaik, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 358–362.
- [683] J. N. Harvey, M. Aschi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5555–5563.
- [684] J. E. Leffler, *Science* **1953**, *117*, 340–341.
- [685] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334–338.
- [686] F. A. L. Anet, D. I. Freedberg, J. W. Storer, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10969–10971.
- [687] N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2571–2579.
- [688] J. Baker, M. Muir, J. Andzelm, A. Scheiner, „Hybrid Hartree-Fock Density-Functional Theory Functionals: The Adiabatic Connection Method“ in *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, (Hrsg.: B. B. Laird, B. Ross, Richard, T. Ziegler), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, D.C., **1996**, Kap. 24, S. 342–367.
- [689] F. Weinhold, C. R. Landis, *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, **2012**, S. 145–147.

B Anhang

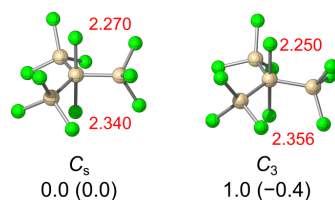


Abbildung 70: Konformere von $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9a**) mit axialen Chlorsubstituenten mit Angabe ihrer Punktgruppe. Relative Energien ΔE (ΔG in Klammern) berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) in kcal mol^{-1} .

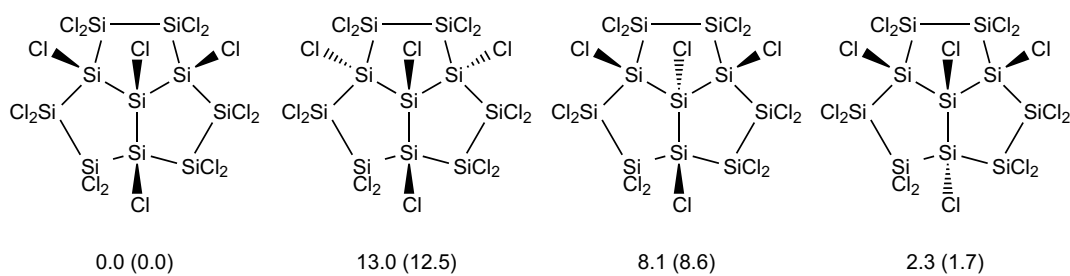


Abbildung 71: Konformere von $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{16}$. Relative Energien ΔE (ΔG in Klammern) berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) in kcal mol^{-1} .

Tabelle 35: Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)/(2)}$ von Perchlorsilanen mit einem (bzw. einem zweiten) Chloridion mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie der zugehörige Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} . Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

		$\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1),\text{CPC}}$	E^{BSSE}
SiCl ₃ ⁺		-206.5	-204.6	-1.9
Cl ⁻ ...Si-Cl	SiCl ₄	-22.7	-20.7	-2.1
	Si ₂ Cl ₆	-32.0	-29.6	-2.3
	<i>iso</i> -Si ₄ Cl ₁₀	-47.2	-44.5	-2.7
	Si ₁₀ Cl ₁₆	-83.8	-80.2	-3.7
Cl ⁻ ...Si-Si	Si ₂ Cl ₆	-34.0	-31.9	-2.1
	Si ₃ Cl ₈	-38.8	-36.4	-2.4
	<i>iso</i> -Si ₄ Cl ₁₀	-40.8	-38.2	-2.6
	<i>neo</i> -Si ₅ Cl ₁₂	-38.4	-35.6	-2.8
	Si ₁₁ Cl ₁₈	-78.0	-74.5	-3.5
		$\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2),\text{CPC}}$	E^{BSSE}
SiCl ₅ ⁻		56.8	59.0	-2.2
Si ₂ Cl ₇ ⁻		45.6	48.0	-2.4

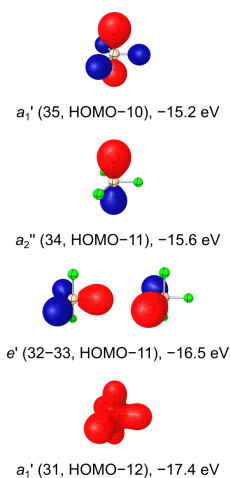


Abbildung 72: Orbitalrepräsentationen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) von SiCl₅⁻ (**6**) für die Si-Cl-Bindungen unter Angabe ihrer Orbitalnummer/Lage, Symmetrie und Energie. Orbitalenergien sind in eV angegeben (0.03 $a_0^{-3/2}$ Isoflächen).

Tabelle 36: EDA-Ergebnisse der heterolytischen und homolytischen Spaltungen der Si–Cl-Bindungen in Si_2Cl_7^- (**18b**), Si_3Cl_9^- (**16b**), *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{11}^-$ (**9b**), *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{13}^-$ (**19**) und $\text{Si}_{11}\text{Cl}_{19}^-$ (**20**, nur homolytische). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	$[\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}^-]$	$[\text{Si}_3\text{Cl}_8 + \text{Cl}^-]$	$[\textit{iso}\text{-Si}_4\text{Cl}_{10} + \text{Cl}^-]$
ΔE_{Int}	-84.7	-74.7	-67.2
ΔE_{Disp}	-1.9	-3.2	-4.5
ΔE_{Pauli}	159.9	165.9	159.5
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-127.2 (52.4%)	-125.9 (53.1%)	-119.8 (53.9%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-115.5 (47.6%)	-111.4 (46.9%)	-102.4 (46.1%)
	$[\text{Si}_2\text{Cl}_6^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet]$	$[\text{Si}_3\text{Cl}_8^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet]$	$[\textit{iso}\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet]$
ΔE_{Int}	-98.6	-97.9	-96.3
ΔE_{Disp}	-1.9	-3.2	-4.5
ΔE_{Pauli}	144.1	141.6	130.7
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-83.0 (34.5%)	-81.3 (34.4%)	-74.2 (33.3%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-157.8 (65.5%)	-155.1 (65.6%)	-148.3 (66.7%)
	$[\textit{neo}\text{-Si}_5\text{Cl}_{12} + \text{Cl}^-]$	$[\text{Si}_{11}\text{Cl}_{18} + \text{Cl}^-]$	
ΔE_{Int}	-61.6	-92.7	
ΔE_{Disp}	-5.7	-9.3	
ΔE_{Pauli}	145.9	124.0	
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-111.0 (55.0%)	-123.4 (59.5%)	
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-90.8 (45.0%)	-84.0 (40.5%)	
	$[\textit{neo}\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}^{\bullet-} + \text{Cl}^\bullet]$		
ΔE_{Int}	-97.5		
ΔE_{Disp}	-5.7		
ΔE_{Pauli}	120.9		
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-70.9 (33.3%)		
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-141.8 (66.7%)		

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

Tabelle 37: Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$ (in $e a_0^{-3}$), Laplace-Funktionswerte der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ($e a_0^{-5}$) und Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ ($E_h a_0^{-3}$) am jeweiligen bindungskritischen Punkt (BCP, \mathbf{r}_c) (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)).

Verbindung	BCP	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)$
SiCl ₄ (2)	Si-Cl	0.102	0.206	-0.059
SiCl ₅ ⁻ (6)	Cl ⁻ -Si	0.076	0.006	-0.046
	Si-Cl _{eq}	0.088	0.098	-0.052
Si ₂ Cl ₇ ⁻ (18a)	Cl ⁻ -Si	0.070	-0.005	-0.040
	Si-Cl _{trans}	0.075	0.021	-0.044
<i>iso</i> -Si ₄ Cl ₁₁ ⁻ (9a)	Cl ⁻ -Si	0.063	0.006	-0.032
	Si-Cl _{trans}	0.070	0.030	-0.038
Si ₁₀ Cl ₁₇ ⁻ (17)	Cl ⁻ -Si	0.027	0.049	-0.002
	Si-Cl _{trans}	0.089	0.156	-0.048

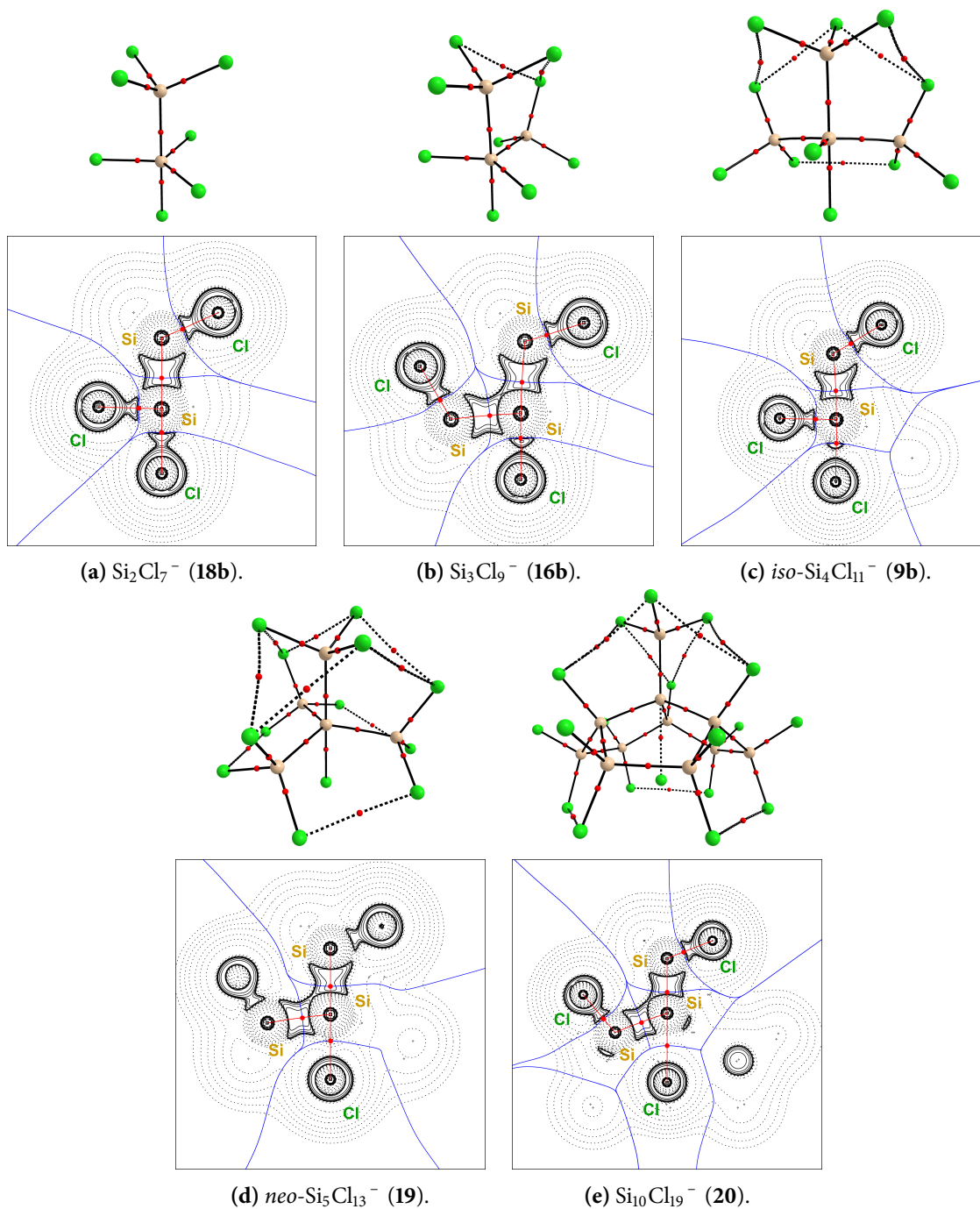


Abbildung 73: Molekulare Graphen (jeweils oben) und Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ (jeweils unten) mit den Bindungspfaden (rot) und den eingezeichneten Schnitten durch die Nullflussoberflächen (blau) in pentakoordinierten Perchlorsilankomplexen. Durchgezogene schwarze Linien in den Konturliniendiagrammen geben Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$ an, gestrichelte schwarze Linien Bereiche mit $\nabla^2\rho > 0$. Die gewählte Ebene zeigt zwei axiale und einen äquatorialen Substituenten am pentakoordinierten Silicium. Bei den molekularen Graphen entsprechen schwarze Linien Bindungspfade (gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 e a_0^{-3}$) und rote Kugeln sind bindungskritische Punkte. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

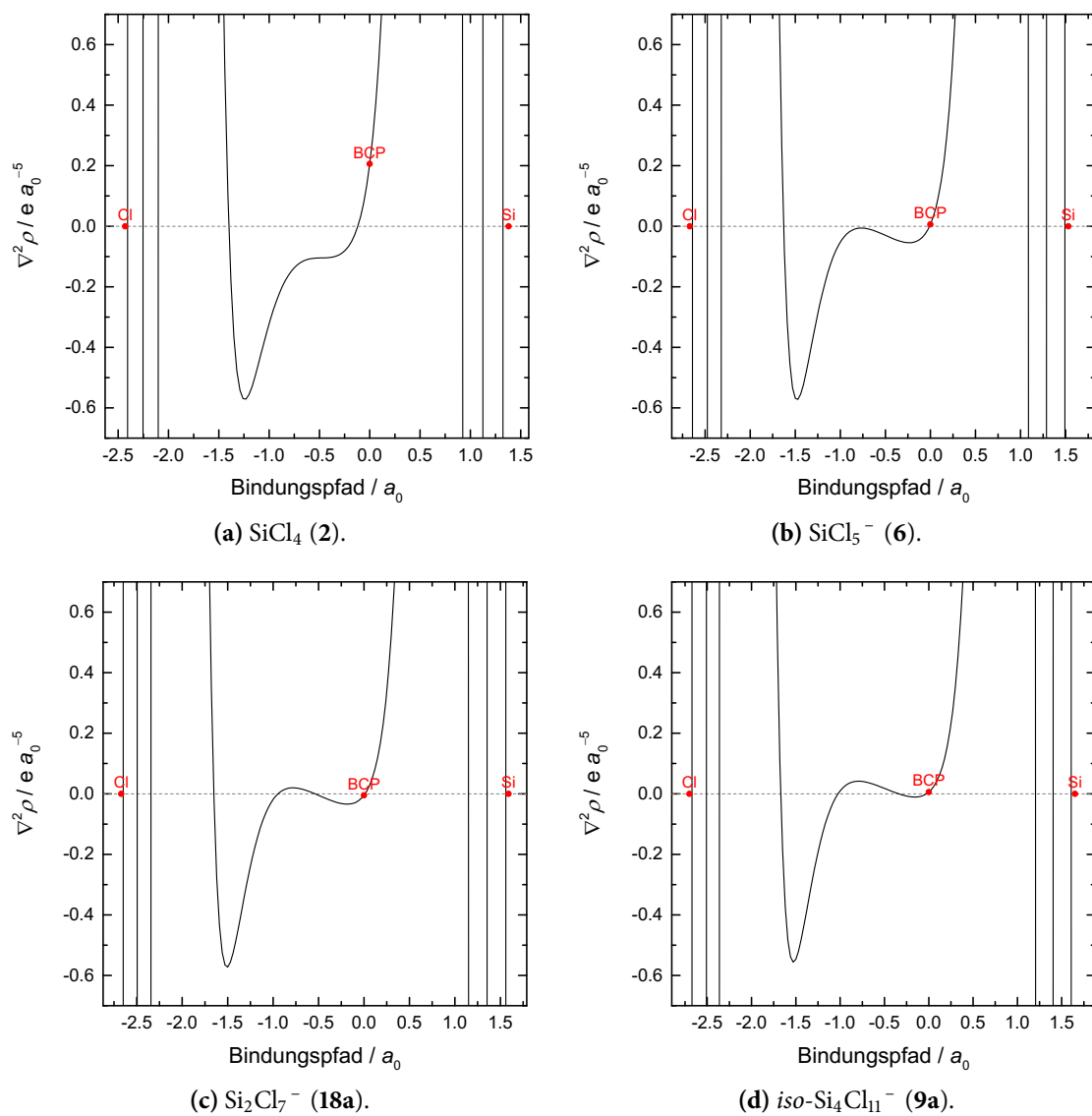


Abbildung 74: Auftragung der Laplace-Funktionswerte $\nabla^2\rho$ entlang des Si-Cl- bzw. Cl⁻-Si-Bindungspfad.

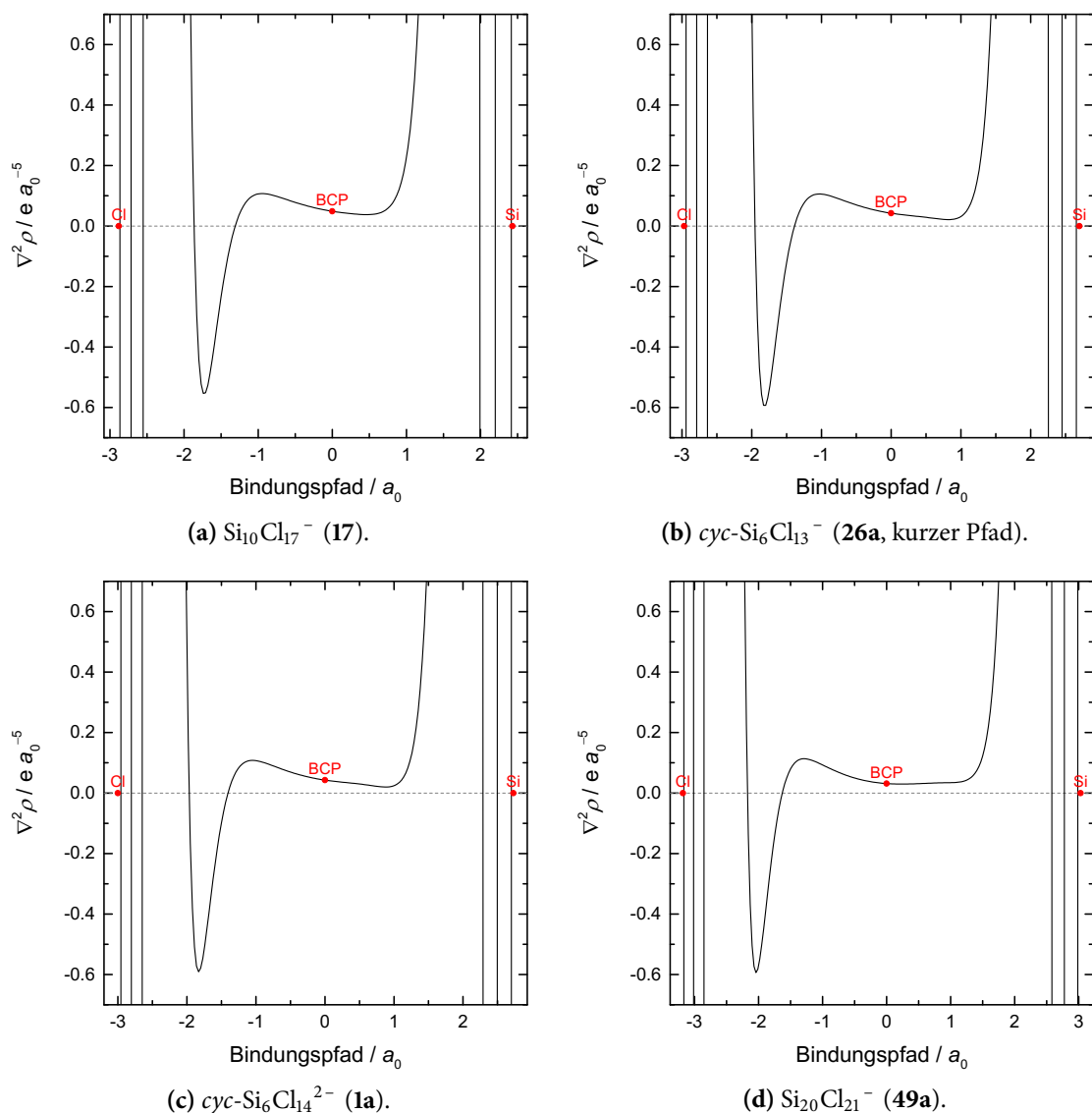


Abbildung 75: Auftragung der Laplace-Funktionswerte $\nabla^2\rho$ entlang des Si-Cl- bzw. Cl-Si-Bindungspfad.

Tabelle 38: Vergleich von isodesmischen ($\Delta E_{\text{isod}} = \Delta E_{\text{Cyc}}$) und homodesmotischen (ΔE_{homod}) Spannungsenergien in $[\text{SiCl}_2]_m$ -Ringen (jeweils gesamt sowie pro Siliciumatom). Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

m	ΔE_{isod}	$\frac{\Delta E_{\text{isod}}}{m}$	ΔE_{homod}	$\frac{\Delta E_{\text{homod}}}{m}$
3	46.4	15.5	44.3	14.8
4	23.4	5.9	20.6	5.2
5	12.8	2.6	9.3	1.9
6	7.6	1.3	3.4	0.6
7	8.6	1.1	3.7	0.5

Tabelle 39: Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie der zugehörige Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} bei Adduktbildung von $[\text{SiCl}_2]_m$ -Ringen mit einem Chloridion zu Halbsandwichkomplexen. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

m	Isom.	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1),\text{CPC}}$	E^{BSSE}
3		-43.7	-41.5	-2.2
4		-52.8	-50.2	-2.7
5		-59.8	-56.7	-3.0
6	a	-58.9	-55.8	-3.1
6	b	-57.9	-54.8	-3.1
7		-64.8	-61.5	-3.3

Tabelle 40: Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$ mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie der zugehörige Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} der Halbsandwichkomplexe $[\text{SiCl}_2]_m \cdot \text{Cl}^-$ bei Adduktbildung mit einem zweiten Chloridion zu den inversen Sandwichkomplexen und anderen Dichloridkomplexen. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

m	Isom.	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2),\text{CPC}}$	E^{BSSE}
3 ^[a]	b	29.2	31.5	-2.3
4 ^[a]	b	44.7	47.2	-2.5
5		19.3	22.4	-3.1
6	a	-0.1	3.1	-3.2
6	b	25.9	33.7	-7.7
6	c	37.1	39.4	-2.3
7		4.0	7.4	-3.4

[a] In Gasphase kein formeller inverser Sandwichkomplex.

Tabelle 41: $\text{Si}_{6+n}\text{Cl}_{12+2n}$ -Ringbildungsenergie ΔE_{Cyc} und freie $\text{Si}_{6+n}\text{Cl}_{12+2n}$ -Ringbildungsenthalpie ΔG_{Cyc} aus Si_2Cl_6 ([6]Silacyclohexan mit n Trichlorsilylgruppen), Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ beziehungsweise freie Adduktbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$ bei Adduktbildung mit einem Chloridion zum Halbsandwichkomplex (mit Angabe der Punktgruppe vorher und nachher) sowie die totale Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{Total}}^{(1)} = \Delta E_{\text{Ring}} + \Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ beziehungsweise freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{Total}}^{(1)}$ beider Schritte. Die relative Stellung des Chloridions zur Ringseite mit den meisten Silylgruppen ist mittels *syn-anti*-Notation angegeben. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben. Es werden hier auf Perchlorsilane erweiterte Skelettformeln verwendet.









































n	Isomer	PG	ΔE_{Cyc}	ΔG_{Cyc}	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta G_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta G_{\text{Total}}^{(1)}$
0		$D_{3d} \xrightarrow{\text{Add.}} C_s$	7.6	3.5	-58.9	-49.8	-46.3
1	 <i>syn</i>	$C_s \rightarrow C_1$	4.4	0.0	-62.7	-52.3	-52.3
1	 <i>anti</i>	$C_s \rightarrow C_1$	4.4	0.0	-59.1	-48.5	-48.5
2		$C_1 \rightarrow C_1$	-4.0	-5.4	-57.9	-49.0	-54.4
2		$C_1 \rightarrow C_1$	1.8	-1.1	-63.3	-52.8	-54.0
2	 <i>syn</i>	$C_{2h} \rightarrow C_s$	1.1	-2.2	-62.8	-52.2	-54.4
2	 <i>anti</i>	$C_1 \rightarrow C_s$	1.3	-2.2	-66.4	-55.9	-58.0
2	 <i>syn</i>	$C_1 \rightarrow C_s$	1.3	-2.2	-58.1	-47.9	-50.1
2	 <i>anti</i>	$C_1 \rightarrow C_{2v}$	1.8	-1.1	-64.7	-54.4	-55.5
2	 <i>syn</i>	$C_1 \rightarrow C_2$	1.8	-1.1	-58.0	-48.3	-49.4
2		$C_2 \rightarrow C_1$	0.8	-0.9	-62.7	-53.5	-54.4
2	 <i>syn</i>	$C_1 \rightarrow C_1$	1.8	0.2	-68.2	-57.9	-57.7
2	 <i>anti</i>	$C_1 \rightarrow C_1$	1.8	0.2	-57.3	-47.5	-47.3
3	 <i>syn</i>	$C_1 \rightarrow C_1$	-2.1	-3.5	-65.3	-56.4	-59.9
3	 <i>anti</i>	$C_1 \rightarrow C_3$	-2.1	-3.5	-61.6	-52.6	-56.2
3	 <i>syn</i>	$C_{3v} \rightarrow C_1$	-1.6	-4.0	-70.6	-58.5	-62.5
3	 <i>anti</i>	$C_{3v} \rightarrow C_s$	-1.6	-4.0	-59.0	-48.0	-51.9
3	 <i>syn</i>	$C_1 \rightarrow C_1$	-7.9	-7.6	-63.5	-53.8	-61.4
3	 <i>anti</i>	$C_1 \rightarrow C_1$	-7.9	-7.6	-59.4	-49.8	-57.4
6	 <i>syn</i>	$C_{2h} \rightarrow C_s$	-16.6	-8.6	-63.2	-56.7	-65.3
6	 <i>anti</i>	$C_3 \rightarrow C_3$	-5.5	3.1	-74.9	-66.3	-63.2
6	 <i>syn</i>	$C_3 \rightarrow C_1$	-5.5	3.1	-41.4	-32.5	-29.3
6		$C_3 \rightarrow C_{3v}$	-24.3	-16.5	-60.6	-51.9	-68.4
12		$C_3 \rightarrow C_3$	9.4	41.2	-54.5	-49.0	-7.8

Tabelle 42: Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$ beziehungsweise freie Adduktbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Add}}^{(2)}$ der Halbsandwichkomplexe $\text{Si}_{6+n}\text{Cl}_{12+2n} \cdot \text{Cl}^-$ ([6]Silacyclohexan mit n Trichlorsilylgruppen) bei Adduktbildung mit einem zweiten Chloridion zu den inversen Sandwichkomplexen (mit Angabe der Punktgruppe nachher), die gesamte Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1+2)}$ beziehungsweise gesamte freie Adduktbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Add}}^{(1+2)}$ von den neutralen Ringen zu den inversen Sandwichkomplexen sowie die totale freie Reaktionsenthalpie aller Schritte $\Delta G_{\text{Total}}^{(1+2)} = \Delta G_{\text{Ring}} + \Delta G_{\text{Add}}^{(1+2)}$. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben. Es werden hier auf Perchlorsilane erweiterte Skelettformeln verwendet.

n	Isomer	PG	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta G_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1+2)}$	$\Delta G_{\text{Add}}^{(1+2)}$	$\Delta G_{\text{Total}}^{(1+2)}$
0		D_{6h}	-0.1	8.8	-59.0	-41.0	-37.5
1		C_s	-0.9	6.9	-63.5	-45.3	-45.3
2		C_{2v}	-3.9	4.9	-61.8	-44.0	-49.5
2		C_2	-5.7	2.2	-69.0	-50.7	-51.8
2		C_{2h}	-5.7	2.9	-68.5	-49.3	-51.5
2		C_s	-1.3	6.7	-67.7	-49.1	-51.3
2		C_{2v}	-3.3	4.7	-67.9	-49.7	-50.8
2		C_2	-4.7	3.1	-67.3	-50.3	-51.2
2		C_1	2.6	9.7	-65.6	-48.2	-48.0
3		C_s	-7.2	1.8	-72.5	-54.5	-58.1
3		C_s	-1.1	5.6	-71.8	-53.0	-59.7
3		C_s	-1.8	5.7	-65.3	-48.2	-55.8
6		C_{2h}	-14.0	-7.7	-77.2	-64.4	-73.0
6		C_2	26.2	36.0	-48.7	-30.3	-27.2
6		D_{3h}	-6.9	0.4	-67.5	-51.5	-68.0
12 ^[a]		C_2	9.6	19.0	-44.9	-30.0	11.2

[a] In Gasphase kein formeller inverser Sandwichkomplex.

Tabelle 43: Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$ mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie der zugehörige Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} bei Adduktbildung von $\text{Si}_{6+n}\text{Cl}_{12+2n}$ -Ringen mit einem Chloridion zum Halbsandwichkomplex. Die relative Stellung des Chloridions zur Ringseite mit den meisten Silylgruppen ist mittels *syn-anti*-Notation angegeben. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben. Es werden hier auf Perchlorsilane erweiterte Skelettformeln verwendet.









































n	Isomer	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1),\text{CPC}}$	E^{BSSE}
0		-58.9	-55.8	-3.1
1	 <i>syn</i>	-62.7	-59.5	-3.2
1	 <i>anti</i>	-59.1	-56.0	-3.1
2		-57.9	-54.8	-3.1
2	 <i>syn</i>	-63.3	-60.2	-3.2
2	 <i>anti</i>	-62.8	-59.6	-3.2
2	 <i>syn</i>	-66.4	-63.0	-3.4
2	 <i>anti</i>	-58.1	-55.0	-3.0
2	 <i>syn</i>	-64.7	-61.4	-3.3
2	 <i>anti</i>	-58.0	-55.0	-3.0
2		-62.7	-59.5	-3.2
2	 <i>syn</i>	-68.2	-64.8	-3.4
2	 <i>anti</i>	-57.3	-54.3	-3.1
3	 <i>syn</i>	-65.3	-62.0	-3.3
3	 <i>anti</i>	-61.6	-58.5	-3.2
3	 <i>syn</i>	-70.6	-67.0	-3.6
3	 <i>anti</i>	-59.0	-56.0	-3.0
3	 <i>syn</i>	-63.5	-60.1	-3.4
3	 <i>anti</i>	-59.4	-56.1	-3.2
6		-63.2	-59.9	-3.3
6	 <i>syn</i>	-74.9	-71.2	-3.7
6	 <i>anti</i>	-41.4	-38.1	-3.3
6		-60.6	-57.3	-3.3
12		-54.5	-50.3	-4.2

Tabelle 44: Adduktbildungsenergie $\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$ mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie der zugehörige Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} der Halbsandwichkomplexe $\text{Si}_{6+n}\text{Cl}_{12+2n} \cdot \text{Cl}^-$ ([6]Silacyclohexan mit n Trichlorsilylgruppen) bei Adduktbildung mit einem zweiten Chloridion zu den inversen Sandwichkomplexen. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben. Es werden hier auf Perchlorsilane erweiterte Skelettformeln verwendet.

n	Isomer	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2),\text{CPC}}$	E^{BSSE}
0		-0.1	3.1	-3.2
1		-0.9	1.4	-2.3
2		-3.9	-0.7	-3.2
2		-5.7	-2.5	-3.2
2		-5.7	-2.5	-3.2
2		-1.3	1.9	-3.2
2		-3.3	-0.2	-3.0
2		-4.7	-1.7	-3.0
2		2.6	5.8	-3.2
3		-7.2	-4.1	-3.1
3		-1.1	2.2	-3.3
3		-1.8	1.3	-3.2
6		-14.0	-10.8	-3.2
6		26.2	29.5	-3.3
6		-6.9	-3.5	-3.0
12 ^[a]		9.6	12.9	-3.3

[a] In Gasphase kein formeller inverser Sandwichkomplex.

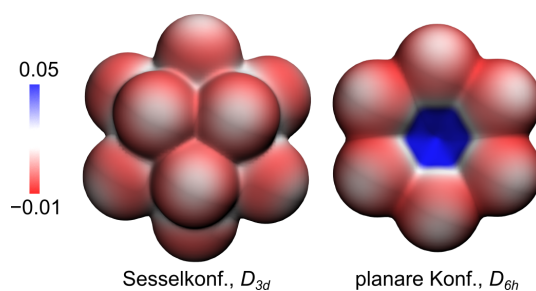


Abbildung 76: Das molekulare elektrostatische Potential (in E_h) von *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ (in zwei Konformationen) auf einer $0.001 e a_0^{-3}$ Isodichtefläche. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Tabelle 45: Partiaalladungen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau, in e) in $cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{12}$ ohne und mit einem beziehungsweise zwei apikalen Chloridionen (Cl_{ap}^-) durch Integration über atomare Bassins erhaltene Partiaalladungen $q(\text{QTAIM})$.

Cluster	Atom	$q(\text{QTAIM})$
$cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{12}$	Si	1.313
	Cl_{ax}	-0.659
	Cl_{eq}	-0.654
$cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{13}^-$ [a]	Si	1.295
	Cl_{anti}	-0.687
	Cl_{syn}	-0.675
	Cl_{ap}^-	-0.595
$cyc\text{-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$	Si	1.277
	Cl	-0.706
	Cl_{ap}^-	-0.599

[a] **26a**, C_{3v} -symmetrisch, Werte gemittelt, da Si-Ring fast planar.

Tabelle 46: Partiaalladungen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau, in e) in $cyc\text{-Si}_5\text{Cl}_{10}$ ohne und mit einem beziehungsweise zwei apikalen Chloridionen (Cl_{ap}^-) durch Integration über atomare Bassins erhaltene Partiaalladungen $q(\text{QTAIM})$.

Cluster	Atom	$q(\text{NPA})$	$q(\text{QTAIM})$
$cyc\text{-Si}_5\text{Cl}_{10}$ [a]	Si	0.588	1.315
	Cl	-0.294	-0.657
$cyc\text{-Si}_5\text{Cl}_{11}^-$	Si	0.580	1.291
	Cl_{anti}	-0.362	-0.692
	Cl_{syn}	-0.328	-0.682
	$\text{ClCl}_{\text{ap}}^-$	-0.451	-0.580
$cyc\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}^{2-}$	Si	0.569	1.261
	Cl	-0.395	-0.712
	$\text{ClCl}_{\text{ap}}^-$	-0.445	-0.591

[a] Werte gemittelt, da Si-Ring fast planar.

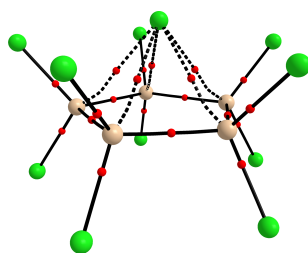


Abbildung 77: Molekularer Graph von $[\text{Si}_5\text{Cl}_{10} \cdot \text{Cl}]^-$ (**II**). Schwarze Linien sind Bindungspfade (gestrichelte bei bindungskritischen Punkten mit $\rho < 0.025 e a_0^{-3}$) und rote Kugeln sind bindungskritische Punkte. Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Tabelle 47: Adduktbildungsenergien $\Delta E_{\text{Add}}^{(1/2)}$ mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie die jeweiligen zugehörigen Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} bei Adduktbildung von *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ mit einem (bzw. einem zweiten) apikalen Liganden. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

Ligand	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(1),\text{CPC}}$	E^{BSSE}	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{Add}}^{(2),\text{CPC}}$	E^{BSSE}
NMe	-11.4	-8.7	-2.6	-16.8	-14.1	-2.7
NMe ₃	-2.3	-0.9	-1.5	-3.7	-1.7	-1.9

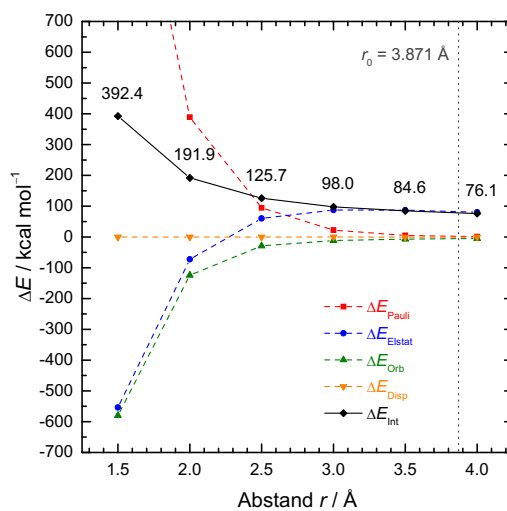


Abbildung 78: Graphische Auftragung der mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten EDA-Ergebnisse von $\text{Cl}_2^{2-} \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ in Abhängigkeit des Bindungsabstands (grau: r_0 in *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, **1a**).

Tabelle 48: EDA-Ergebnisse von $\text{cyc-Si}_5\text{Cl}_{12}^{2-}$ (**12**) und $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ (**1a**) nach Gleichung $\text{cyc-Si}_n\text{Cl}_{2n+2}^{2-} \rightarrow \text{cyc-Si}_n\text{Cl}_{2n+1}^- + \text{Cl}^-$. Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	$[\text{Si}_5\text{Cl}_{11}^- + \text{Cl}^-]$	$[\text{Si}_6\text{Cl}_{13}^- + \text{Cl}^-]$
ΔE_{Int}	9.9	-5.1
ΔE_{Disp}	-5.5	-6.9
ΔE_{Pauli}	142.3	116.4
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-44.0 (34.7%)	-39.3 (34.3%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-82.9 (65.3%)	-75.3 (65.7%)

Tabelle 49: EDA-Ergebnisse von $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2 \text{NCMe}$ (**35**) und $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2 \text{NMe}_3$ (**36**) nach der Gleichung $\text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12} \cdot 2 \text{L} \rightarrow \text{L} \cdot \text{cyc-Si}_6\text{Cl}_{12} + \text{L}$. Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	$[\text{MeCN} \cdot \text{Si}_6\text{Cl}_{12}] + \text{NCMe}$	$[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Si}_6\text{Cl}_{12}] + \text{NMe}_3$
ΔE_{Int}	-20.5	-11.6
ΔE_{Disp}	-11.9	-13.3
ΔE_{Pauli}	36.6	14.9
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[a]}$	-26.9 (59.7%)	-8.2 (62.4%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[a]}$	-18.2 (40.3%)	-5.0 (37.6%)

Tabelle 50: Geometrische Eigenschaften von Perchlorsilanclustern auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau: Punktgruppen (PG) sowie Bindungslängen d in Å (Z = Clusterzentrum).

Cluster	PG	$d(\text{Si}^{\text{I}}-\text{Si}^{\text{0/I}})^{[\text{a}]}$	$d(\text{Si}^{\text{0}}-\text{Si}^{\text{0}})$	$d(\text{Si}^{\text{I}}-\text{Cl})$	$d(\text{Si}^{\text{0}}-\text{Si}^{\text{III}})$	$d(Z-\text{Si}^{\text{I}})$	$d(Z-\text{Si}^{\text{0}})$
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$	I_{h}	2.381	–	2.079	–	3.336	–
$[\text{Cl}@_{\text{Si}_{20}}\text{Cl}_{20}]^{-}$	I_{h}	2.374	–	2.094	–	3.326	–
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{-}$	I_{h}	2.368	–	2.097	–	3.318	–
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$	I_{h}	2.357	–	2.118	–	3.303	–
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$	T_{h}	2.372	2.356	2.092	2.347	3.294	3.335
$[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{Cl}_{44}]^{-}$	T_{h}	2.371	2.360	2.103	2.343	3.292	3.336
<i>Exp.</i> ^[b]		2.354(2)– 2.360(2)	2.344(2)	2.061(2)– 2.063(2)	2.319(2)– 2.332(2)	3.266(1)– 3.274(1)	3.314(1)– 3.324(2)
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}^{-}$	T_{h}	2.362	2.347	2.108	2.349	3.277	3.325
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}^{2-}$	T_{h}	2.354	2.340	2.126	2.355	3.266	3.313

[a] Si^{I} in $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und Si^{0} in $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$. [b] Experimentelle Werte für $[\text{Cl}@_{\text{Si}_{32}}\text{Cl}_{44}]^{-}$ aus Referenz [40].

Tabelle 51: Vergleich von isodesmischen ($\Delta E_{\text{isod}} = \Delta E_{\text{Cluster}}$) und homodesmotischen (ΔE_{homod}) Spannungsenergien in $[\text{SiCl}]_m$ -Clustern (jeweils gesamt sowie pro Siliciumatom). Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

m	Isom.	ΔE_{isod}	$\frac{\Delta E_{\text{isod}}}{m}$	ΔE_{homod}	$\frac{\Delta E_{\text{homod}}}{m}$
4		107.7	26.9	115.0	28.8
6		108.6	18.1	119.6	19.9
8		101.1	12.6	115.8	14.5
10		89.7	9.0	108.0	10.8
12	a	84.4	7.0	106.4	8.9
12	b	109.8	9.2	131.8	11.0
16		71.6	4.5	100.9	6.3
20		63.9	3.2	100.5	5.0
24	a	76.6	3.2	120.5	5.0
24	b	132.5	5.5	176.4	7.3
28		94.9	3.4	146.1	5.2

Tabelle 52: Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} von Cl^- in $[\text{SiCl}]_m$ -Cluster mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie die jeweiligen zugehörigen Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} . Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

m	Isom.	ΔE_{Einl}	$\Delta E_{\text{Einl}}^{\text{CPC}}$	E^{BSSE}
10		0.9	7.9	-7.0
12	a	-45.2	-38.8	-6.4
12	b	-66.5	-60.7	-5.8
16		-104.9	-99.2	-5.7
20		-138.2	-133.0	-5.2
24	a	-137.8	-133.4	-4.4
24	b	-135.4	-131.6	-3.8
28		-134.0	-130.3	-3.8

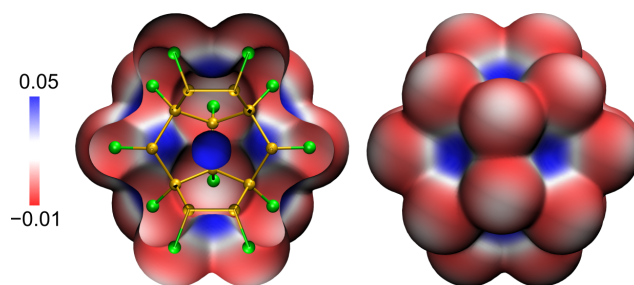


Abbildung 79: Das molekulare elektrostatische Potential (E_h) von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ auf einer $0.001 e a_0^{-3}$ Isodichte-fläche (links: Schnitt durch die σ_h -Ebene mit dem Clusterzentrum und vier (SiCl)-Einheiten sowie rechts: Außenansicht). Methode: RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

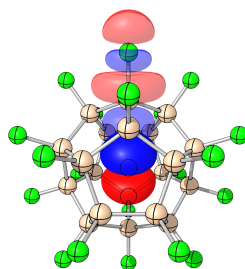


Abbildung 80: NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung $n_p(\text{Cl}_{\text{endo}}^-) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{Cl})$ in $[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$.

Tabelle 53: Partialladungen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau, in e) in Perchlorsilanclustern ohne und mit einem endohedralen Chloridion ($\text{Cl}_{\text{endo}}^-$) durch Integration über atomare Bassins erhaltene Partialladungen q (QTAIM).

Cluster	Atom	q (QTAIM)
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$	Si	0.642
	Cl	-0.642
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$	Si	0.614
	Cl	-0.663
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$	Si	0.583
	Cl	-0.683
$[\text{Cl}@\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^-$	Si	0.647
	Cl	-0.669
	$\text{Cl}_{\text{endo}}^-$	-0.558
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$	Si^{I}	0.598
	Si^{0}	0.146
	Si^{III}	1.885
	Cl	-0.653
	$\text{Cl}^{\text{[a]}}$	-0.664
	$\text{Cl}^{\text{[b]}}$	-0.665
$[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$	Si^{I}	0.610
	Si^{0}	0.265
	Si^{III}	1.760
	Cl	-0.668
	$\text{Cl}^{\text{[a]}}$	-0.671
	$\text{Cl}^{\text{[b]}}$	-0.675
	$\text{Cl}_{\text{endo}}^-$	-0.582

[a] Ein Äquivalent in der Silylgruppe. [b] Zwei Äquivalente in der Silylgruppe.

Tabelle 54: $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenergie $\Delta E_{\text{Cluster}}$ und freie $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Cluster}}$ aus Si_2Cl_6 ([20]Siladodecahedran mit n Trichlorsilylgruppen), Einlagerungsenergie $\Delta E_{\text{Einl.}}$ beziehungsweise freie Einlagerungsenthalpie $\Delta G_{\text{Einl.}}$ bei der Einlagerung eines Chloridions in den jeweiligen Cluster (mit Angabe der dabei gleichbleibenden Punktgruppe) sowie die totale Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{Total}} = \Delta E_{\text{Cluster}} + \Delta E_{\text{Einl.}}$ beziehungsweise freie Reaktionsenthalpie ΔG_{Total} beider Schritte. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	PG	$\Delta E_{\text{Cluster}}$	$\Delta G_{\text{Cluster}}$	$\Delta E_{\text{Einl.}}$	$\Delta G_{\text{Einl.}}$	ΔE_{Total}	ΔG_{Total}
0	I_h	63.9	-7.8	-138.2	-127.6	-74.3	-135.4
1	C_{3v}	51.2	-18.8	-136.1	-124.9	-84.9	-143.7
2	D_{3d}	38.5	-28.7	-133.7	-123.4	-95.2	-152.1
4	C_3	13.1	-51.0	-129.3	-119.5	-116.2	-170.6
8	S_6	-37.8	-95.6	-122.7	-113.3	-160.5	-209.0
11	C_s	-69.1	-116.9	-118.7	-110.4	-187.8	-227.3
12	T_h	-80.7	-124.7	-117.3	-109.5	-198.0	-234.2

Ab $n = 13$ bricht Orca 3.0.3 während der Cholesky-Zerlegung ab.

Tabelle 55: Einlagerungsenergie $\Delta E_{\text{Einl.}}$ von Cl^- in $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Cluster (n Trichlorsilylgruppen) mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie die jeweiligen zugehörigen Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} . Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Isom.	$\Delta E_{\text{Einl.}}$	$\Delta E_{\text{Einl.}}^{\text{CPC}}$	E^{BSSE}
0		-138.2	-133.0	-5.2
1		-136.1	-131.0	-5.1
2	a	-133.7	-128.6	-5.1
4	a	-129.3	-124.2	-5.1
8	a	-122.7	-117.6	-5.1
11		-118.7	-113.5	-5.2
12		-117.3	-111.8	-5.5

Ab $n = 13$ bricht Orca 3.0.3 während der Cholesky-Zerlegung ab.

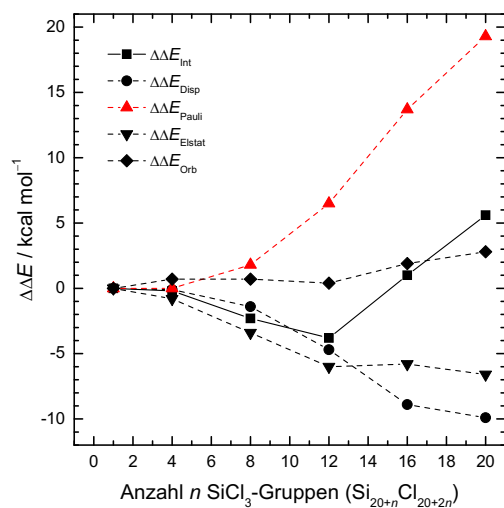


Abbildung 81: Graphische Auftragung der EDA-Ergebnisse der homolytischen Trichlorsilylfragmentierungen $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n} \rightarrow \text{Si}_{20+n-1}\text{Cl}_{20+2n-3} \cdot + \text{SiCl}_3 \cdot$ relativ zu $n = 1$. Methode: RI-BP86-D3/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p). Es werden 1,4-Silyl-Silylwechselwirkungen erfasst (im gesamten Molekül vorhandene in Klammern): $\text{Si}_{21}\text{Cl}_{22}$: 0 (0), $\text{Si}_{24}\text{Cl}_{28}$: 0 (0), $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$: 1 (6), $\text{Si}_{36}\text{Cl}_{52}$: 2 (18), $\text{Si}_{40}\text{Cl}_{60}$: 3 (30).

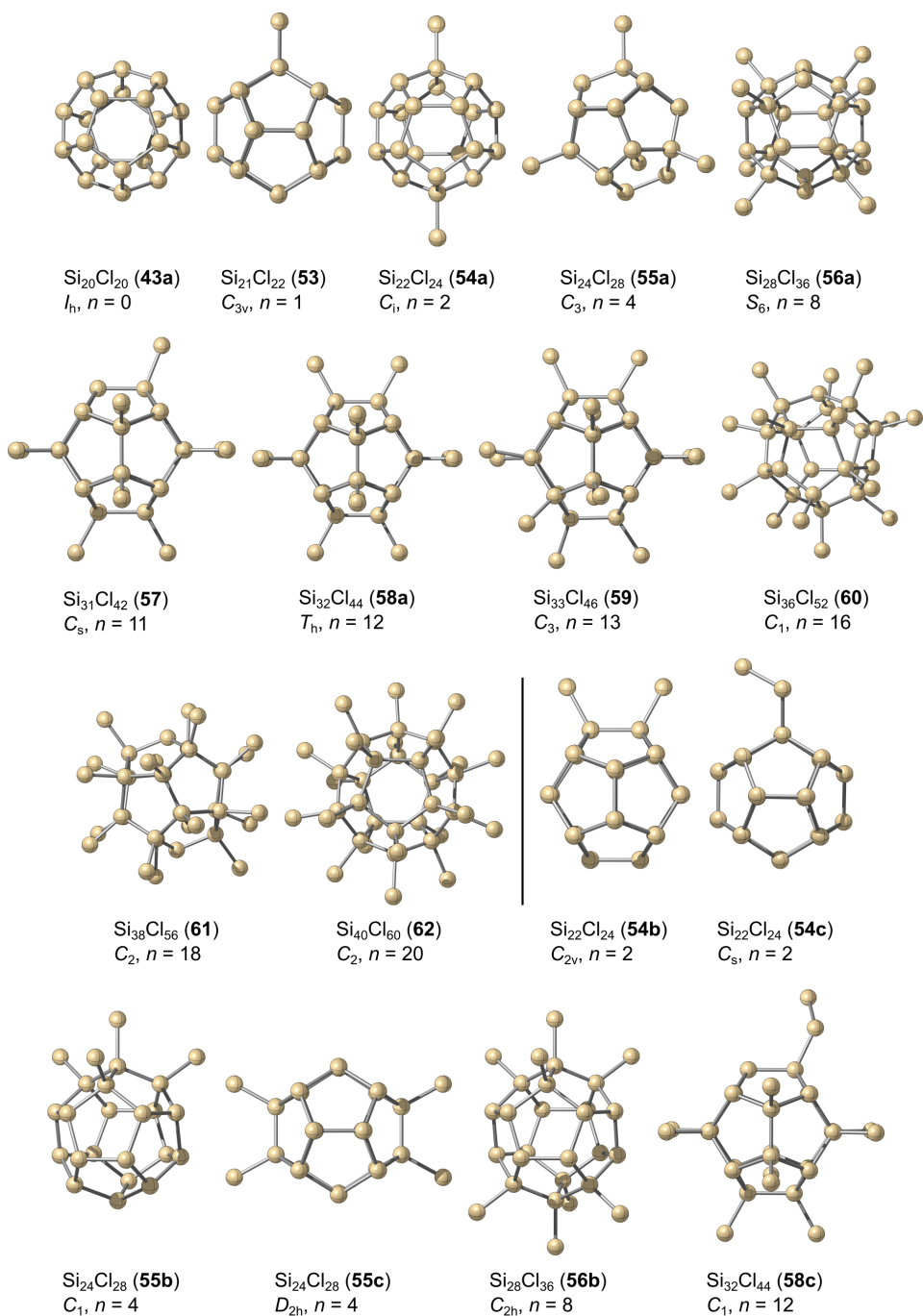


Abbildung 82: Strukturen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Niveau von Perchlorsilanclustern $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ mit n Trichlorsilylgruppen bzw. $n - 2$ Trichlorsilylgruppen und einer Cl_5Si_2 -Gruppe (mit Angabe ihrer Punktgruppe). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit ist nur das Si-Grundgerüst dargestellt.

Tabelle 56: $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenergie $\Delta E_{\text{Cluster}}$ und freie $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Clusterbildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Cluster}}$ aus Si_2Cl_6 ([20]Siladodecahedran mit n Trichlorsilylgruppen beziehungsweise $n - 2 +$ eine Si_2Cl_5 -Gruppe), Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} beziehungsweise freie Einlagerungsenthalpie ΔG_{Einl} bei der Einlagerung eines Chloridions in den jeweiligen Cluster (mit Angabe der dabei gleichbleibenden Punktgruppe) sowie die totale Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{Total}} = \Delta E_{\text{Cluster}} + \Delta E_{\text{Einl}}$ beziehungsweise freie Reaktionsenthalpie ΔG_{Total} beider Schritte. Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/def2-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Isom.	PG	$\Delta E_{\text{Cluster}}$	$\Delta G_{\text{Cluster}}$	ΔE_{Einl}	ΔG_{Einl}	ΔE_{Total}	ΔG_{Total}
2	a	D_{3d}	33.8	-33.5	-139.0	-128.7	-105.2	-162.1
2	b	C_{2v}	36.0	-31.2	-139.9	-129.6	-103.9	-160.8
2	c	C_s	42.5	-25.1	-141.1	-130.8	-98.7	-155.9
4	a	C_3	8.3	-55.8	-134.5	-124.8	-126.2	-180.6
4	b	C_1	16.5	-46.3	-137.1	-127.2	-120.6	-173.4
4	c	D_{2h}	12.7	-49.9	-135.8	-126.1	-123.1	-176.0
8	a	S_6	-42.2	-100.0	-128.0	-118.6	-170.2	-218.7
8	b	C_{2h}	-25.8	-79.2	-129.3	-120.4	-155.1	-199.6
12	a	T_h	-83.7	-127.7	-122.6	-114.7	-206.3	-242.4
12	b	C_1	-72.6	-118.6	-124.6	-116.1	-197.1	-234.7

Tabelle 57: Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} von Cl^- in $\text{Si}_{20+n}\text{Cl}_{20+2n}$ -Cluster (n Trichlorsilylgruppen) mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie die jeweiligen zugehörigen Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} . Die mit der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/def2-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Isom.	ΔE_{Einl}	$\Delta E_{\text{Einl}}^{\text{CPC}}$	E^{BSSE}
0		-143.3	-131.4	-11.9
1		-141.3	-129.4	-11.9
2	a	-139.0	-127.1	-11.9
2	b	-139.9	-128.0	-11.9
2	c	-141.1	-129.1	-12.0
4	a	-134.5	-122.6	-11.9
4	b	-137.1	-125.2	-11.9
4	c	-135.8	-124.1	-11.7
8	a	-128.0	-116.0	-11.9
8	b	-129.3	-117.3	-12.0
11		-124.1	-112.0	-12.2
12	a	-122.6	-110.3	-12.3
12	b	-124.6	-112.4	-12.1
13		-121.9	-109.7	-12.1
16		-120.0	-107.8	-12.2
18		-117.6	-105.7	-11.9
20		-111.8	-99.8	-12.0

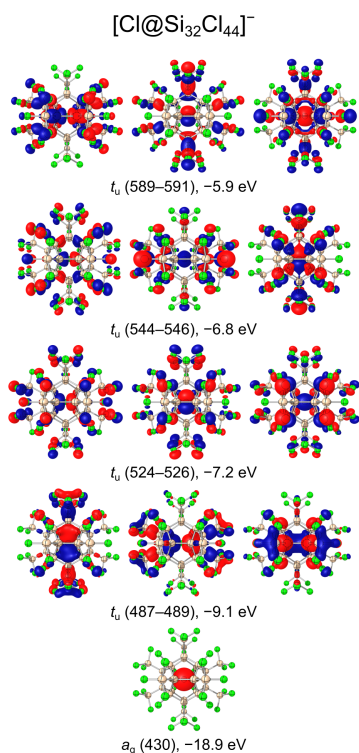


Abbildung 83: Orbitalrepräsentationen (RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)) von $[\text{Cl}@\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}]^-$ unter Angabe ihrer Orbitalnummer/Lage, Symmetrie und Energie (nur relevante besetzte Orbitale). Orbitalenergien sind in eV angegeben ($0.02 a_0^{-3/2}$ Isofläche).

Tabelle 58: Einlagerungsenergie ΔE_{Einl} von Cl^- in [20]Siladodecahedrancluster mit verschiedenen exohedralen Substituenten mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie die jeweiligen zugehörigen Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} . Berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

	ΔE_{Einl}	$\Delta E_{\text{Einl}}^{\text{CPC}}$	E^{BSSE}
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$	-138.2	-133.0	-5.2
$\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$	-117.3	-111.8	-5.5
$\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$	-77.9	-73.4	-4.5
$\text{Si}_{32}\text{H}_{44}$	-75.3	-70.4	-4.9
$\text{Si}_{20}\text{F}_{20}$	-155.1	-150.0	-5.1
$\text{Si}_{20}(\text{CN})_{20}$	-177.2	-171.9	-5.2

Tabelle 59: Einlagerungsenergien ΔE_{Einl} in kcal mol⁻¹ von Cl⁻, H⁻, F⁻, K⁺, Ar, S²⁻, P³⁻, H⁺ und 2H⁺ in Si₂₀Cl₂₀ mit und ohne Ausgleichskorrektur (*counterpoise correction*, CPC) sowie die jeweiligen zugehörigen Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE} berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/ma-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

Gast	ΔE_{Einl}	$\Delta E_{\text{Einl}}^{\text{CPC}}$	E^{BSSE}
Cl ⁻	-138.2	-133.0	-5.2
H ⁻	-153.6	-136.4	-17.2
F ⁻	-142.0	-138.6	-3.4
K ⁺	40.3	46.6	-6.3
Ar	-2.5	1.3	-3.7
S ²⁻	-330.6	-296.4	-34.1
P ³⁻	-507.8	-396.6	-111.1
H ⁺	-158.7	-158.0	-0.7
2 H ⁺	-314.7	-313.5	-1.2

Tabelle 60: EDA-Ergebnisse (Fragmentierung in Klammern) von [H@Si₂₀Cl₂₀]⁻ (→ Si₂₀Cl₂₀ + H⁻ und [H@Si₂₀Cl₂₀]⁺ (→ Si₂₀Cl₂₀ + H⁺ in jeweiligen Minimumsstruktur (C_s- bzw. C₁-Punktgruppe) sowie in der der maximal symmetrischen I_h-Sattelpunktsstruktur dritter Ordnung. Die Energien in kcal mol⁻¹ sind mit RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnet.

	[H ⁻ @Si ₂₀ Cl ₂₀]	[H ⁻ @Si ₂₀ Cl ₂₀]	[H ⁺ @Si ₂₀ Cl ₂₀]	[H ⁺ @Si ₂₀ Cl ₂₀]
PG	C _s	I _h ^[b]	C ₁	I _h ^[b]
ΔE_{Int}	-137.6	-137.9	-190.2	-158.2
ΔE_{Disp}	-4.7	-6.7	-4.6	-6.7
ΔE_{Pauli}	199.1	152.0	0.0	0.0
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{\text{a)}$	-216.1 (65.1%)	-189.4 (66.9%)	79.0	77.2
$\Delta E_{\text{Orb}}^{\text{[a]}}$	-115.8 (34.9%)	-93.9 (33.1%)	-264.6	-228.7

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$. [b] 3 imaginäre Moden.

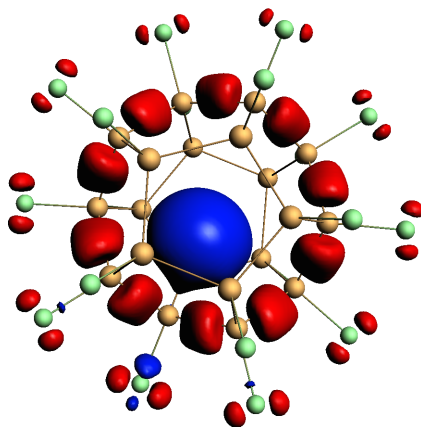


Abbildung 84: Größter Beitrag zur NOCV-Deformationsdichte $\Delta\rho$ in $[\text{H@Si}_{20}\text{Cl}_{20}]^+$ mit $\Delta E_{\text{Orb}}(1) = -821.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $|\nu| = 2.00 e$. Blau: Verarmung, Rot: Anreicherung ($0.003 a_0^{-3/2}$ Isoflächen). Methode: RI-BP86-D3/ATZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

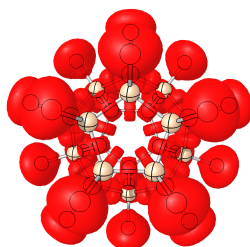


Abbildung 85: ELF-Darstellung (0.75 Isofläche) von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$ mit MP2/6-311++G(2d,2p)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

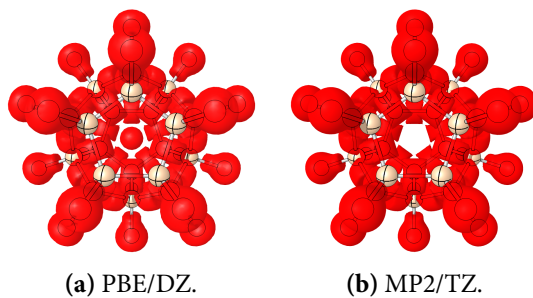


Abbildung 86: LOL-Darstellungen ($\nu_\sigma = 0.5$ Isofläche) von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$ mit (a) RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) sowie (b) MP2/6-311++G(2d,2p)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

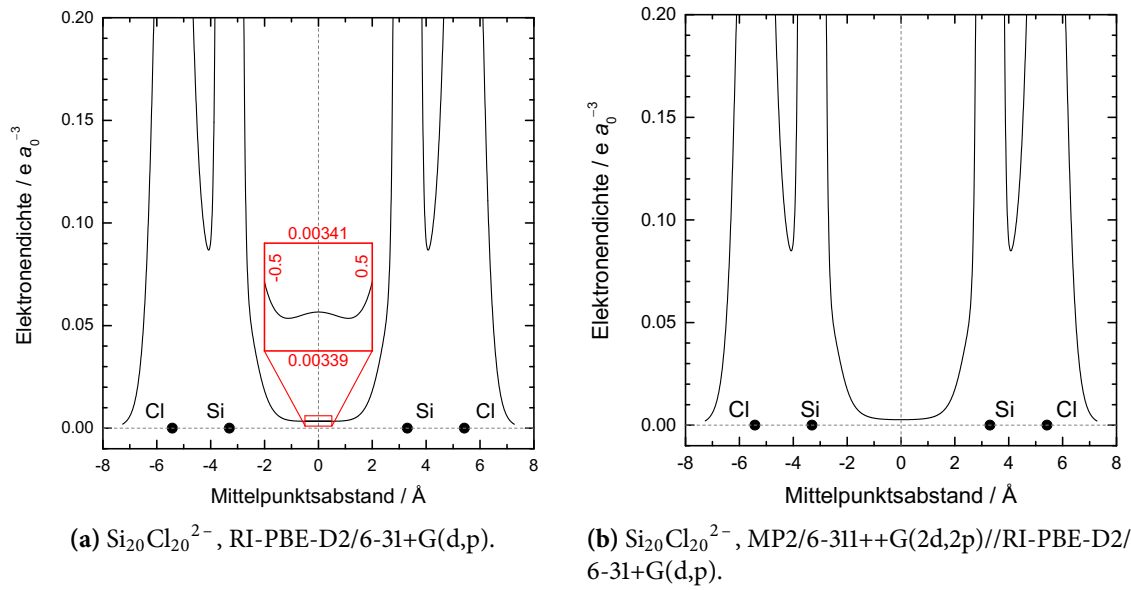


Abbildung 87: Berechnete Elektronendichten $\rho(r)$ entlang der Cl-Si-Achse durch den Mittelpunkt von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$. In (a) ist in rot ein Vergrößerungsbereich des Graphen dargestellt.

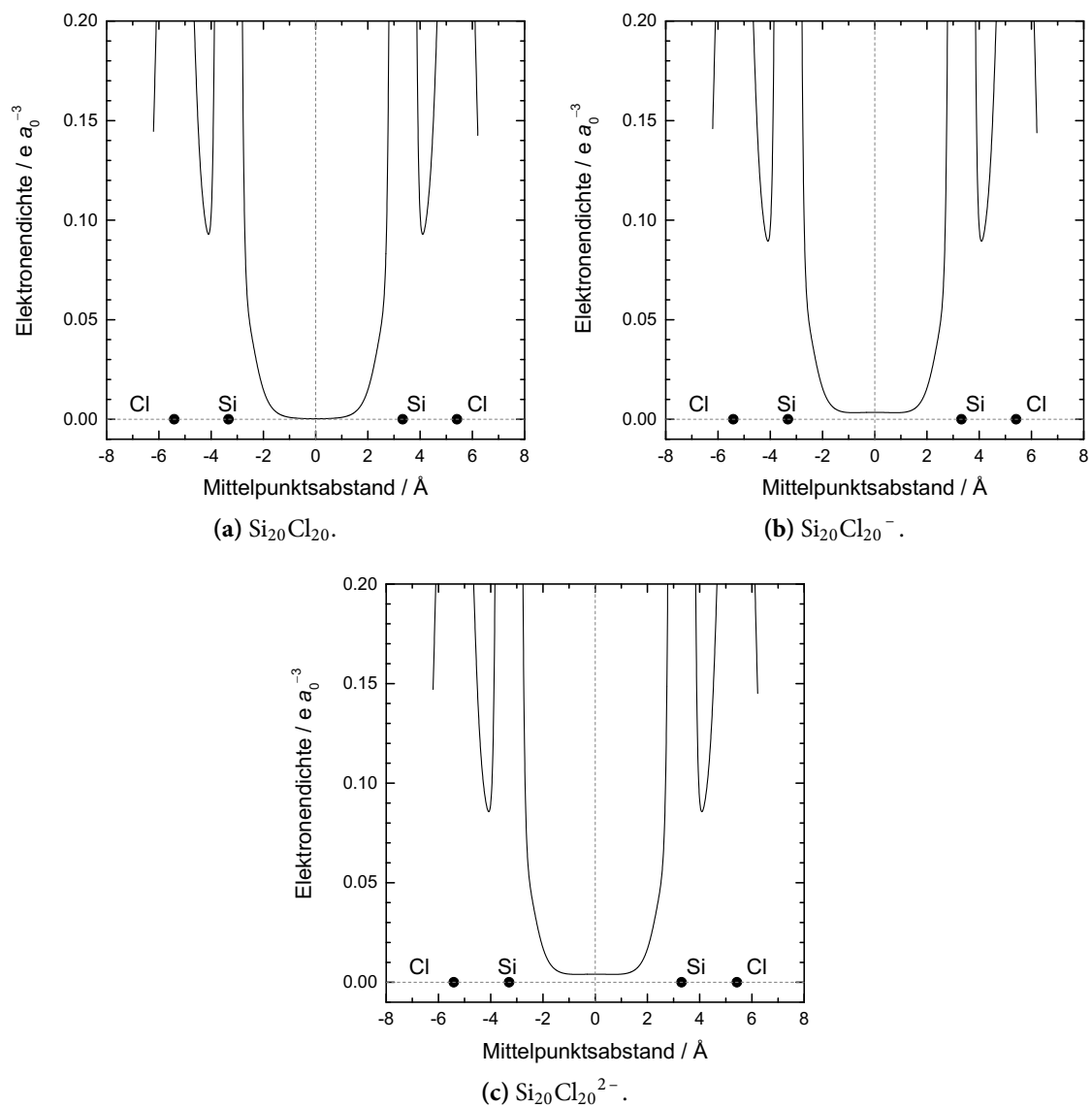


Abbildung 88: Mit M06-2X/6-311++G(2d,2p)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnete Elektronendichten $\rho(r)$ entlang der Cl-Si-Achse durch den Mittelpunkt von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$, $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ beziehungsweise $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$.

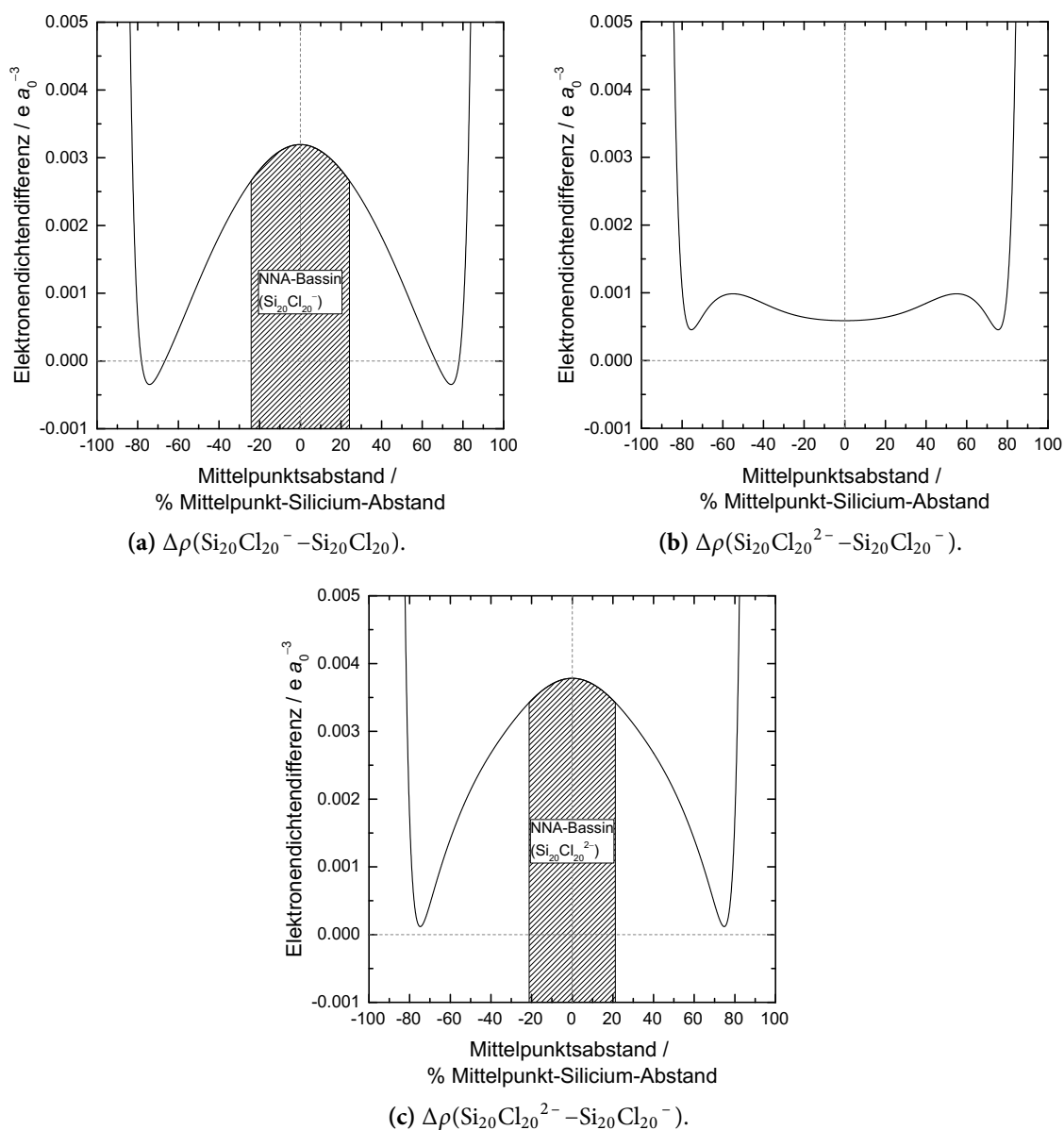


Abbildung 89: Mit M06-2X/6-311++G(2d,2p)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechnete Elektronendichtendifferenzen $\Delta\rho$ (Molekül 1 – Molekül 2) entlang der Cl-Si-Achse durch den Mittelpunkt von $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$, $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^-$ und $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}^{2-}$. Zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Strukturen ist die Abszisse normiert – der abgebildete Bereich gibt also *immer* die Strecke zwischen zwei Siliciumatomen wieder durch den Mittelpunkt der Cluster.

Tabelle 61: Untersuchung der mit verschiedenen ADF-Versionen und verschiedenen Algorithmen (Integrationsgitter und RI) berechneten Abschirmungskonstanten $\sigma(^{29}\text{Si})$ sowie chemischen Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ ($\Delta\delta(^{29}\text{Si})$ relativ zum Experiment) von SiCl_4 und Si_3Cl_8 in ppm. Die verwendete Methode ist jeweils RI-SO-PBE0/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

	Exp. ^[478]	Methode 1		Methode 2			
Version	–	2012.01 ^[a]		2014.03			
Gitter	–	Voronoi		Voronoi			
Gitterquali.	–	12.0		12.0			
RI	–	<i>STO Fit</i>		<i>Zlm Fit</i>			
RI-Quali.	–			<i>normal</i>			
	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\sigma(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\Delta\delta(^{29}\text{Si})$	$\sigma(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\Delta\delta(^{29}\text{Si})$
TMS	0.0	363.7	0.0	0.0	364.6	0.0	0.0
SiCl_4	–18.5	383.3	–19.7	–1.2	382.0	–17.4	1.1
Si_3Cl_8 , (Si ^{III})	–3.7	366.3	–2.6	1.1	365.5	–0.8	2.9
Si_3Cl_8 , (Si ^{II})	–7.4	371.2	–7.6	–0.2	370.2	–5.6	1.8
	Exp. ^[478]	Methode 3		Methode 4			
Version	–	2014.03		2014.03			
Gitter	–	Voronoi		Voronoi			
Gitterquali.	–	12.0		12.0			
RI	–	<i>Zlm Fit</i>		<i>STO Fit</i>			
RI-Quali.	–	<i>verygood</i>					
	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\sigma(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\Delta\delta(^{29}\text{Si})$	$\sigma(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\Delta\delta(^{29}\text{Si})$
TMS	0.0	364.6	0.0	0.0	365.0	0.0	0.0
SiCl_4	–18.5	382.5	–17.9	0.6	383.9	–19.0	–0.4
Si_3Cl_8 , (Si ^{III})	–3.7	366.2	–1.6	2.1	367.0	–2.1	1.6
Si_3Cl_8 , (Si ^{II})	–7.4	371.3	–6.6	0.8	372.2	–7.2	0.2
	Exp. ^[478]	Methode 3		Methode 4			
Version	–	2014.03		2014.03			
Gitter	–	Becke		Becke			
Gitterquali.	–	<i>verygood</i>		<i>verygood</i>			
RI	–	<i>Zlm Fit</i>		<i>STO Fit</i>			
RI-Quali.	–	<i>verygood</i>					
	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\sigma(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\Delta\delta(^{29}\text{Si})$	$\sigma(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\Delta\delta(^{29}\text{Si})$
TMS	0.0	364.6	0.0	0.0	364.9	0.0	0.0
SiCl_4	–18.5	382.2	–17.7	0.8	383.5	–18.6	–0.1
Si_3Cl_8 , (Si ^{III})	–3.7	366.0	–1.4	2.3	366.8	–1.9	1.8
Si_3Cl_8 , (Si ^{II})	–7.4	371.1	–6.5	0.9	372.0	–7.1	0.3

[a] ZSOAO2007-Schlüsselwort verwendet.

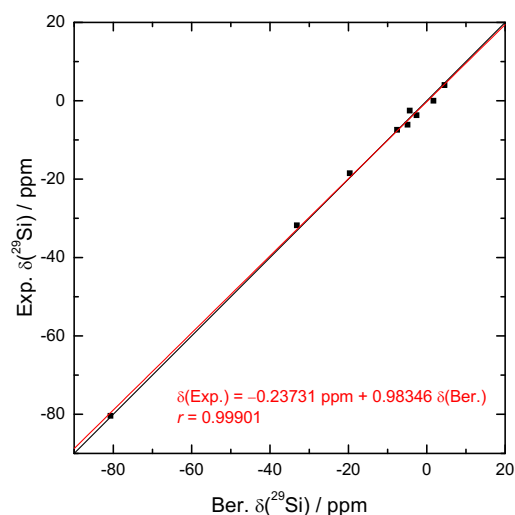


Abbildung 90: Graphische Auftragung der experimentellen gegen die berechneten ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ von acyclischen Perchlorsilanen $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$, *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ und *cyc*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ relativ zu Tetramethylsilan (TMS). Schwarz: erste Winkelhalbierende, rot: lineare Regressionsgerade (unter Angabe der Geradengleichung und des Korrelationskoeffizienten r). Methode: RI-SO-PBE0/TZ2P//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p).

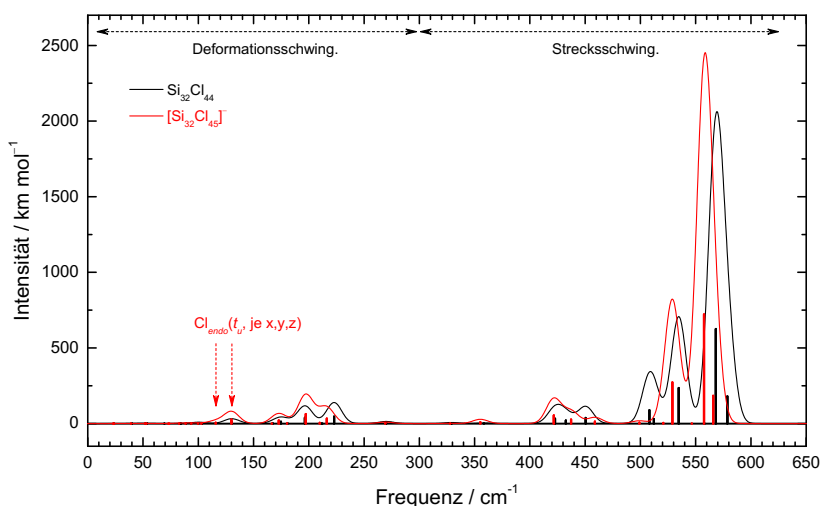


Abbildung 91: Mit RI-BP86/def2-TZVP berechnete Infrarotabsorptionsspektren von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ (schwarz) und $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ (rot) mit einer aus Gauss-Funktionen berechneten Umhüllenden bei einer Halbwertsbreite von 16 cm^{-1} .

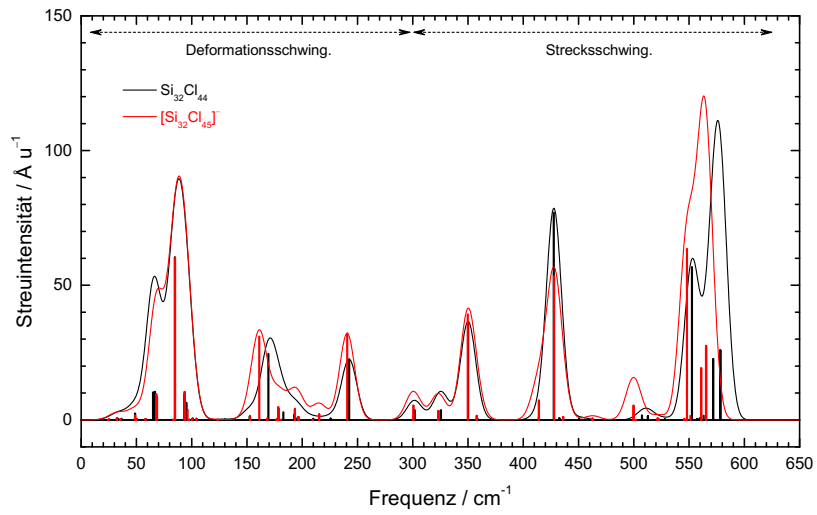
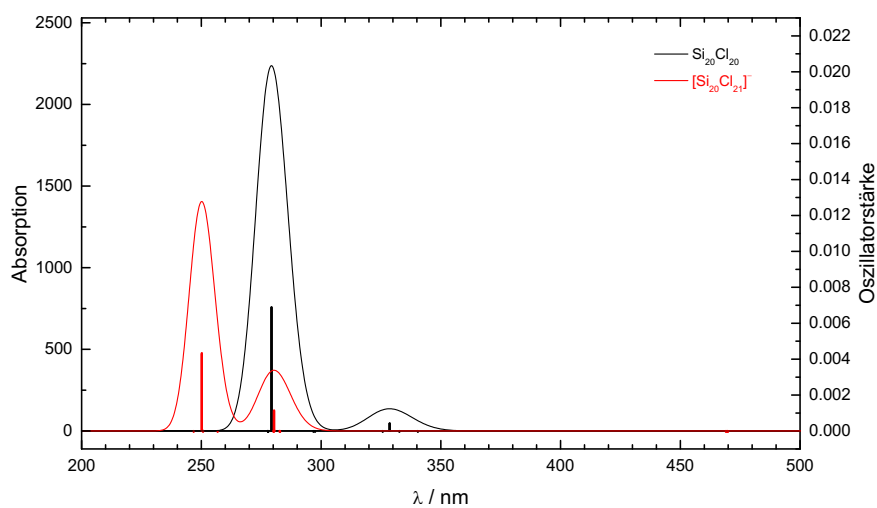
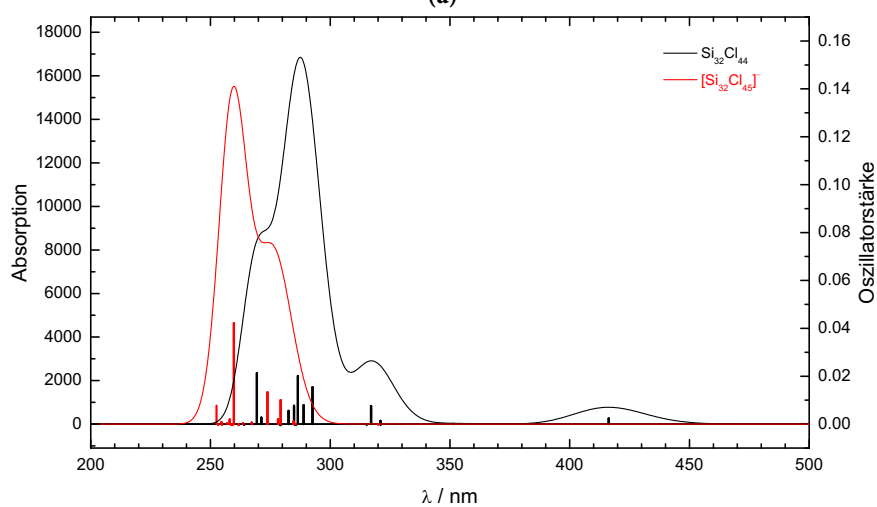


Abbildung 92: Mit RI-BP86/def2-TZVP berechnete Raman-Spektren von $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ (schwarz) und $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}^-$ (rot) mit einer aus Gauss-Funktionen berechneten Umhüllenden bei einer Halbwertsbreite von 16 cm^{-1} .



(a)



(b)

Abbildung 93: Absorptionsspektren von (a) $\text{Si}_{20}\text{Cl}_{20}$ und $[\text{Si}_{20}\text{Cl}_{21}]^-$ sowie (a) $\text{Si}_{32}\text{Cl}_{44}$ und $[\text{Si}_{32}\text{Cl}_{45}]^-$ mit den einzelnen Oszillatorstärken der Übergänge (mit einer aus Gauss-Funktionen berechneten Umhüllenden bei einer Halbwertsbreite von 2000 cm^{-1}). Methode: COSMO(DCM)-RI-TD-PBE0-D3/def2-TZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p), gerechnet von Dr. Martin Diefenbach.

Tabelle 62: Standardbildungsenthalpien von Pedley (Alkane)^[489] bzw. Beccera und Walsh (Silane)^[564] in kcal mol⁻¹.

Verbindung	$\Delta_f H^\circ$ (Lit.)
CH ₄	-17.8 ± 0.1
C ₂ H ₆	-20.0 ± 0.1
C ₃ H ₈	-25.0 ± 0.1
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-30.0 ± 0.1
<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀	-32.1 ± 0.1
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	-35.1 ± 0.2
<i>iso</i> -C ₅ H ₁₂	-36.7 ± 0.2
<i>neo</i> -C ₅ H ₁₂	-40.2 ± 0.2
SiH ₄	8.2 ± 0.5
Si ₂ H ₆	19.2 ± 0.4
Si ₃ H ₈	28.9 ± 1.1

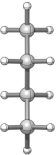
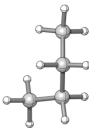
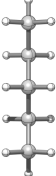
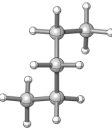
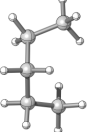
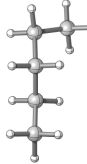
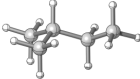
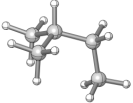
				
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.0 (0.0)	0.7 (0.7)		
<i>n</i> -C ₄ F ₁₀	0.0 (0.0)	0.5 (0.9)		
<i>n</i> -C ₄ Cl ₁₀	0.6 (-0.3)	0.0 (0.0)		
<i>n</i> -Si ₄ H ₁₀	0.0 (0.0)	0.1 (0.2)		
<i>n</i> -Si ₄ F ₁₀	0.0 (0.0)	0.3 (0.5)		
<i>n</i> -Si ₄ Cl ₁₀	0.2 (-1.3)	0.0 (0.0)		
				
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.0 (0.0)	1.0 (1.6)	2.9 (2.8)	0.6 (0.3)
<i>n</i> -C ₅ F ₁₂	0.0 (0.0)	1.7 (2.5)	3.5 (4.3)	0.5 (1.3)
<i>n</i> -C ₅ Cl ₁₂	0.0 (0.0)	4.8 (5.3)	11.2 (11.1)	0.4 (0.6)
<i>n</i> -Si ₅ H ₁₂	0.1 (-2.2)	0.0 (0.0)	0.2 (0.2)	0.1 (-1.2)
<i>n</i> -Si ₅ F ₁₂	0.0 (0.0)	0.8 (1.6)	0.4 (2.4)	0.4 (0.1)
<i>n</i> -Si ₅ Cl ₁₂	0.0 (0.0)	0.0 (0.6)	0.2 (1.7)	0.0 (0.6)
				
<i>iso</i> -C ₅ H ₁₂	0.0 (0.0)	0.8 (0.9)		
<i>iso</i> -C ₅ F ₁₂	0.0 (0.0)	1.9 (1.5)		
<i>iso</i> -C ₅ Cl ₁₂	0.0 (0.0)	0.2 (0.9)		
<i>iso</i> -Si ₅ H ₁₂	0.0 (0.0)	0.0 (-0.5)		
<i>iso</i> -Si ₅ F ₁₂	0.0 (0.0)	0.3 (3.0)		
<i>iso</i> -Si ₅ Cl ₁₂	0.0 (0.0)	0.1 (0.4)		

Abbildung 94: Konformere der Tetrelane *n*-E₄X₁₀, *n*-E₅X₁₂ und *iso*-E₅X₁₂ (E = C, Si und X = H, F, Cl). Relative Energien ΔE (ΔG in Klammern) berechnet mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) in kcal mol⁻¹.

Tabelle 63: Disproportionierungsreaktionen von C₂H₆ zu C_nH_{2n+2} und CH₄ (*n* = 1–5). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Reaktionsenergien $\Delta_R E$, nullpunktsschwingungsenergiekorrigierten Reaktionsenergien $\Delta_R E_{ZPE}$, Reaktionsenthalpien $\Delta_R H^{298}$ und freien Reaktionsenthalpien $\Delta_R G^{298}$ sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

<i>n</i>	Produkt	$\Delta_R E$	$\Delta_R E_{ZPE}$	$\Delta_R H^{298}$	$\Delta_R G^{298}$
3	C ₃ H ₈	-2.0	-2.6	-2.4	-2.3
4	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-4.1	-5.4	-4.8	-4.0
4	<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀	-5.6	-7.2	-6.6	-5.3
5	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	-6.2	-8.2	-7.2	-5.7
5	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₂	-7.1	-9.4	-8.4	-7.0
5	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₂	-9.8	-12.0	-11.2	-7.3

Tabelle 64: Disproportionierungsreaktionen von C_2F_6 zu C_nF_{2n+2} und CF_4 ($n = 1-5$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Reaktionsenergien $\Delta_R E$, nullpunktsschwingungsenergiekorrigierten Reaktionsenergien $\Delta_R E_{ZPE}$, Reaktionsenthalpien $\Delta_R H^{298}$ und freien Reaktionsenthalpien $\Delta_R G^{298}$ sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Produkt	$\Delta_R E$	$\Delta_R E_{ZPE}$	$\Delta_R H^{298}$	$\Delta_R G^{298}$
3	C_3F_8	0.1	0.1	0.1	-0.2
4	$n\text{-}C_4F_{10}$	0.5	0.6	0.5	1.3
4	$iso\text{-}C_4F_{10}$	-4.0	-3.8	-4.0	-2.1
5	$n\text{-}C_5F_{12}$	0.8	0.8	0.8	2.4
5	$iso\text{-}C_5F_{12}$	-2.1	-1.8	-2.1	0.6
5	$neo\text{-}C_5F_{12}$	-16.8	-16.4	-16.8	-11.8

Tabelle 65: Disproportionierungsreaktionen von C_2Cl_6 zu C_nCl_{2n+2} und CCl_4 ($n = 1-5$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Reaktionsenergien $\Delta_R E$, nullpunktsschwingungsenergiekorrigierten Reaktionsenergien $\Delta_R E_{ZPE}$, Reaktionsenthalpien $\Delta_R H^{298}$ und freien Reaktionsenthalpien $\Delta_R G^{298}$ sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Produkt	$\Delta_R E$	$\Delta_R E_{ZPE}$	$\Delta_R H^{298}$	$\Delta_R G^{298}$
3	C_3Cl_8	12.4	12.1	12.2	11.6
4	$n\text{-}C_4Cl_{10}$	25.4	24.8	24.9	25.1
4	$iso\text{-}C_4Cl_{10}$	37.1	36.4	36.5	37.7
5	$n\text{-}C_5Cl_{12}$	39.3	38.4	38.5	39.4
5	$iso\text{-}C_5Cl_{12}$	66.2	64.7	65.0	65.2
5	$neo\text{-}C_5Cl_{12}$	68.6	67.3	67.3	71.1

Tabelle 66: Disproportionierungsreaktionen von Si_2H_6 zu Si_nH_{2n+2} und SiH_4 ($n = 1-5$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Reaktionsenergien $\Delta_R E$, nullpunktsschwingungsenergiekorrigierten Reaktionsenergien $\Delta_R E_{ZPE}$, Reaktionsenthalpien $\Delta_R H^{298}$ und freien Reaktionsenthalpien $\Delta_R G^{298}$ sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Produkt	$\Delta_R E$	$\Delta_R E_{ZPE}$	$\Delta_R H^{298}$	$\Delta_R G^{298}$
3	Si_3H_8	-1.4	-1.8	-1.4	-2.2
4	$n\text{-}Si_4H_{10}$	-3.1	-3.4	-2.9	-2.8
4	$iso\text{-}Si_4H_{10}$	-4.3	-4.8	-4.1	-3.8
5	$n\text{-}Si_5H_{12}$	-4.9	-5.9	-4.7	-6.0
5	$iso\text{-}Si_5H_{12}$	-6.3	-7.0	-5.9	-5.7
5	$neo\text{-}Si_5H_{12}$	-8.7	-9.4	-8.1	-6.5

Tabelle 67: Disproportionierungsreaktionen von Si_2F_6 zu $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ und SiF_4 ($n = 1-5$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}E$, nullpunktsschwingungsenergiekorrigierten Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}E_{\text{ZPE}}$, Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}H^{298}$ und freien Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}G^{298}$ sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Produkt	$\Delta_{\text{R}}E$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{ZPE}}$	$\Delta_{\text{R}}H^{298}$	$\Delta_{\text{R}}G^{298}$
3	Si_3F_8	2.7	2.6	2.7	0.9
4	$n\text{-Si}_4\text{F}_{10}$	4.7	4.7	4.8	4.6
4	$iso\text{-Si}_4\text{F}_{10}$	-2.6	-2.4	-2.4	-1.4
5	$n\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	6.4	6.4	6.5	6.5
5	$iso\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	-1.1	-1.0	-0.9	-0.4
5	$neo\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	-23.3	-22.7	-22.8	-20.0

Tabelle 68: Disproportionierungsreaktionen von Si_2Cl_6 zu $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ und SiCl_4 ($n = 1-5$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}E$, nullpunktsschwingungsenergiekorrigierten Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}E_{\text{ZPE}}$, Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}H^{298}$ und freien Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}G^{298}$ sind in kcal mol^{-1} angegeben.

n	Produkt	$\Delta_{\text{R}}E$	$\Delta_{\text{R}}E_{\text{ZPE}}$	$\Delta_{\text{R}}H^{298}$	$\Delta_{\text{R}}G^{298}$
3	Si_3Cl_8	0.9	0.9	0.9	0.6
4	$n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$	1.1	1.1	1.1	1.2
4	$iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$	-1.7	-1.6	-1.7	-0.1
5	$n\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	1.3	1.2	1.2	2.1
5	$iso\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	-0.9	-0.9	-1.0	1.1
5	$neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	-10.0	-9.8	-9.9	-5.3

Tabelle 69: Relative Delokalisierungsenergien $\Delta E_{\text{Delok}} = \Delta E(\text{SCF}_{\text{Lewis}}) - \Delta E(\text{SCF})$ der ekliptischen zur gestaffelten Konformation von Ethanhomologen berechnet mit B3LYP-D2 – mit den Schlüsselwörtern *nostar* (Löschung aller Delokalisierung), *nogem* (Löschung geminaler Delokalisierung) oder *novic* (Löschung vicinaler Delokalisierung). Energien in kcal mol^{-1} .

	<i>nostar</i>			<i>nogem</i>			<i>novic</i>		
	SVP	TZVP	QZVP	SVP	TZVP	QZVP	SVP	TZVP	QZVP
C_2H_6	5.4	4.6	4.1	0.3	-0.2	-0.5	5.3	4.9	3.7
C_2F_6	5.3	-2.2	-1.6	-0.1	-1.3	1.2	-3.2	-6.5	-2.4

Tabelle 70: Zum n -Isomer relative totale molekulare elektrostatische Potentiale $\Delta\text{MEP}_{\text{tot}}$ und relative natürliche Coulomb-Elektrostatikpotentialenergien $\Delta E(\text{NCE})$.^[689] Die Energien wurden als Einzelpunktrechnungen auf RI-PBE-D2/6-31+G(d,p)-Strukturen mit M06-2X/6-311++G(2d,2p) und HF/cc-pVTZ berechnet und sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

p	Isomer	$\Delta\text{MEP}_{\text{tot}}^{\text{M062X}}$	$\Delta\text{MEP}_{\text{tot}}^{\text{HF}}$	$\Delta E(\text{NCE})^{\text{HF}}$
3	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.0	0.0	0.0
4	$iso\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-61.9	-35.8	-24.8
6	$neo\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-176.7	-163.5	-68.8
3	$n\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	-	-	0.0
4	$iso\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	-	-	-264.6
6	$neo\text{-Si}_5\text{F}_{12}$	-	-	-1151.3

Tabelle 71: Bindungsdissoziationsenergien $D_0(\text{C-CX}_3)$ und $D_0(\text{C-X})$ in Alkanen und Perfluoralkanen $\text{C}_{n+2}\text{X}_{2n+6}$ ($D_0(\text{C-CX}_3)$) beziehungsweise $\text{C}_{n+1}\text{X}_{2n+4}$ ($D_0(\text{C-X})$) in Abhängigkeit der Anzahl n benachbarter CX_3 -Substituenten R ($X = \text{H, F}$ und $n = 0, 1, \dots, 3$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

$n(\text{R})$	C-X			C-CX ₃		
	Verb.	$D_0(\text{C-H})$	$D_0(\text{C-F})$	Verb.	$D_0(\text{C-CH}_3)$	$D_0(\text{C-CF}_3)$
0	CX_4	102.7	126.9	C_2X_6	87.3	93.7
1	C_2X_6	98.6	122.3	C_3X_8	85.9	89.1
2	C_3X_8	95.5	114.4	$iso\text{-C}_4\text{X}_{10}$	84.8	85.1
3	$iso\text{-C}_4\text{X}_{10}$	93.9	104.3	$neo\text{-C}_5\text{X}_{12}$	83.3	83.7

Tabelle 72: Bindungsdissoziationsenergien $D_0(\text{Si-SiX}_3)$ und $D_0(\text{Si-X})$ in Silanen und perhalogenierten Silanen $\text{Si}_{n+2}\text{X}_{2n+6}$ ($D_0(\text{Si-SiX}_3)$) beziehungsweise $\text{Si}_{n+1}\text{X}_{2n+4}$ ($D_0(\text{Si-X})$) in Abhängigkeit der Anzahl n benachbarter SiX_3 -Substituenten R ($X = \text{H, F, Cl}$ und $n = 0, 1, \dots, 3$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

$n(\text{R})$	Si-X			Si-SiX ₃		
	$D_0(\text{Si-H})$	$D_0(\text{Si-F})$	$D_0(\text{Si-Cl})$	$D_0(\text{Si-SiH}_3)$	$D_0(\text{Si-SiF}_3)$	$D_0(\text{Si-SiCl}_3)$
0	90.1	163.2	108.9	74.4	84.6	77.6
1	87.3	159.2	107.5	73.4	78.0	75.3
2	84.9	149.2	104.7	72.2	75.6	76.0
3	82.6	134.5	101.0	71.4	76.2	77.8

Tabelle 73: Bindungsdissoziationsenthalpien $\Delta H(\text{C}-\text{CX}_3)$ und $\Delta H(\text{C}-\text{X})$ in Alkanen und Perfluoralkanen $\text{C}_{n+2}\text{X}_{2n+6}$ ($\Delta H(\text{C}-\text{CX}_3)$) beziehungsweise $\text{C}_{n+1}\text{X}_{2n+4}$ ($D_0(\text{C}-\text{X})$) in Abhängigkeit der Anzahl n benachbarter CX_3 -Substituenten R ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$ und $n = 0, 1, \dots, 3$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

$n(\text{R})$	C-X			C-CX ₃		
	Verb.	$\Delta H(\text{C}-\text{H})$	$\Delta H(\text{C}-\text{F})$	Verb.	$\Delta H(\text{C}-\text{CH}_3)$	$\Delta H(\text{C}-\text{CF}_3)$
0	CX ₄	104.2	127.4	C ₂ X ₆	89.5	94.3
1	C ₂ X ₆	100.4	122.8	C ₃ X ₈	88.0	89.6
2	C ₃ X ₈	97.4	114.9	<i>iso</i> -C ₄ X ₁₀	87.0	85.9
3	<i>iso</i> -C ₄ X ₁₀	95.7	104.9	<i>neo</i> -C ₅ X ₁₂	85.6	84.7

Tabelle 74: Bindungsdissoziationsenthalpien $\Delta H(\text{Si}-\text{SiX}_3)$ und $\Delta H(\text{Si}-\text{X})$ in Silanen und perhalogenierten Silanen $\text{Si}_{n+2}\text{X}_{2n+6}$ ($\Delta H(\text{Si}-\text{SiX}_3)$) beziehungsweise $\text{Si}_{n+1}\text{X}_{2n+4}$ ($\Delta H(\text{Si}-\text{X})$) in Abhängigkeit der Anzahl n benachbarter SiX_3 -Substituenten R ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ und $n = 0, 1, \dots, 3$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/CBS(TQ)//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

$n(\text{R})$	Si-X			Si-SiX ₃		
	$\Delta H(\text{Si}-\text{H})$	$\Delta H(\text{Si}-\text{F})$	$\Delta H(\text{Si}-\text{Cl})$	$\Delta H(\text{Si}-\text{SiH}_3)$	$\Delta H(\text{Si}-\text{SiF}_3)$	$\Delta H(\text{Si}-\text{SiCl}_3)$
0	91.6	163.6	109.6	75.6	84.6	77.4
1	88.7	159.5	108.2	74.1	77.9	75.0
2	86.2	149.4	105.3	72.8	75.5	75.7
3	83.9	134.6	101.5	72.0	76.0	77.6

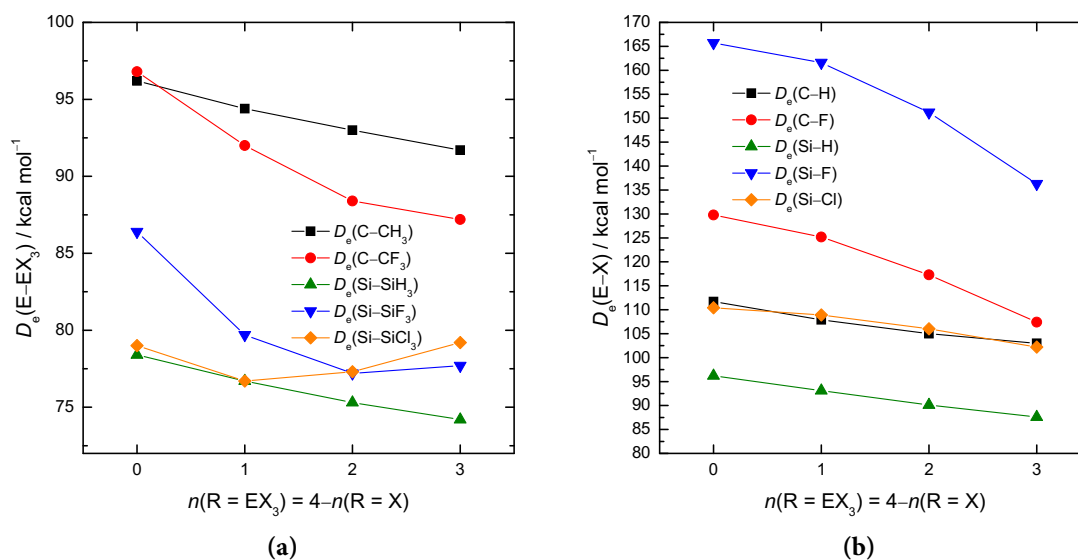


Abbildung 95: Gesamtübersicht über die Bindungsdissoziationsenergien $D_c(\text{E}-\text{EX}_3)$ und $D_c(\text{E}-\text{X})$ in Alkanhomologen $\text{E}_{n+2}\text{X}_{2n+6}$ (a) beziehungsweise $\text{E}_{n+1}\text{X}_{2n+4}$ (b) in Abhängigkeit der Anzahl n benachbarter EX_3 -Substituenten ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$ und $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ sowie $n = 0, 1, 2, 3$). Die mit RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-PBE-D2/6-31+G(d,p) berechneten Werte sind in kcal mol^{-1} angegeben.

Tabelle 75: EDA-Ergebnisse für die Fragmentierungen $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}\text{C}-\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}\text{C}^\bullet + \text{H}^\bullet$ ($n = 0-3$). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-M06-2X/TZ2P berechnet.

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	<i>iso</i> - C_4H_{10}
ΔE_{Int}	-124.2	-120.9	-118.2	-116.1
ΔE_{Pauli}	88.1	101.1	110.3	117.5
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[\text{a}]}$	-55.6 (26.2%)	-63.7 (28.7%)	-69.9 (30.6%)	-74.5 (31.9%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[\text{a}]}$	-156.7 (73.8%)	-158.3 (71.3%)	-158.7 (69.4%)	-159.1 (68.1%)
ΔE_{Prep}	12.5	13.2	13.5	13.5
D_e	111.7	107.7	104.7	102.6

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

Tabelle 76: EDA-Ergebnisse für die Fragmentierungen $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}\text{C}^\bullet + \text{H}_3\text{C}^\bullet$ ($n = 0-3$). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-M06-2X/TZ2P berechnet.

	C_2H_6	C_3H_8	<i>iso</i> - C_4H_{10}	<i>neo</i> - C_5H_{12}
ΔE_{Int}	-120.5	-119.0	-117.6	-116.1
ΔE_{Pauli}	219.5	239.7	252.7	260.8
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[\text{a}]}$	-143.6 (42.2%)	-156.8 (43.7%)	-166.0 (44.8%)	-171.7 (45.6%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[\text{a}]}$	-196.4 (57.8%)	-201.9 (56.3%)	-204.3 (55.2%)	-205.2 (54.4%)
ΔE_{Prep}	23.1	23.6	23.9	24.0
D_e	97.4	95.4	93.8	92.1

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

Tabelle 77: EDA-Ergebnisse für die Fragmentierungen $(\text{SiCl}_3)_n\text{Cl}_{3-n}\text{Si}-\text{Cl} \rightarrow (\text{SiCl}_3)_n\text{Cl}_{3-n}\text{Si}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$ ($n = 0-3$). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-M06-2X/TZ2P berechnet.

	SiCl_4	Si_2Cl_6	Si_3Cl_8	<i>iso</i> - $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$
ΔE_{Int}	-112.7	-110.8	-107.9	-103.8
ΔE_{Pauli}	205.0	207.3	195.9	178.6
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[\text{a}]}$	-123.6 (38.9%)	-124.0 (39.0%)	-115.4 (38.0%)	-103.5 (36.6%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[\text{a}]}$	-194.1 (61.1%)	-194.2 (61.0%)	-188.4 (62.0%)	-179.0 (63.4%)
ΔE_{Prep}	5.5	5.3	4.8	4.7
D_e	107.1	105.5	103.0	99.1

[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

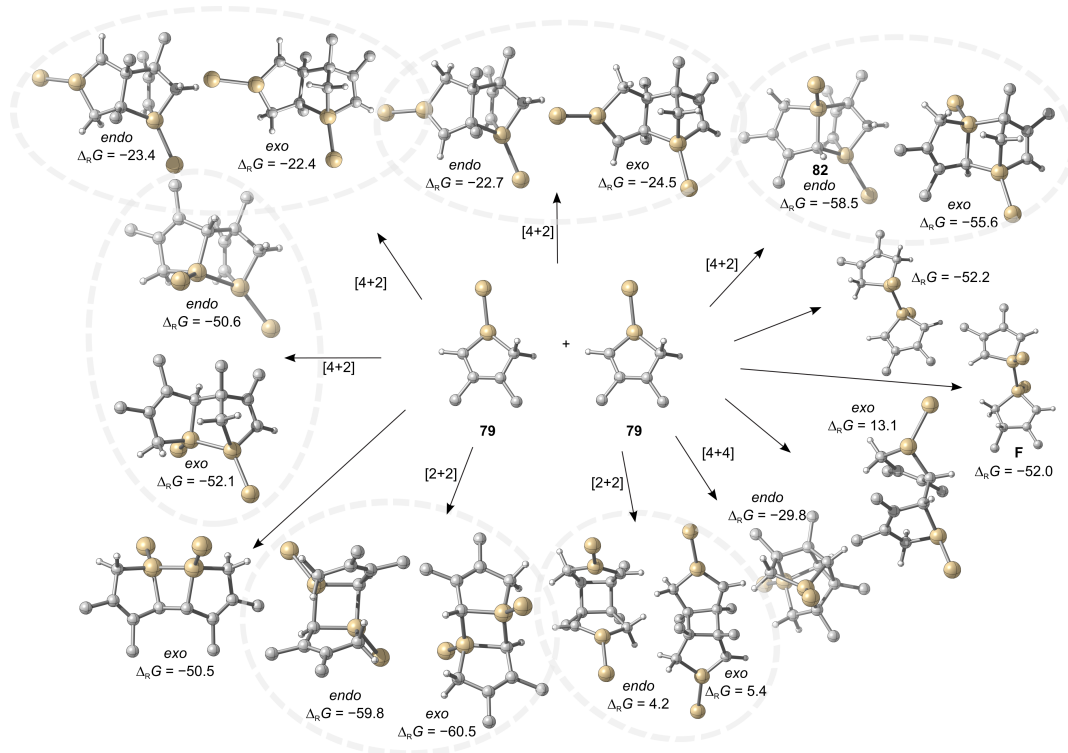
Tabelle 78: EDA-Ergebnisse für die Fragmentierungen $(\text{SiCl}_3)_n\text{Cl}_{3-n}\text{Si}-\text{SiCl}_3 \rightarrow (\text{SiCl}_3)_n\text{Cl}_{3-n}\text{Si}^\bullet + \text{Cl}_3\text{Si}^\bullet$ ($n = 0-3$). Die Energien in kcal mol^{-1} sind mit RI-M06-2X/TZ2P berechnet.

	Si_2Cl_6	Si_3Cl_8	<i>iso</i> - $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$	<i>neo</i> - $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$
ΔE_{Int}	-77.4	-75.4	-75.9	-78.2
ΔE_{Pauli}	124.8	127.6	124.8	120.3
$\Delta E_{\text{Elstat}}^{[\text{a}]}$	-98.5 (48.7%)	-98.2 (48.4%)	-95.9 (47.8%)	-93.3 (47.5%)
$\Delta E_{\text{Orb}}^{[\text{a}]}$	-103.7 (51.3%)	-104.8 (51.6%)	-104.9 (52.2%)	-103.3 (52.5%)
ΔE_{Prep}	6.5	6.4	5.9	5.8
D_e	70.9	69.0	70.0	72.4

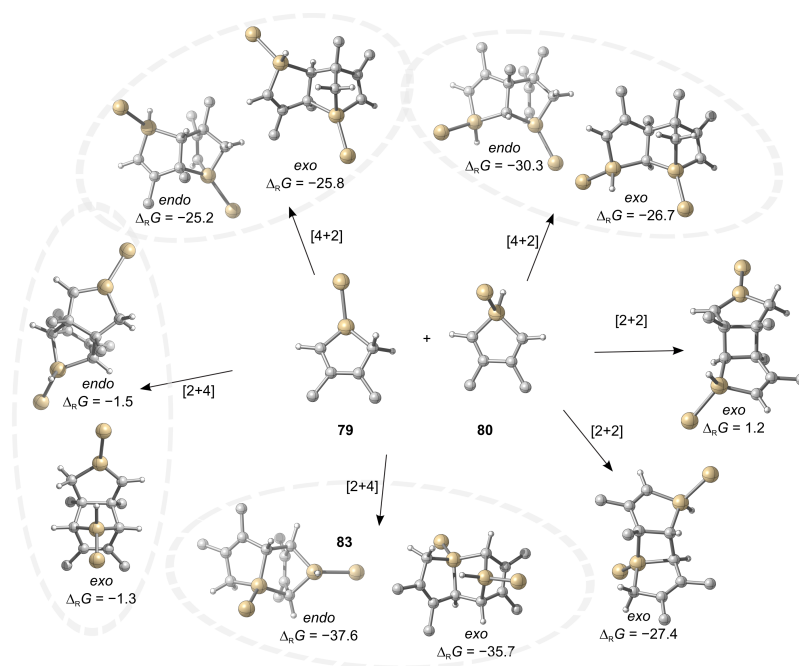
[a] $\Delta E_{\text{Elstat}} + \Delta E_{\text{Orb}} = 100\%$.

Tabelle 79: HOMO-LUMO-Energiedifferenzen von Diels-Alder-Reaktionen mit normalem ($\Delta\varepsilon(\text{norm}) = \varepsilon(\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}) - \varepsilon(\text{HOMO}_{\text{Dien}})$) und inversem ($\Delta\varepsilon(\text{inv}) = \varepsilon(\text{LUMO}_{\text{Dien}}) - \varepsilon(\text{HOMO}_{\text{Dienophil}})$) Elektronenbedarf. Energien in eV sind mit RI-B97-D/SVP berechnet.

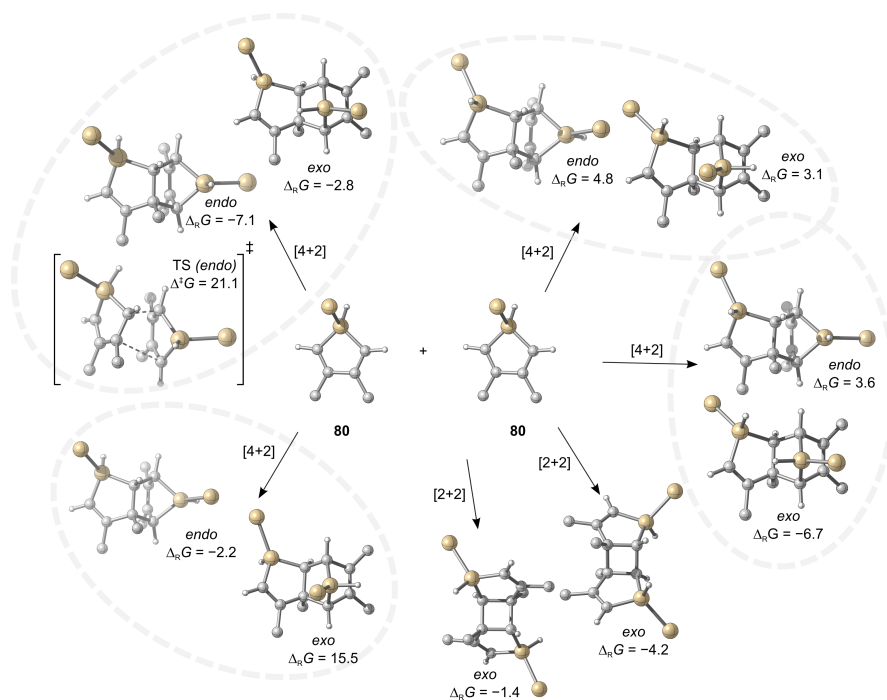
Dien	Dienophil	$\Delta\varepsilon(\text{norm})$	$\Delta\varepsilon(\text{inv})$
79	79	2.03	2.03
79	80	2.42	2.94
80	79	2.94	2.42
80	80	3.33	3.33
CpH	CpH	3.79	3.79
79	Cyclohexen	3.99	3.42
80	Cyclohexen	4.90	3.82
79	DMB	2.98	3.22
DMB	79	3.22	2.98



Schema 18: Mögliche Dimere von zwei *2H*-Silolen **79** unter Nennung der Art der Cycloaddition und Gruppierung von *exo*- und *endo*-Produkten. *t*Bu-Gruppen und H-Atome, die nicht am Silacyclopentenring gebunden sind, sind nicht dargestellt. Freie Reaktionsenthalpien $\Delta_R G$ in kcal mol^{-1} sind für -78°C unter Verwendung der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP berechnet.



Schema 19: Mögliche Dimere von 2H- mit 2H-Silolen (**79** mit **80**) unter Nennung der Art der Cycloaddition und Gruppierung von *exo*- und *endo*-Produkten. *t*Bu-Gruppen und H-Atome, die nicht am Silacyclopentenring gebunden sind, sind nicht dargestellt. Freie Reaktionsenthalpien $\Delta_R G$ in kcal mol⁻¹ sind für -78 °C unter Verwendung der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP berechnet.



Schema 20: Mögliche Dimere von zwei 1H-Silolen **80** unter Nennung der Art der Cycloaddition und Gruppierung von *exo*- und *endo*-Produkten. *t*Bu-Gruppen und H-Atome, die nicht am Silacyclopentenring gebunden sind, sind nicht dargestellt. Freie Reaktionsenthalpien $\Delta_R G$ in kcal mol⁻¹ sind für -78 °C unter Verwendung der Methode RI-B2GP-PLYP-D3/def2-QZVPP//RI-B97-D/SVP berechnet.

C Übersicht über Beiträge von Kooperationspartnern

Sofern nicht anders durch Verweis oder Anerkennung angegeben, wurden diese Dissertation und die darin enthaltenen Ergebnisse von mir unter der Aufsicht meines Betreuers in eigenständiger Arbeit erstellt. Alle Beiträge von Kooperationspartnern und Kollegen werden in der Arbeit explizit erwähnt. Die nachfolgende Auflistung gibt eine Übersicht über diese Forschungszusammenarbeit.

Kapitel 1

Teile dieses Kapitels basieren auf folgender Publikation:

[40] J. Tillmann, J. H. Wender, U. Bahr, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5429–5433.

Anteile von Kooperationspartnern:

- **Abbildung 5:** Übernommen aus Referenz [39], Abb. S6.
- **Abbildung 7:** Kristallstrukturdaten von Dr. Jan Tillmann.^[40]
- Freie Reaktionsenergie der Bildung von *neo*-Si₅Cl₁₂ (**5**) aus Si₂Cl₆: Daten (CCSD(T)-F12b/CBS(TQ)//CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12) von Dr. Martin Diefenbach.^[402]
- **Abbildung 8:** Daten (CCSD(T)-F12b/CBS(TQ)//CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12) von Dr. Martin Diefenbach.^[402]
- Korrekturschema in Gleichung 63 für ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen von Daniel Goffitzer.^[483]

Kapitel 2

Anteile von Kooperationspartnern:

- Daten für die Bindungsdissoziationsenergie von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Cl}$ (CCSD(T)-F12b/CBS (TQ)//CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12) von Dr. Martin Diefenbach.^[402]

Kapitel 3

Dieses Kapitel basiert auf folgender Publikation:

[38] F. Meyer-Wegner, J. H. Wender, K. Falahati, T. Porsch, T. Sinke, M. Bolte, M. Wagner, M. C. Holthausen, H.-W. Lerner, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 4681–4690.

Anteile von Kooperationspartnern:

- **Abbildung 56:** Übernommen aus Referenz [38], Abb. 1.
- **Abbildung 57:** Übernommen aus Referenz [38], Abb. 2.
- **Abbildung 58:** Übernommen aus Referenz [38], Abb. 3.
- **Abbildung 59:** Übernommen aus Referenz [38], Abb. 1S.
- **Abbildung 61:** Werte von Dr. Konstantin Falahati.^[650]
- **Abbildung 62:** Werte von Dr. Konstantin Falahati.^[650]
- **Abbildung 63:** Werte von Dr. Konstantin Falahati.^[650]
- **Abbildung 65:** Werte von Dr. Konstantin Falahati.^[650]
- $\Delta_{\text{R}}G^{298}$ und $\Delta^{\ddagger}G^{298}$ der Dimerisierung von 1*H*-Silol wurde von Dr. Konstantin Falahati berechnet.^[650]
- Die Rohdaten der MECP-Rechnungen (C–H-Abstraktion, C–C-Knüpfung, Si–Si-Knüpfung) stammen von Dr. Timo Porsch.

Anhang

Anteile von Kooperationspartnern:

- **Abbildung 93:** Rohdaten von Dr. Martin Diefenbach.