

# Quantenchemische Untersuchungen zur Reaktivität von Chlorsilanen und Silylenen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

von

Andor Nadj

aus Kelkheim

vorgelegt dem Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Goethe-Universität Frankfurt am Main

2019

D30



Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie  
Institut für Analytische und Anorganische Chemie



Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Goethe-Universität Frankfurt am Main als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz  
Gutachter: (1) Prof. Dr. M. C. Holthausen  
(2) Prof. Dr. N. Auner

Datum der Disputation: 30.03.2021

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Max C. Holthausen im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Goethe-Universität Frankfurt am Main angefertigt. Viele der hier diskutierten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern entstanden und publiziert worden. Im Anhang (Kapitel 6) findet sich eine Auflistung der Grafiken und Tabellen mit expliziten Angaben zu Beiträgen von Kooperationspartnern und vorhergehenden Veröffentlichungen.



## Publikationen

### **Thermal Synthesis of Perchlorinated Oligosilanes: A Fresh Look at an Old Reaction**

F. Neumeyer, J. I. Schweizer, L. Meyer, A. G. Sturm, A. Nadj, M. C. Holthausen, N. Auner, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 12399.

### **Unraveling the Amine-Induced Disproportionation Reaction of Perchlorinated Silanes—A DFT Study**

J. I. Schweizer, L. Meyer, A. Nadj, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, , *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 14328.

### **Unexpected Disproportionation of Tetramethylethylenediamine-Supported Perchlorodisilane $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$**

J. Tillmann, F. Meyer-Wegner, A. Nadj, J. Becker-Baldus, T. Sinke, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorganic Chemistry*, **2012**, *51*, 8599.

### **The Perchlorinated Silanes $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ and $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ as Sources of $\text{SiCl}_2$**

F. Meyer-Wegner, A. Nadj, M. Bolte, N. Auner, M. Wagner, M. Holthausen, H. W. Lerner, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4715.

### **Supersilylated Tetraphosphene Derivatives $\text{M}_2[\text{t-Bu}_3\text{SiPPPPSi-t-Bu}_3]$ (M = Li, Na, Rb, Cs) and $\text{Ba}[\text{t-Bu}_3\text{SiPPPPSi-t-Bu}_3]$ : Reactivity and Cis–Trans Isomerization**

A. Lorbach, A. Nadj, S. Tüllmann, F. Dornhaus, F. Schödel, I. Sängler, G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1005.



## Abkürzungsverzeichnis

BPR	Berry-Pseudorotation
bzw.	Beziehungsweise
CC	Coupled-Cluster
CCSD(T)	Coupled-Cluster-Modell mit bis zu Einfach- (Singles), Zweifach- (Doubles) bzw. Dreifachanregung (Triples) im Clusteroperator
CCSD(T)(-F12)	Coupled-Cluster-Modell mit bis zu Einfach- (Singles), Zweifach- (Doubles), Dreifachanregung (Triples) mit dem expliziten korrelierten Näherungsmodell F12
COSMO	Conductor like screening model
COSX	Chain of Sphere Exchange
DFT	Dichtefunktionaltheorie
et al.	Et alii (und andere)
Et	Ethyl
exp.	Experimentell
Gew.-%	Gewichtsprozent
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
kj	Kilojoule
KS	Kohn-Sham
LP	Lone pair (freies Elektronenpaar)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MAE	Mittlerer absoluter Fehler
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
NBO	Natural Bond Analysis
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
NPA	Natural population analysis
PCS	Perchloriertes Polysilan
pm	Pikometer
ppm	Parts per million (Teile von einer Million)
PV	Photovoltaik
RI	Resolution of identity
RMSD	Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers
RT	Raumtemperatur
SCF	Self-Consistent Field
SMD	Solvation Model Density (Kontinuumsolvensmodell)
SO	Spin orbit
TMS	Tetramethylsilan
TS	Transition State (Übergangszustand)
vs.	Versus
WW	Wechselwirkung
ZPE	Zero-Point-Energy
ZORA	Zero-order regular approximation



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	13
1.1	(Chlor-)Silane als Prekursor-Material zur Siliciumherstellung .....	14
1.2	Perchlorierte Oligo- und Polysilane .....	16
1.3	Silylene und deren Stabilisierung .....	20
1.4	Motivation .....	26
2	Benchmark-Rechnungen .....	29
2.1	Verwendete quantenmechanische Methoden .....	31
2.2	Struktur-Benchmark-Rechnungen an Chlorsilanen .....	37
2.2.1	Referenzstrukturen mit Si-Cl-, Si-Si-, Si-N-Bindungslängen .....	37
2.2.2	Vergleich von DFT Strukturen .....	41
2.3	Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Standardbildungsenthalpien, Atomisierungs- und Ionisierungsenergien mit ab initio Methoden .....	48
2.3.1	Berechnung von Standardbildungsenthalpien und Ionisierungsenergien mit DFT- Methoden .....	53
2.3.2	Quantenchemische Untersuchung von Chlorsilanreaktionen mit den Methoden CCSD(T)-F12b, CBS-QB3 und DFT .....	57
2.3.3	Vergleich von Reaktionsarten der Chlorsilanchemie zwischen DFT- und Referenzmethoden .....	59
2.4	NMR Benchmark an Chlorsilanen .....	67
3	Reaktivität der Perchlorsilane .....	75
3.1	Reaktivität von $\text{SiCl}_2$ zu Chlorsilanen in der Gasphase .....	75
3.2	Orbitalbetrachtung der Silyleninsertionen an Chlorsilanen .....	83
3.3	Reaktivität von $\text{SiCl}_2$ zu Chlorsilanringen in der Gasphase .....	90
3.4	Reaktivität von $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ zu höheren Chlorsilanen in Lösung .....	107
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	125
5	Literaturverzeichnis .....	129
6	Anhang .....	137
6.1	Zusätzliche Information zu den Berechnungen an den Chlorsilanen .....	137
6.2	Übersicht zu publizierten Ergebnissen .....	205
7	Erklärung und Versicherung .....	207



# 1

## 1 Einleitung

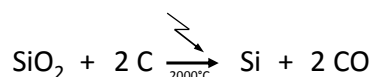
Chemie ist die Wissenschaft des Aufbaus, der Umwandlung und die Eigenschaft von Stoffen. Die Chemie entstand in ihrer heutigen Form als Wissenschaft im 17. und 18. Jahrhundert aus Schlussfolgerungen basierend auf Beobachtungen und Experimenten. Im Laufe der Zeit haben sich Analysemethoden zur Betrachtung von chemischen Prozessen verändert. So hat ein Wandel in der chemischen Forschung durch quantenchemische Berechnungen von Molekülen stattgefunden. Sie liefern heute neue Erkenntnisse und sind meist Teil von einschlägigen Chemiepublikationen. Durch die Entwicklung der Rechnertechnologie und algorithmischen Verbesserungen konnte die Qualität der Berechnungen gesteigert werden. Die Quantenchemie kann nicht nur zum Durchdringen und Verstehen von komplexen Systemen nutzen, sondern auch als Lieferant quantitativer und qualitativer physikalischer Daten dienen. So sind quantenchemische Berechnungen nicht nur reine theoretische Betrachtungen, sondern bieten die Möglichkeit eine Beziehung zwischen quantenchemischer Rechnung und Experiment herzustellen. Allerdings ist die experimentelle Evaluation und Leistungsmessung für die zahlreichen quantenchemischen Methoden meist nicht gegeben. So muss ein geeigneter Weg zur Evaluierung gefunden werden. Dem Anwender stehen hunderte von Methoden zur Berechnung zur Verfügung. Ein systematischer Vergleich und eine treffsichere Auswahl einer Methode können dabei mühsam

sein. Ein Lösungsansatz stützt sich auf der Konstruktion einer Hierarchie von quantenchemischen Berechnungen.

Ein Beispiel für eine hierarchische Gliederung von quantenchemischen Methoden stellt die Jakobsleiter<sup>[1]</sup> für DFT-Methoden dar. Allerdings finden sich auch Einzelbeispiele, bei denen ein Dichtefunktional niedrigerer Stufe eine größere Genauigkeit aufweist als höherrangige DFT-Methoden<sup>[2]</sup>. So wurde in dieser Arbeit die Qualität verschiedener DFT-Methoden unterschiedlicher Hierarchie getestet. Diese wurden dabei nicht nur in Bezug zu Experimenten beurteilt, sondern auch anhand der Ähnlichkeit der Vorhersage anderer quantenchemischer Methoden. Dieser theorieinterne Leistungsvergleich gibt eine Einschätzung für die Abweichungen der Methoden und liefert einen möglichen Anhalt für experimentelle Datenbankfehler. Eine DFT-Methodenvalidierung für Perchlorsilane war in diesem Umfang nicht verfügbar. Mit der Methodenbasis konnten quantenchemische Untersuchungen zum Aufbau von cyclischen und acyclischen Chlorsilanen durchgeführt werden.

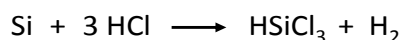
### 1.1 (Chlor-)Silane als Prekursor-Material zur Siliciumherstellung

Sowohl in der Mikroelektronik als auch in der Photovoltaik (PV) ist Silicium essentiell wichtig. Metallurgisches Silicium (Rohsilicium) wird aus Siliciumdioxid im Lichtbogenofen 2000 K durch Reduktion mit Kohlenstoff hergestellt<sup>[3]</sup>. Das hierbei anfallende Silicium weist ca. 2-4% Verunreinigungen auf. Für eine Verwendung als Halbleitermaterial in Computerchips oder für Photovoltaik-Anwendungen sind allerdings sehr hohe Reinheitsgrade erforderlich.



**Schema 1** Carboelektrische Reduktion von SiO<sub>2</sub> zu Silicium.

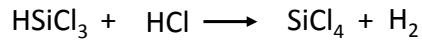
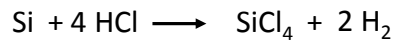
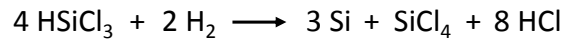
Das so gewonnene Rohsilicium wird zur weiteren Aufreinigung im Siemens-Verfahren<sup>[3-8]</sup> mit Chlorwasserstoff zu HSiCl<sub>3</sub> umgesetzt, das dann in mehreren Destillationsschritten bis zu einer Reinheit von 99.999 % gereinigt wird.



**Schema 2** Überführung von Silicium in HSiCl<sub>3</sub> zur weiteren destillativen Aufreinigung.

Zur Herstellung von polykristallinen Photovoltaiksilicium (PV-Si, 99.99 %) wird das HSiCl<sub>3</sub> in Gegenwart von H<sub>2</sub> bei 1200 K thermisch an Siliciumstäben abgeschieden.

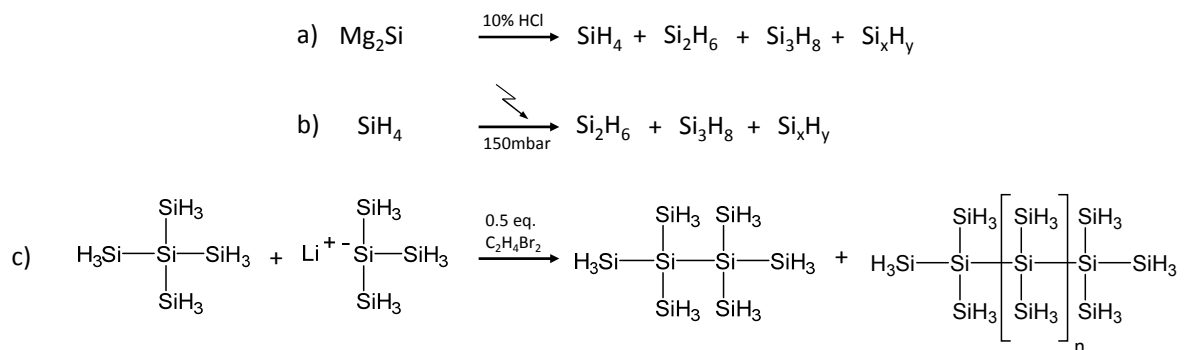




**Schema 3** Reaktionsschritte zur Abscheidung von hochreinem Silicium ausgehend von  $\text{HSiCl}_3$ .

Bei diesem Prozess werden je nach Reaktionsführung 18 kg  $\text{SiCl}_4$  pro kg Silicium<sup>[9]</sup> gebildet. Bislang wird das anfallende  $\text{SiCl}_4$  als Prekursor für Abscheidungsprozesse<sup>[10]</sup> verwendet, allerdings bietet es sich an, dieses zu reinem Silicium umzusetzen. In mehreren Patenten<sup>[11-14]</sup> werden entsprechende Verfahren für die Abscheidung von  $\text{SiCl}_4$  und höherer Perchlorsilane wie  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  beschrieben. Zur Herstellung nanostrukturierter Mikrobauelemente sind allerdings Verunreinigungen durch Chlor unerwünscht, weil dadurch die Leitungseigenschaften beeinflusst werden. Aus diesem Grund wären H-Silane prinzipiell vorzuziehen. Aber kürzere H-Silane wie  $\text{SiH}_4$  sind äußerst zersetzungsempfindlich und stellen somit bei der Verarbeitung eine potentielle Gefahr dar<sup>[15]</sup>. Dagegen sind längerketige H-Silane wie *neo*- $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , *cyclo*- $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  und *cyclo*- $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  flüssig und weitaus weniger zersetzungsempfindlich. Die Abscheidung von flüssigen Silanen bietet sich gegenüber der Gasphasenabscheidung an, da auf aufwendige Vakuumapparaturen verzichtet werden kann<sup>[16-20]</sup>. Eine derzeitige Herausforderung für den Einsatz ist dabei die Mengenverfügbarkeit und die direkte Herstellung von H-Silanen mit definierter Kettenlänge.

Die klassische Route zur Herstellung von H-Silanen erfolgt über eine Protolyse von HCl mit Metallsiliciden<sup>[21-27]</sup>. Dabei entsteht ein Produktgemisch aus H-Silanen unterschiedlicher Kettenlängen (Schema 4 Gleichung a).



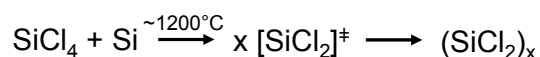
**Schema 4** a) H-Silan-Herstellung über Metallsilicide mit HCl<sup>[21, 22]</sup>; b) H-Silan-Herstellung aus  $\text{SiH}_4$  unter milder elektrischer Entladung<sup>[23-25]</sup>; c) H-Silan-Herstellung aus *neo*- $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  mit Lithiumsilanid ( $\text{LiSi}(\text{SiH}_3)_3$ )<sup>[26, 27]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von H-Silanen stellt die Reaktion von SiH<sub>4</sub> unter Einwirkung einer so genannten stillen elektrischen Entladung dar (Schema 4 b). Über einen weiteren alternativen Syntheseweg berichteten 2017 *Stueger et al.*<sup>[27]</sup> (Schema 4 c). Bei dieser Reaktion wird *neo*-Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> mit Lithiumsilanid LiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und einer kleiner Menge Dibromethan umgesetzt. Als Initialschritt erfolgt ein Halogen-Metallaustausch mit anschließender Salzmetathese zur Bildung höherer H-Silane. Es gibt somit verschiedene Ansätze zur direkten Herstellung von H-Silanen, allerdings entstehen dabei Gemische aus verschiedenen höheren H-Silanen.

Im Forschungsverbunds NanoBIC<sup>[28-32]</sup> wird hierzu auch die Herstellung von Chlorsilanen als Nanoprekusoren für eine anschließende Hydrierung mit LiAlH<sub>4</sub> oder DIBAL-H und Abscheidung untersucht.

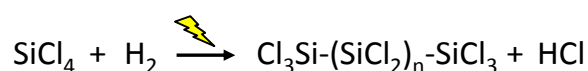
## 1.2 Perchlorierte Oligo- und Polysilane

Perchlorierte Oligosilane lassen sich durch Überleiten von SiCl<sub>4</sub> über Silicium bei etwa 1200 °C erzeugen<sup>[33-45]</sup>, in Form komplexer Gemische, woraus einzelne Verbindungen nur aufwändig destillativ isoliert werden können. Hierbei wird in einer Transportreaktion gasförmiges SiCl<sub>2</sub> gebildet, welches zu undefinierten perchloriertem Polysilan (SiCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (PCS) reagiert. Das Reaktionsgleichgewicht kann durch Kühlung auch verlagert werden<sup>[46-51]</sup> und es kann Silicium erhalten werden.



**Schema 5** Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit Silicium zum thermisch gebildeten Polychlorsilan

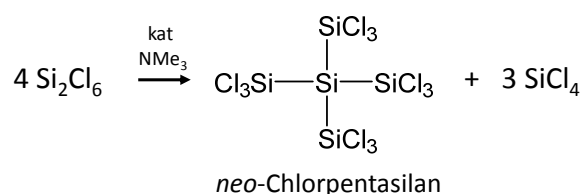
Ein alternativer Syntheseweg zur Bildung von Polychlorsilanen wurde auf Grundlage der Firma City Solar etablierten Prozesses<sup>[28-32]</sup> in Kooperation der Arbeitskreise *Auner* und *Holthausen* realisiert. Hierzu sei auf die Arbeiten von Felix Neumeyer (Arbeitskreis *Auner*) und Guido Wagner (Arbeitskreis *Holthausen*) verwiesen. Dabei wurde ein Niedertemperatur-H<sub>2</sub>-Plasmareaktor gebaut, um SiCl<sub>4</sub> zu höherem Polychlorsilan (P-PCS) umzusetzen<sup>[52-54]</sup>.



**Schema 6** Herstellung von Polychlorsilan im Radiofrequenz-assistierten im Niedertemperatur-Plasma mit Kettenlängen von n = 8-12.

In einem weiteren Schritt wird das Polychlorsilan (PCS) mit Chlor umgesetzt, um Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> zu erhalten<sup>[52]</sup>, welche den Zugang zu kleineren Oligosilanen liefern. Mit diesen konnte die Chemie dieser Verbindungsklasse der Chlorsilane untersucht werden.

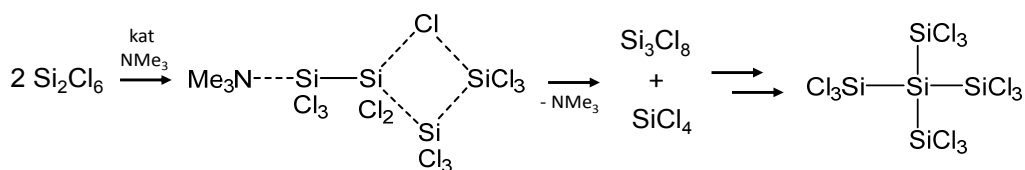
In einer früheren Arbeit von *Wilkins et al.*<sup>[55]</sup> (1953) wurde die basenassistierte Umsetzung von Hexachlordisilan ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) zu Polychlorsilan unbekannter Zusammensetzung berichtet. *Wiberg*, *Neumaier* und später *Urry*<sup>[56-63]</sup> nahmen an, dass  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit katalytischen Mengen Trimethylamin ( $\text{NMe}_3$  oder auch  $\text{NMe}_2\text{Et}$ ) zu *neo*-Chlorpentasilan (*neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ) reagiert. Die erste Kristallstruktur von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  konnte dann 1972 von *Fleming*<sup>[64]</sup> charakterisiert werden.



**Schema 7** Reaktion zu *neo*-Chlorpentasilan aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$ .

Allerdings gab es keine fundierte reaktionsmechanistische Vorstellung zur Bildung von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$ .

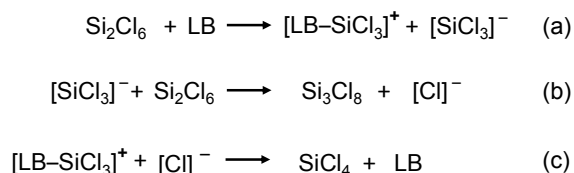
Eine der ersten mechanistischen Annahmen in der Literatur<sup>[58]</sup> ging von einem viergliedriger Übergangszustand mit zwei äquivalenten  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  Molekülen aus (Schema 8).



**Schema 8** Reaktion zu *neo*-Chlorpentasilan (*neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ) aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$ . In der Literatur vorgeschlagener Mechanismus über ein viergliedrigen Übergangszustand<sup>[58]</sup>.

In dieser mechanistischen Vorstellung erfolgt eine konzertierte Addition einer Si–Cl-Bindung über eine Si–Si-Bindung.

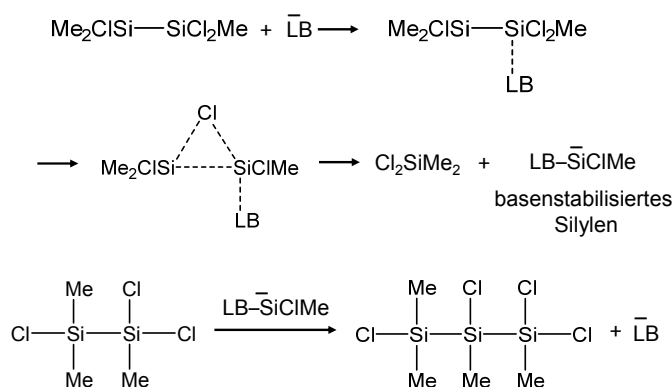
Allerdings ist der vorgeschlagene viergliedrige Übergangszustand äußerst ungewöhnlich, da  $\text{NMe}_3$  in der Anordnung den Übergangszustand nicht direkt stabilisiert. Zur Bildung von *neo*-Chlorpentasilan müsste solch ein Übergangszustand dreimal durchlaufen werden mit den Zwischenstufen Octachlortrisilan ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ) und Decachlortetrasilan (*iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ). Ein alternativer Reaktionsmechanismus wurde von *Gilbert* und *Cooper*<sup>[65]</sup> formuliert, bei dem zunächst in einem ionischen Reaktionsmechanismus eine heterolytische Spaltung zu einem basenstabilisierten Silylkation  $\text{LB-SiCl}_3^+$  und einem Silylanion  $\text{SiCl}_3^-$  (Schema 9 a) stattfindet.



**Schema 9** Baseninduzierte heterolytische Spaltung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  nach Gilbert und Cooper<sup>[65]</sup>.

In der Folge führt die Addition des  $\text{SiCl}_3^-$ -Anions an  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  unter Abspaltung eines Chloridions zum Aufbau der nächst höheren Silane. Das Chloridanion addiert unter Basenabspaltung an das Silylkation  $\text{SiCl}_3^+$ , wobei  $\text{SiCl}_4$  gebildet wird. In diesem mechanistischen Vorschlag stellt das  $\text{SiCl}_3^-$ -Anion also eine zentrale Rolle als reaktives Intermediat dar. Neuere theoretische Untersuchungen bei einer Chlorid assistierten Chlorsilanreaktion unterstützen die Plausibilität auch eines solches Intermediates<sup>[66]</sup>.

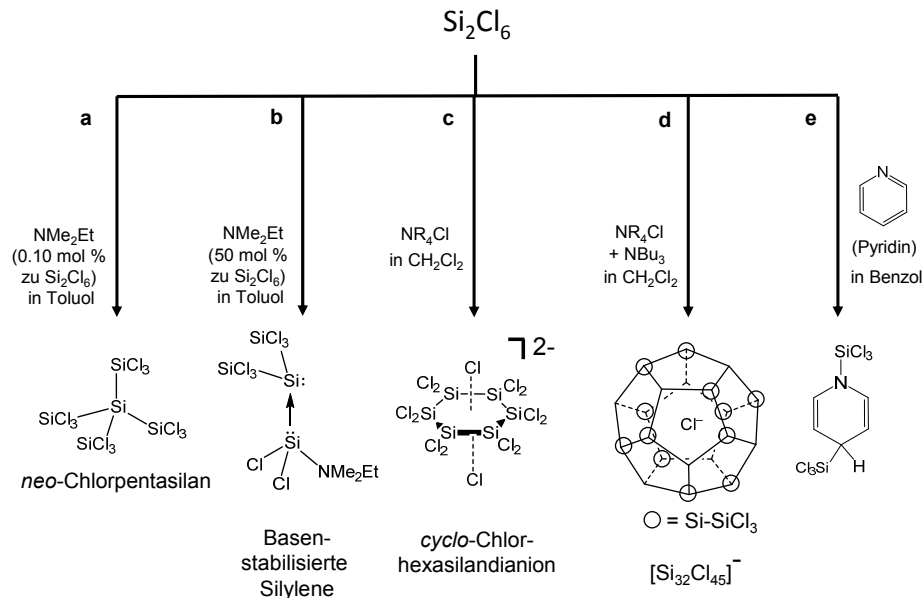
Eine basenassistierte Reaktion untersuchten 1996 auch *Herzog* und *Roewer*<sup>[67-73]</sup>. In der Reaktion von 1-Methylimidazol mit Methylchlorsilanen postulierten sie die intermediäre Bildung eines ein basenstabilisierten Singulettisilylens als reaktive Spezies. Im vorgeschlagenen Mechanismus koordiniert die Base zunächst an das Methylchlorsilan. Im Zuge einer Chloridmigration erfolgt die heterolytische Si-Si Bindungsspaltung im Disilan unter Bildung eines basenstabilisierten Chlormethylsilans und des Dimethyldichlorsilans (Schema 10).



**Schema 10** Bildung von einem basenstabilisierten Silylen aus Methylchlorsilan nach *Roewer* und *Engels*<sup>[67, 71]</sup>. LB steht für die eingesetzte Lewis-Base 1-Methylimidazol.

Im nächsten Schritt zum Aufbau der Silankette insertiert das gebildete Singulettisilylen in eine Si-Cl-Bindung eines im Überschuss vorhandenen Methylchlorsilans, wobei die Lewis-Base freigesetzt wird.

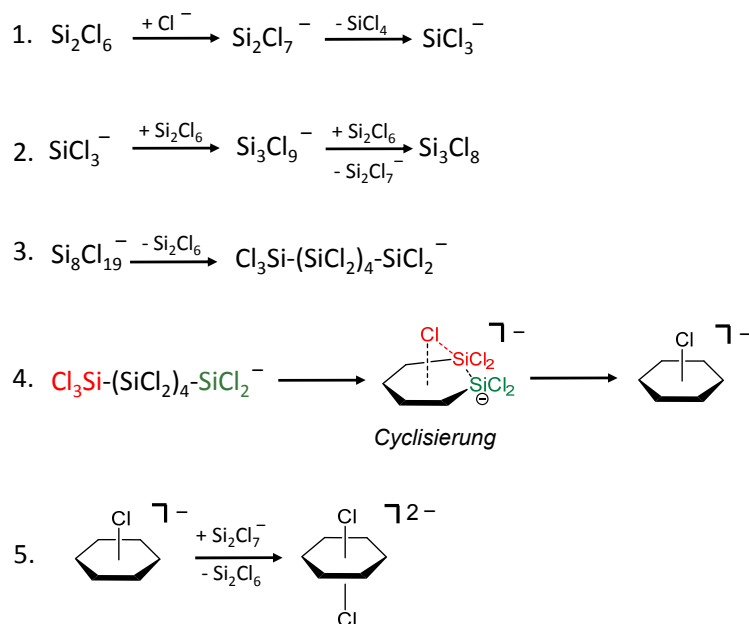
Die über 40 Jahre postulierten vielfältigen Reaktionsmechanismen zur baseninduzierten Bildung von Chlorsilanen aus Disilan belegen eine generelle Unsicherheit hinsichtlich der zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen; je nach eingesetzter Base<sup>[74]</sup> wurden in ähnlichen Umsetzungen stark unterschiedliche Reaktionsprodukte beobachtet (Schema 11).



**Schema 11** Überblick zu den Reaktionenprodukten ausgehend von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit Aminbasen (a, b, e) und mit Chlorid aus Ammoniumchloriden ( $\text{NR}_4\text{Cl}$ , d)<sup>[29, 75-79]</sup>

Die Reaktion **a** in Schema 11 ist die zentrale Reaktion, die in dieser Arbeit betrachtet wird. Ausgehend von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  kann aber auch unter anderen stöchiometrischen Verhältnissen das Reaktionsprodukt  $\text{EtMe}_2\text{N} \rightarrow \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{Si}(\text{SiCl}_3)_2$  (Reaktion **b**). Diese Reaktion wurde in der Masterarbeit von *Schweizer et al.* untersucht<sup>[75]</sup>. In Gegenwart von stöchiometrischer Menge der Base  $\text{EtMe}_2\text{N}$  konnte das Produkt als Kristall isoliert werden. Dieser kann schematisch nach einer *push-pull* Stabilisierung<sup>[80]</sup> als „Lewis-Base— $\text{SiCl}_2$ —Lewis-Säure“ geschrieben werden. Reaktion **c** führt durch den Einsatz von Ammoniumchlorid als Chloridquelle zu einem cyclo-Chlorhexasilan-Dichloridkomplex<sup>[66]</sup>. Intermediäre auftretende Silikate und das cyclo-Chlorhexasilan-Dichlorid konnten als Kristall isoliert werden. Die Reaktion geht von  $\text{Cl}^-$  mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  aus, welches zunächst das Silanid  $\text{Si}_2\text{Cl}_7^-$  bildet (1 in Schema 12). Dieses stellt ein zentrales Schlüsselintermediat im Reaktionsweg bis zum cyclo-Chlorhexasilan-Dichloridkomplex dar. Im Zuge des Reaktionsweges fungiert es als Überträger sowohl von  $\text{SiCl}_3^-$  als auch von  $\text{Cl}^-$ . Bei der Kettenverlängerung (bis zu 6 Siliciumatomen in der Kette) mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_7^-$  wird unter Freisetzung von  $\text{SiCl}_4$  jeweils  $\text{SiCl}_3^-$  übertragen (2 in Schema 12). Die Anlagerung von  $\text{SiCl}_3^-$  erfolgt dabei

*trans* zu einer Si–Si-Bindung der Kette. Bei höheren Silaniden wie  $\text{Si}_8\text{Cl}_{19}^-$  (3 in Schema 12) wird die Bildung von  $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{SiCl}_2)_n-\text{SiCl}_2^-$  unter Abspaltung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  immer stabiler und ein intramolekularer Ringschluß (4 in Schema 12) kann stattfinden. Die Cyclisierung zum *cyclo*-Chlorhexasilanion ist favorisiert gegenüber den anderen möglichen Ringgrößen (wie *cyclo*-Tetrasilan und *cyclo*-Pentasilan). In dieser Reaktionskaskade dient im letzten Reaktionsschritt  $\text{Si}_2\text{Cl}_7^-$  als  $\text{Cl}^-$ -Überträger (5 in Schema 12) um das *cyclo*-Chlorhexasilan zu erhalten.

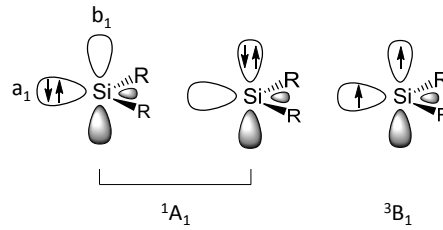


**Schema 12** Überblick der Reaktionsschritte von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NR}_4^+ \text{Cl}^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum zweifach Chlorid-komplexierten Cyclohexasilan<sup>[66]</sup>.

Reaktion **d** (in Schema 11) zeigt die Reaktion von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NBu}_3$ . Hierbei konnte ein Silafulleran erhalten werden. Gleichung **e** geht auch von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  aus in Reaktion mit Pyridin. Hierbei konnte eine Addition von  $\text{SiCl}_3$  an Position 1 und 4 am Pyridinmolekül festgestellt werden<sup>[77]</sup>.

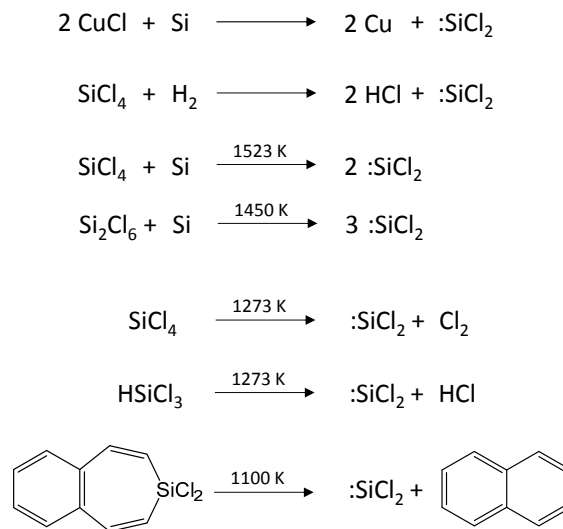
### 1.3 Silylene und deren Stabilisierung

Silylene können unterschiedliche Grundzustände aufweisen. Der singulett Grundzustand  $^1\text{A}_1$  (links in Abbildung 1) hat zentrale Bedeutung für die Berechnungen in dieser Arbeit. Das Singulett-silylen besitzt am Siliciumzentrum sowohl ein Akzeptororbital ( $b_1$ ) als auch ein doppelt besetztes Donororbital  $a_1$ . Dadurch hat das Siliciumzentrum einen ambiphilen Lewis Charakter.



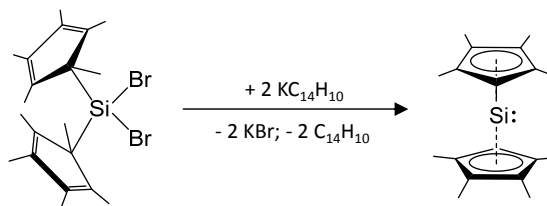
**Abbildung 1** Schematische Darstellung der elektronischen Grundzustände von Silylenen.  $^1A_1$  entspricht singulett und  $^3B_1$  triplett Grundzustandes. (Zur Vereinfachung sind schematisch beide Grenzorbitale  $a_1$  und  $b_1$  gleichzeitig am Siliciumzentrum dargestellt.)

1937 berichtete Schwarz, dass unter Reduktion von  $SiCl_4$  mit  $H_2$  in einer elektrischen Ladung Dichlorsilylen ( $SiCl_2$ ) gebildet wird<sup>[37, 38]</sup>.  $SiCl_2$  polymerisiert dabei sofort zu einem Polysilan ( $SiCl_2$ )<sub>n</sub> unbekannter Struktur. 1938 konnten Asundi *et al.* dabei ein Emissionsspektrum von  $SiCl_2$  aufnehmen<sup>[81]</sup>. Weitere mögliche Bildung von  $SiCl_2$  (durch Thermolyse sind in Schema 13) aufgezeigt:



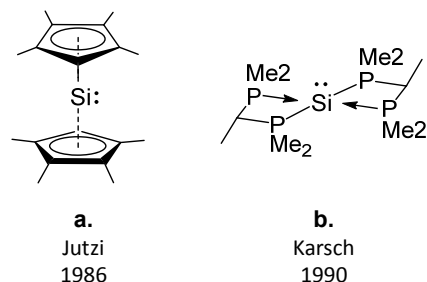
**Schema 13** Erzeugung von Dichlorsilylenen  $SiCl_2$ <sup>[1, 2, 4, 82-85]</sup>.

Als erstes kinetisch stabilisiertes Silylen wird meist das Decamethylsilicocen von *Jutzi et al.* <sup>[86, 87]</sup> genannt. Dies geht zunächst von einem Dihalogensilan aus und anschließend wird das Silylen unter Einwirkung des Reduktionsmittels  $KC_{14}H_{10}$  gebildet.



**Schema 14** Syntheseroute für stabilisierte Silylene

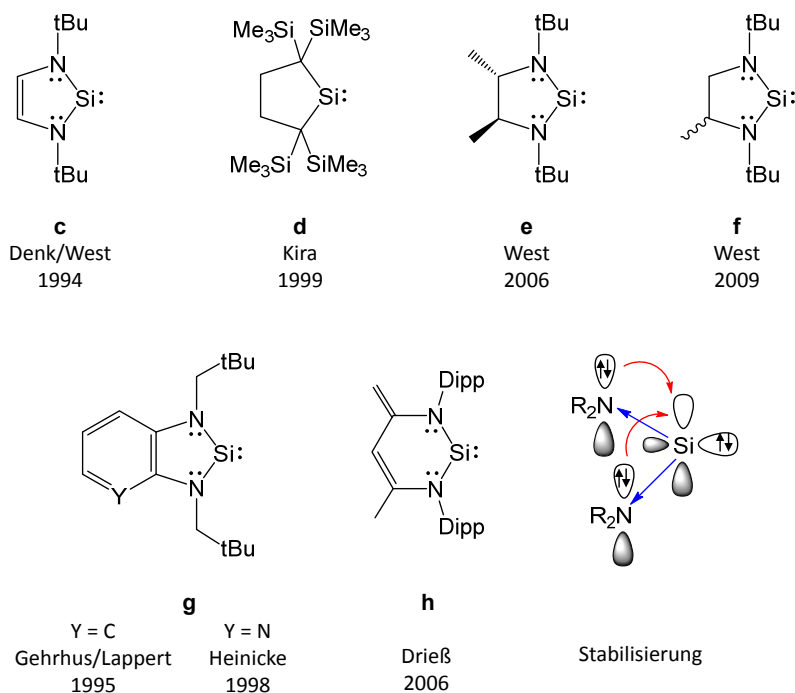
Dabei besitzt das Siliciumatom als Zentralatom die Oxidationszahl (II).



**Abbildung 2** Isolierte Silylene<sup>[87, 88]</sup>.

1990 veröffentlichten *Karsch et al.*<sup>[88]</sup> eine weitere Si(II)-Verbindung, in der das Siliciumzentrum in Form eines Spirozentrums umgeben wird.

Die ersten stabilen Silylene wurden von *Denk und West et al.*<sup>[89]</sup> synthetisiert. Die Grundkonzepte zur Stabilisierung von Silylenen gehen von einer elektronischen und/oder von einer kinetischen (sterischen) Stabilisierung aus.



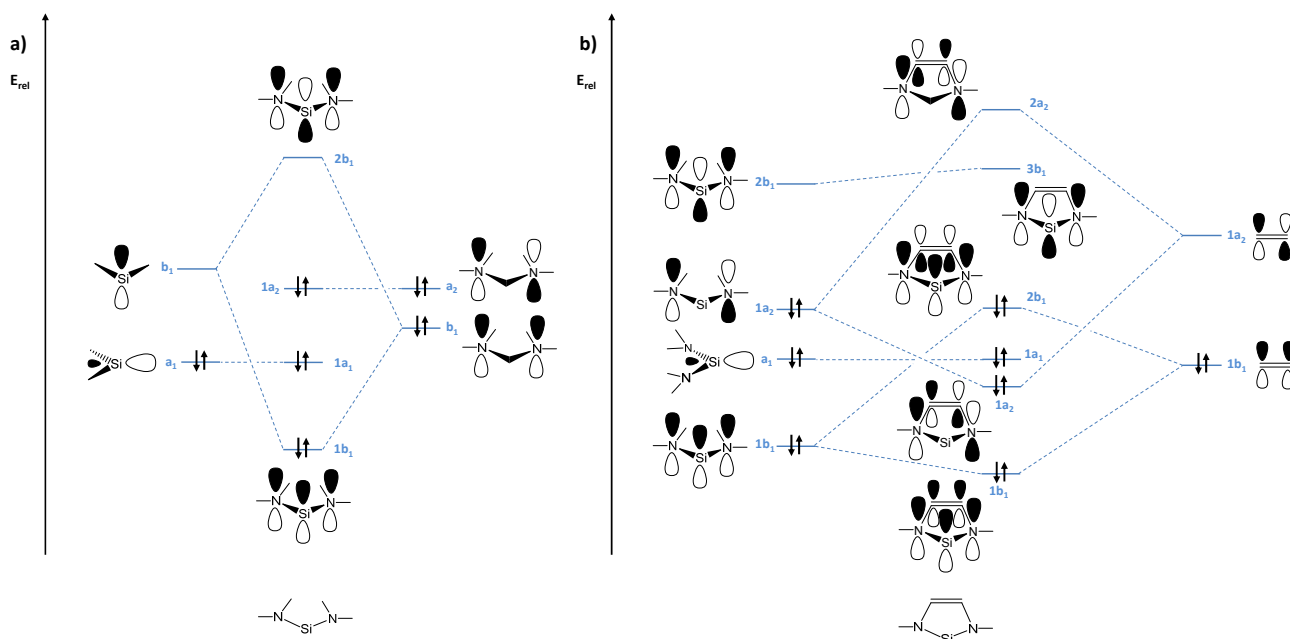
**Abbildung 3** Cyclische Singulettisilylene<sup>[89-95]</sup> (Dipp=2,6-Diisopropylphenyl).

Die Einführung elektronegativer Substituenten, die gleichzeitig auch  $\pi$ -Donoreigenschaften besitzen (schematisch dargestellt in Abbildung 3), ermöglichen die Stabilisierung des Singulettzustandes.

Die Stabilisierung bei Diaminosilylenen (singulett) erfolgt über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in  $\alpha$ -Position zum Siliciumatom im Fünfring. Hierbei treten die freien  $b_1$ -Elektronenpaare der Stickstoffatome (Abbildung 4 links) in Wechselwirkung



mit dem unbesetzten  $p(b_1)$ -Orbital des Siliciumatoms, was zu einer erheblichen Stabilisierung des doppelt besetzten bindenden Molekülorbitals ( $1b_1$ ) führt.



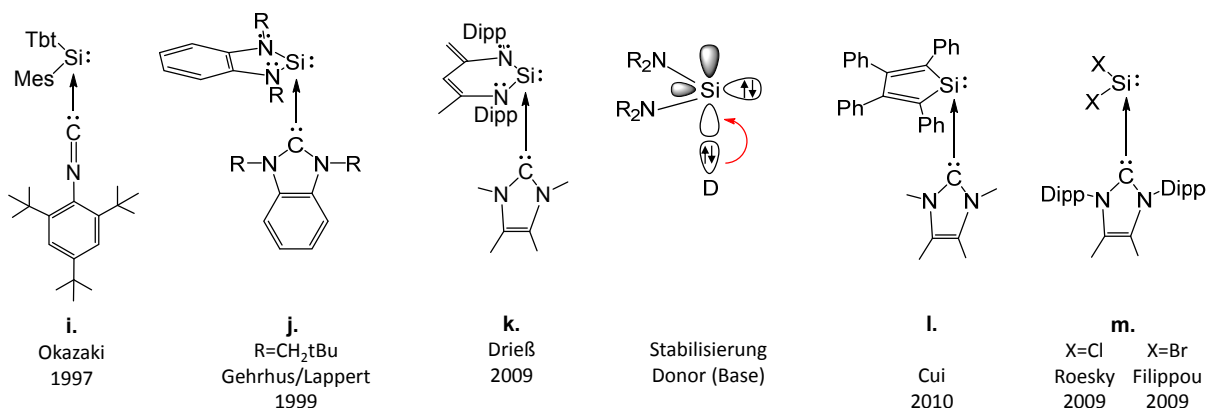
**Abbildung 4** Darstellung der Molekülorbitale aus den Wechselwirkungen der Fragmentorbitale: a) zwischen dem Heteroallylfragment mit dem Siliciumatom b) zwischen dem acyclischen Silylen mit dem C=C Fragment zum ungesättigten N-heterocyclischen Silylen<sup>[96]</sup>.

Durch diese (Heteroallylanion-)Wechselwirkung wird das antibindende Molekülorbital energetisch erheblich angehoben (LUMO  $2b_1$ ), sodass der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO substantiell vergrößert wird. Durch Bildung des Fünfringes am Silylen mit dem C=C-Bindungsfragmentes (Abbildung 4 b) treten zusätzliche Wechselwirkungen auf. Es erfolgt eine Erhöhung des Energieunterschiedes zwischen den Orbitalen  $1b_1$  und  $1a_2$ . Das HOMO ist nun das  $2b_1$  <sup>[3, 7, 8]</sup>. Das freie Elektronenpaar stellt sowohl beim gesättigten N-heterocyclischen Silylen als auch im acyclischen Silylen das HOMO-1 ( $1a_1$ ) dar.

1999 konnten *Kira et al.*<sup>[90, 97]</sup> zeigen, dass auch eine kinetische Stabilisierung eines cyclischen Silylens nur durch Einbringungen von vier  $\beta$ -ständigen Trimethylsilylgruppen (d in Abbildung 3) ohne zusätzlichen Einfluss von Stickstoffatomen im Ringssystem möglich ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von singulett Silylenen gelangen *Okazaki et al.*<sup>[98]</sup> (Abbildung 5).

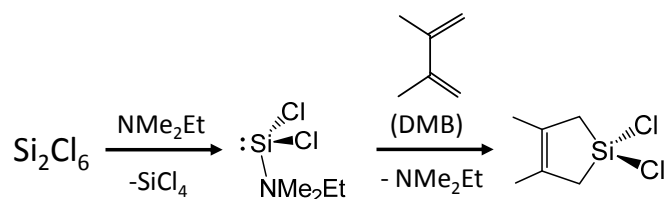
Hierbei erfolgte die Stabilisierung durch ein Isocyanid, das als externe Lewisbase (Donor) das LUMO des Silylens mit Elektronendichte absättigt.



**Abbildung 5** Stabilisierte Singulett-silylene. Schematische Orbitaldarstellung der Stabilisierung in N-heterozyklischen Silylenen mit externer Base<sup>[98-103]</sup>.

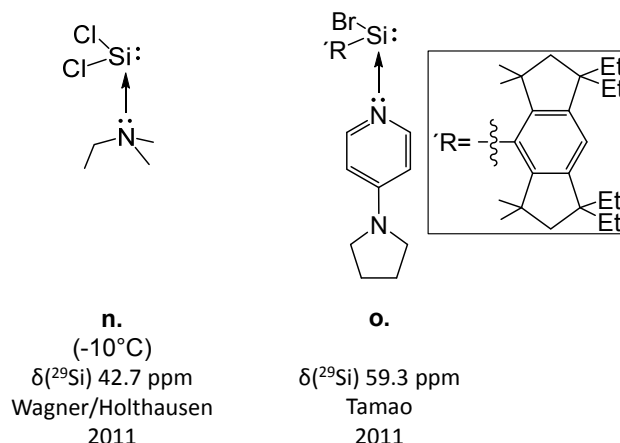
Eine weitere Möglichkeit für eine Stabilisierung konnte auch durch ein Carben als externe Base herbeigeführt werden (j-m in Abbildung 6). 2009 gelangen sowohl *Roesky et al.*<sup>[102]</sup> als auch *Filippou et al.*<sup>[103]</sup> eine Stabilisierung eines Dihalogensilylens durch Carbene. Leider haben meist isolierbare Silylene keine weitere katalytische Verwendung.

2011 gelangen *Wagner und Holthausen et al.*<sup>[32]</sup> (Schema 15) der indirekte Nachweis eines Dimethylethylamin stabilisiertem Dichlorsilylens (SiCl<sub>2</sub>—NMe<sub>2</sub>Et) mittels <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si (42.7 ppm) HECTOR-NMR und über die Abfangreaktion mit Dimethylbutadien (Schema 15).



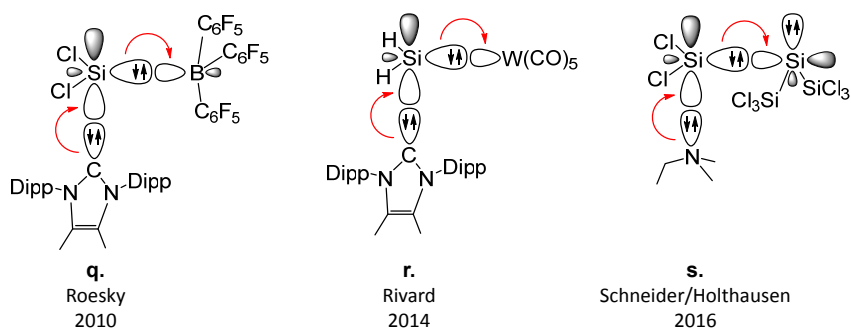
**Schema 15** Abfangreaktion des intermediär gebildeten Dichlorsilylens mit Dimethylbutadien (DMB) zum *cyclo*-Silapenten.

Im gleichen Jahr konnten *Tamao et al.*<sup>[104]</sup> ein Bromsilylen-Addukt mit 4-Pyrolidin-pyridin isolieren. Dieses zeigte eine <sup>29</sup>Si NMR Verschiebung von 59.3 ppm.



**Abbildung 6** Aminstabilisierte Singulett-silylene<sup>[32, 104]</sup>.

Das Konzept der Stabilisierung durch Adduktbildung mit Lewisbasen lässt sich noch weiter fassen (Abbildung 7). Hierbei erfolgt eine weitere Stabilisierung durch eine zusätzliche Koordination des freien Elektronenpaares des Silylen-Basen-Adduktes an eine Lewis-Säure (push-pull-Stabilisierung).



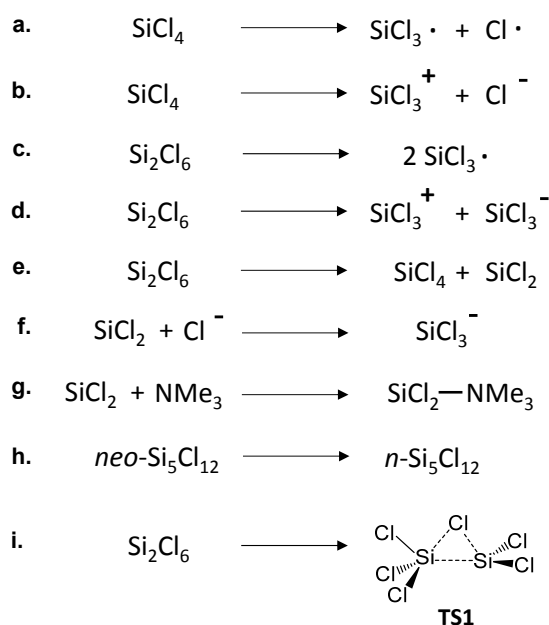
**Abbildung 7** Schematische Orbitaldarstellung der push-pull Stabilisierung von Silylenen mit externen Lewis Basen und -Säuren [5, 75, 105-109].

So gelangen *Roesky et al.* (2010)<sup>[105, 106]</sup> die Charakterisierung eines carbenstabilisierten Dichlorsilylen-Boran Adduktes. In ähnlicher Weise konnten *Rivard et al.* (2014)<sup>[5, 107, 108]</sup> ein Silylenaddukt koordiniert an einem Wolframcarbonylkomplex isolieren. 2016 gelangen *Holthausen et al.*<sup>[75]</sup> die umfassende Charakterisierung eines aminstabilisierten Silylenadduktes an  $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_3$  als Akzeptorgruppe. Konzeptionell stellen alle drei Strukturen Beispiele dar, welche das *push-pull*-Konzept zur Stabilisierung von Silylenen verdeutlichen. Insbesondere die Stabilisierung des Silylens an die  $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_3$ -Gruppe, welche ein weiteres basenstabilisiertes Silylen ist, verdeutlicht den ambiphilen Charakter der Silylene. Konzeptionell bietet solch eine Anordnung die Möglichkeit zum Aufbau dativgebundener höherer Silannetzwerke.

## 1.4 Motivation

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit quantenchemischen Berechnungen von Reaktionsmechanismen zur Bildung von Perchlorsilanen. Dies geschah in Kooperation mit experimentellen Untersuchungen. Durch das Verständnis der Reaktionsmechanismen sollte der Zugang zu weiteren bisher noch nicht synthetisierten Chlorsilanstrukturen aufgeklärt werden. Dabei lag der Fokus zunächst auf der Leistungsfähigkeit von quantenchemischen Methoden im Vergleich zu experimentellen Daten.

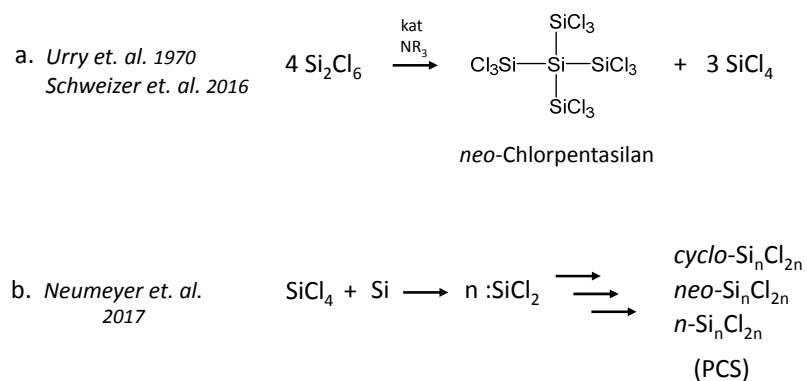
Im ersten Teil werden Si–Si-, Si–Cl- und Si–N-Bindungslängen, Bindungsenergien, Standardbildungsenergien, Thermochemie und Reaktionsenergien mit quantenchemischen Referenzmethoden betrachtet.



**Schema 16** Betrachtete Reaktionen der Perchlorsilane für Referenzrechnungen

Weiterführend wird eine quantenchemische Methode identifiziert, welche die Facetten der Chlorsilanreaktionen in Balance zum Rechenaufwand hinreichend beschreibt. Ergänzend wird die Berechnung von  $^{29}\text{Si}$  NMR Daten für Perchlorsilane mit dieser Methode eruiert und mit experimentell bislang bekannten Daten verglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird mit den ausgewählten Methoden der Reaktionsmechanismus von  $\text{SiCl}_2$  in der Gasphase (und in Lösung) zu höheren acyclischen und cyclischen Perchlorsilanen und deren Stabilität betrachtet.



**Schema 17** Betrachtete Reaktionen<sup>[58, 110, 111]</sup>

Basierend auf experimentellen Befunden zum selektiven Aufbau von Perchlorsilanen in Lösung, wird auch der Einfluss von Solvenseffekten auf die Reaktionsmechanismen aufgezeigt. Der Fokus liegt dabei auf der Reaktion von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  (*Urry et al.*) zu höheren Perchlorsilanen. Alle Intermediate und Produkte werden mit der ausgewählten quantenchemische Methode mit  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Rechnungen begleitet.



# 2

## 2 Benchmark-Rechnungen

In der Vergangenheit ließen sich höhere Chlorsilane meist nur in Form komplexer Polymergemische erhalten. Es konnten viele plausible mechanistische Vorstellungen annehmen. Einen Beitrag zum Verständnis dieser molekularer Prozesse, Strukturen und Eigenschaften kann die Quantenchemie leisten, insbesondere dann, wenn experimentelle Einblicke nicht oder nur in begrenzter Form vorliegen. Es lassen sich sowohl spektroskopische Daten, wie Schwingungs- und Kernresonanzspektren als auch Reaktionsenergien der Reaktionshyperflächen berechnen<sup>[112]</sup>.

Um dies durchzuführen steht eine Vielzahl an Rechenmethoden zur Verfügung. Diese lassen sich in vier Kategorien einteilen: *Ab-initio*-Rechnungen, DFT-Rechnungen, semiempirische Rechnungen und Molekülmechanik (MM)<sup>[113]</sup>.

Abhängig von der Problemstellung ist es wichtig die bestmögliche Methode in Vereinbarung mit Rechenaufwand und Genauigkeit auszuwählen. Die ersten quantenchemischen Berechnungen basierten auf der Hartree Fock (HF)-Methode<sup>[114-116]</sup>, die zu den *ab-initio*-Methoden gehört. In der HF-Methode wird die durch Näherung vereinfachte Schrödinger-Gleichung gelöst. Die so berechneten elektronischen Energien basieren auf einer vereinfachten Berechnung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Die Energiedifferenz zwischen der HF-Energie (im Basissatzlimit) und der exakten Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet<sup>[112]</sup>. Die Beschreibung der fehlenden Elektronkorrelation liefern die post-HF-Methoden wie Møller-Plesset-Verfahren<sup>[117]</sup> (MP2) und Coupled-Cluster (CCSD(T)-F12b)<sup>[118-120]</sup>. Mit Coupled-Cluster Rechnungen lassen sich hochgenaue Energien berechnen. Deswegen werden die Coupled-Cluster Energien häufig als Bezugswert (Benchmark) verwendet. Allerdings sind alle *ab initio*-Methoden

numerisch sehr aufwendig. Diese fordern durch die Größe der Moleküle einen sehr hohen Speicherbedarf (Festplatte oder Arbeitsspeicher) und lange Rechenzeiten. Die Dichtefunktionaltheorie stellt einen alternativen Ansatz zu den Wellenfunktionsbasierten (post-) Hartree-Fock-Methoden dar, denn die Dichtefunktionaltheorie<sup>[112]</sup> basiert auf der Berechnung der Energie auf Grundlage von Elektronendichten. Die Elektronendichte wird als Wahrscheinlichkeitsdichte definiert, als Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit Spin  $\sigma$  an einem Ort  $\vec{r}$  zu finden:

$$\rho(r_1) = N \iint \dots \int |\psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (1)$$

Das erste Theorem von Hohenberg und Kohn<sup>[121]</sup> besagt, dass die Energie eines Systems ein eindeutiges Funktional seiner Elektronendichte ist. Es gilt der Ausdruck:

$$E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (2)$$

Der erste Term ( $V_{Ne}$ ) ist systemabhängig und beschreibt ein externes Potential, das von den Kernen generiert wird. Der zweite Summand  $T[\rho_0]$  beschreibt die kinetische Energie und der dritte die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ( $V_{ee}$ ).  $T[\rho_0]$  und  $V_{ee}$  sind universell gültig und systemunabhängig.  $V_{ee}$  enthält den klassischen, exakt berechenbaren Coulombanteil, sowie nicht-klassische Anteile (Austausch, Korrelation).

$$V_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + V_{nk}[\rho_0] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + V_{nk}[\rho_0] \quad (3)$$

Diese Beschreibung ist formal exakt, allein die genaue Form für  $T[\rho_0]$  und  $V_{nk}[\rho_0]$  sind unbekannt. Das erste Theorem ist nur ein Existenzbeweis, jedoch braucht es einen Zugang zur Ermittlung der Grundgröße ( $\rho$ ). In ihrem zweiten Theorem zeigen Hohenberg und Kohn, dass das Hohenberg-Kohn-Funktional die niedrigste Energie eines Systems nur aus der korrekten Grundzustandsdichte liefert.

$$E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] \quad (4)$$

Kohn und Sham<sup>[51]</sup> erkannten, dass sich die Gleichungen vereinfachen, wenn man die Dichten nicht-wechselwirkender Elektronen betrachtet. Die Elektronendichte kann dann aus einer Slater Determinante (wie in der Hartree-Fock-Theorie), aufgebaut aus



Kohn-Sham Spinorbitalen als Lösung des Kohn-Sham-Operators, ermittelt werden<sup>[47, 50]</sup>.

In Analogie zu den Hartree-Fock-Gleichungen ergibt sich der Kohn-Sham Operator:

$$\hat{f}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{KS}(r_i) \quad (5)$$

Wie in der Hartree-Fock-Theorie ist die Beschreibung des effektiven Kohn-Sham Potentials  $V_{KS}$  problematisch; in diesem Term sind die nicht exakt berechenbaren, nicht-klassischen Beiträge zusammengefasst.

Die Gesamtenergie des Systems wird als Summe der Energie des nicht-wechselwirkenden Referenzsystems und dem Energiebeitrag aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung dargestellt. In Form geeigneter Funktionale für alle Beiträge wird dies so formuliert:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (6)$$

Hierin ist  $T_s$  die kinetische Energie der nicht-wechselwirkenden Elektronen,  $J$  ist die Coulomb-Energie (nur  $J$  und  $T_s$  können exakt beschrieben werden) und  $E_{xc}$  fasst Austausch, Korrelation sowie diejenigen Beiträge zur kinetischen Energie zusammen, die nicht durch  $T_s$  beschrieben werden. Der  $E_{xc}$  Term wird durch Näherungsformulierungen beschrieben und unterscheidet die Dichtefunktionale voneinander.

Moderne Dichtefunktionale sind meist noch um Dispersionskorrekturen<sup>[122-126]</sup> erweitert. Diese Korrekturen beschreiben langreichweitige Dispersions-wechselwirkungen und führen dadurch zu einer höheren Genauigkeit der Funktionale<sup>[127]</sup>. Ein Beispiel solcher Korrekturen stellen die D3-Dispersionkorrekturen<sup>[123, 124]</sup> von *Grimme et al.* dar.

## 2.1 Verwendete quantenmechanische Methoden

Als Goldstandard für genaue verlässliche Referenzrechnungen gilt von je her die hoch korrelierte Coupled-Cluster-Methode CCSD(T)<sup>[118]</sup>. Allerdings besitzt diese Methode meist ein langsames Konvergenzverhalten gezeigt an Bindungsenergien und Bindungslängen von kleinen Molekülen<sup>[128-131]</sup>. Sie braucht große Basissätzen kombiniert mit einer Extrapolation (zum Basissatzlimit). Ein schnelleres Konvergenzverhalten besitzt dagegen die Methode CCSD(T)-F12b<sup>[119, 120]</sup>. Beide Methoden wurden in dieser Arbeit als Basis für verlässliche Rechnungen in Verbindungen mit dem Programm MOLPRO<sup>[132,</sup>

<sup>133]</sup> eingesetzt. Die CCSD(T)-F12b Methoden verwenden die Basissätze VXZ-F12 ( $X=D,T,Q$ ), die für explizit korrelierte F12-Methoden<sup>[134]</sup> von *Peterson et al.* entwickelt wurden. Diese Basissätze haben die äquivalente Qualität zu den recht großen Basissätzen aug-cc-pVXZ ( $X=D,T,Q,5$ ) aus den CCSD(T)-Rechnungen. Die CCSD(T)-F12b Methoden bieten in dem Rechenformalismus auch die Option der Näherungen für den Coulomb Anteil zur Rechenbeschleunigung. Hierzu wurden die Hilfsbasissätze für explizit korrelierte Methoden VXZ/JKFIT ( $X=D,T,Q$ ) und AVXZ/MP2FIT ( $X=DT,Q$ ) verwendet. Des Weiteren wurde in der CCSD(T)-F12b Rechnung der vorgegebene Korrelationsfaktor  $1/\beta e^{-\beta r_{12}}$  mit  $\beta = 1$ ) benutzt. Die CCSD(T) Rechnungen wurden mit rechenintensiven augmentierten Basissätzen aug-cc-pVXZ ( $X=D,TQ,5$ ) durchgeführt (mit zusätzlichem diffusem Anteil)<sup>[134-140]</sup>. Die Ergebnisse für Geometrien (Bindungslängen) aus der CCSD(T) Methode konnten im Dreipunktschema (7d) nach *Peterson et al.*<sup>[129]</sup> bis zum Basissatzlimit extrapoliert werden. In der Formel steht hierbei  $X$  für die höchste Kardinalzahl der verwendeten Basissätze.

$$P_X = P^{CBS} + A e^{-(X-1)} + B e^{-(X-1)^2} \quad (7a)$$

$$P^{CBS} = P_X - A e^{-(X-1)} - B e^{-(X-1)^2} \quad (7b)$$

$$B = \frac{\left( (P_X - P_{X-2}) \cdot (e^{-(X-1)} - e^{-(X-2)}) \right) - \left( (P_X - P_{X-1}) \cdot (e^{-(X-1)} - e^{-(X-3)}) \right)}{\left( (e^{-(X-1)^2} - e^{-(X-1)}) - (e^{-(X-1)} - e^{-(X-2)}) \right) - \left( (e^{-(X-1)^2} - e^{-(X-2)^2}) - (e^{-(X-1)} - e^{-(X-3)}) \right)} \quad (7c)$$

$$A = \frac{(P_X - P_{X-1} - B) \cdot (e^{-(X-1)^2} - e^{-(X-2)^2})}{(e^{-(X-1)} - e^{-(X-2)})} \quad (7d)$$

Die berechneten Bindungslängen mit CCSD(T)-F12b zeigten schon ein Konvergenzverhalten mit dem Basissatz cc-pVDZ-F12. CCSD(T)-F12b Energien dagegen zeigten Unterschiede bei Extrapolationen. Der Hartree-Fock Anteil der CCSD(T)-F12b Energie wurde nach dem Zweipunktschema von *Karton* und *Martin et al.*<sup>[141, 142]</sup> extrapoliert (Gleichung 8b).  $X$  stellt hierbei wieder die Kardinalzahl des höchsten Basissatzes dar.

$$E_X = E_{CBS}^{HF} - A(X+1)e^{-9\sqrt{X}} \quad (8a)$$

$$E_{CBS}^{HF} = E_X + \frac{E_X - E_{X-1}}{\left( \frac{X}{X+1} e^{(9(\sqrt{X} - \sqrt{X-1}))} \right) - 1} \quad (8b)$$

Die Korrelationsenergien für die CCSD(T)-F12b Rechnungen wurden nach dem Schema von *Schwenke*<sup>[143]</sup> (Gleichung 9) extrapoliert. Dabei erfolgte die Extrapolation der CCSD-F12b Energie separat zu der (T)-Korrelationsenergie. Der F-Faktor stellt hierbei einen von *Hill*<sup>[144]</sup> optimierten Faktor für Korrelationsenergie dar (Tabelle 1).

$$E_{CBS}^{korr} = (E_X^{korr} - E_{X-1}^{korr})F + E_{X-1}^{korr} \quad (9)$$

**Tabelle 1** F Faktoren zur Extrapolation der Korrelationsbeiträge aus den CCSD(T)-F12b beiträgen

Korrelations- Beiträge	CBS (T,Q)
CCSD-F12b	1.36388
(T)	1.76947

Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpien wurden zusätzlich Kern-Valenz-Effekte berücksichtigt. Diese wurden mit CCSD(T)-F12b mit dem Basissatz cc-pVDZ-F12 berechnet. Dabei wurden die Subvalenzorbitale bei gleichzeitig eingefrorenen 1s Orbitalen von Silicium und Chlor mit den Valenzorbitalen korreliert (CV). In der Literatur<sup>[140]</sup> konnte gezeigt werden, dass im Falle von den Atomen der 1. und 2. Periode die Ergebnisse aus den Subvalenzrechnungen gleiche Größenordnungen besitzen wie die im Vergleich zu den Ergebnissen der weiterreichenden Kern-Valenz Rechnungen. Zur Berücksichtigung von Elektronen-Skalar-relativistischen Effekten ( $\Delta SR$ ) wurde der Formalismus von Douglas-Kroll-Hess<sup>[145-147]</sup> (DKH) angewendet unter Verwendung der CCSD(T) Methode und dem Basissatz aug-cc-pVDZ-DK. Die Berechnung der Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0$ ,  $\Delta_f H^{298}$  wurde vervollständigt mit experimentellen Spin-Orbit-Effekten ( $\Delta SO$ ) aus den Atomen. Der Formalismus zur Berechnung der Standardbildungsenthalpien mit Einbeziehung der zusätzlichen Näherungen wird in dem Kapitel 2.3 an geeigneter Stelle dargestellt. Als mögliche alternative rechengünstigere Benchmarkmethoden wurden die Composit-Methoden W1<sup>[148]</sup> von *Martin et al.* und CBS-QB3<sup>[149-150]</sup> von *Peterson et al.* getestet. Bei den Composit-Methoden wird zunächst eine Geometrie mit einer ressourceneffizienten Methode berechnet. Aufbauend darauf werden Einzelpunktrechnungen mit genauen Methoden (wie CCSD(T)) auf verschiedenem Niveau durchgeführt. Es erfolgen Rechnungen mit Basissätzen unterschiedlicher Basisatzqualität. Aus diesen Ergebnissen wird eine Extrapolation der Korrelationsbeiträge zum möglichst exakten Ergebnis vorgenommen.

Die W1 Methode musste aufgrund der technischen Beschränkungen auf 32 aktiven Orbitalen in der Berechnungen von relativistischen Effekten angepasst werden. Mit dem

ursprünglichen Rechenprotokoll war schon die Berechnung von  $\text{SiCl}_4$  nicht mehr möglich. Aus diesem Grund wurde in dem Rechenschritt zur Berechnung von relativistischen Effekten die Methode CCSD verwendet.

Zur Ermittlung einer performancestarken Arbeitsmethode wurden Dichtefunktional (DFT)-Methoden<sup>[151]</sup> gegen die rechenaufwendigere Referenzmethoden bzw. Benchmarkmethoden (CCSD(T)-F12b, CBS-QB3) getestet. Alle Berechnungen mit den Dichtefunktionalmethoden wurden mit dem Programm GAUSSIAN 09 (Revision D.01)<sup>[152]</sup> durchgeführt. Die Dichtefunktionalmethoden wurden in dieser Arbeit in die vier Klassen (meta-)GGA-, Hybrid-, long-range corrected und Doppelhybrid-Dichtefunktionale unterteilt. GGA-Funktionale (*Generalized Gradient Approximation*) sind Dichtefunktionale, die eine Ableitung der Elektronendichte an einem gegebenen Punkt verwendet. Sie sind vom Rechenaufwand günstig und unterscheiden sich in den verschiedenen Ansätzen für die Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergien. In dieser Klasse wurden die Methoden B97D<sup>[122, 127]</sup>, BP86<sup>[153-155]</sup>, BLYP<sup>[156-157]</sup>, PBE<sup>[158]</sup>, TPSS<sup>[159]</sup>, M06-L<sup>[160]</sup> und MN12-L<sup>[161]</sup> verwendet. M06-L und MN12-L gehören zu den meta-GGA Dichtefunktionalen. Sie sind eine Erweiterung der GGA-Funktionale.

Die Klasse der Hybridfunktionale wurde in dieser Arbeit repräsentiert durch die Funktionale B3LYP<sup>[153, 156, 162-163]</sup>, BPBE<sup>[153, 158]</sup>, PBE0<sup>[158, 164, 165]</sup>, B3PW91<sup>[166-168]</sup>, BMK<sup>[169]</sup>, M05<sup>[170]</sup>, M06<sup>[171]</sup>, M05-2X<sup>[171-174]</sup>, M06-2X<sup>[171]</sup>, M06-HF<sup>[174]</sup>, M11<sup>[175]</sup>, N12-SX<sup>[176]</sup>, MN12-SX<sup>[176]</sup>, MPW1K<sup>[177]</sup> und BH&HLYP<sup>[178]</sup>. In den Hybridfunktionalen wird die Austauschkorrelationsenergie nur zum Teil mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (GGA) berechnet. Der restliche Teil der Austauschenergie wird mit dem exakten Austausch aus der Hartree-Fock-Theorie (HF-Austausch) beschrieben. Hierzu werden die Kohn-Sham-Orbitale (KS-Orbitale) verwendet.

Darüber hinaus wurde auch die Klasse mit den langreichweitig korrigierten (long-range corrected) Dichtefunktionalen wie LC- $\omega$ PBE<sup>[179-181]</sup>, CAM-B3LYP<sup>[182]</sup> und  $\omega$ B97XD<sup>[183]</sup> getestet. Die verwendeten langreichweitigen Dichtefunktionale zeichnen sich durch eine Aufteilung des Austauschtermes in einen kurzreichweitigen und langreichweitigen Anteil. Dargestellt für LC- $\omega$ PBE:

$$E_{XC}^{\omega\text{PBEh}} = aE_X^{\text{HF},\text{sr}}(\omega) + (1 - a)E_X^{\text{PBE},\text{sr}}(\omega) + E_X^{\text{PBE},\text{lr}}(\omega) + E_C^{\text{PBE}} \quad (10)$$

Hierbei steht  $a$  ein Mischkoeffizient und  $\omega$  für ein individuell anpassbarer Parameter. Diese Klasse der Dichtefunktionale zeichnet sich durch die separierte Nutzung von HF-Austausch für den kurzreichweitigen und langreichweitigen Anteil.

Die DFT-Methoden wurden verwendet mit den Basissätzen def2-SVP<sup>[184, 185]</sup>, def2-TZVP<sup>[186]</sup>, def2-QZVP<sup>[186]</sup>, 6-31+G(d,p)<sup>[187-191]</sup> (abgekürzt als DIDZ; Desert Island Double Z)<sup>[192]</sup> und 6-311+G(4d2f)plus „mit extra Polarisationsfunktionen“ (MG3SXP)<sup>[193]</sup>. Durch die Steigerung von kleinen zu größeren Basissätzen sollte ein Konvergenzverhalten der Basissätze abgebildet werden. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Dispersionskorrekturen D2<sup>[122]</sup> und D3<sup>[123-125]</sup> (0 *damping*; Dämpfung) auf die Ergebnisse der DFT Methoden untersucht. Bei der Dichtefunktionalmethodenklasse (meta-)GGA wurde die Option der RI-Näherungen (resolution of identity) für den Coulomb Anteil im Dichtefunktional zur Rechenbeschleunigung genutzt<sup>[194]</sup>. Damit kann die Rechenzeit gesenkt werden. Die Näherung verlangt den Einsatz von Hilfsbasissätzen, welche durch den Formalismus im Programm Gaussian (von Frisch) erzeugt wurden.

In früheren Arbeiten wurde adressiert, dass alle Dichtefunktionale von Truhlar mit der Verwendung eines höheren Integrationsgitters profitieren<sup>[195, 196]</sup>. Im Programm Gaussian wurde durch das Funktionswort „int(grid=ultrafine)“ aktiviert.

Die vierte Klasse stellen die Doppelhybridfunktionale B2PLYP(-D2, D3)<sup>[123, 197, 198]</sup> und B2GP-PLYP(-D2,-D3)<sup>[199, 200]</sup> dar. Dabei werden zur Beschreibung des Korrelationssterms zusätzliche Terme aus der Störungstheorie zweiter Ordnung PT2 (Perturbation Theory second order) verwendet und ebenfalls unbesetzte KS-Orbitale in den Berechnungen berücksichtigt. Der Austausch-Korrelationsterm ist zusammen-gesetzt aus:

$$E_{XC}^{DHF} = (1 - a_x)E_X^{DFT} + a_x E_X^{HF} + (1 - a_c)E_c^{DFT} + a_c E_c^{PT2} \quad (11)$$

Hierbei sind  $a_x$  und  $a_c$  Mischparameter für die DFT bzw. Störungskorrelationsenergie  $E_c^{PT2}$ . Für das Doppelhybridfunktional B2PLYP sind die Parameter  $a_x=0.53$  und  $a_c=0.27$ . Die Störungskorrelationsenergie wird wie folgt beschrieben:

$$E_c^{PT2} = \frac{1}{4} \sum_{ia} \sum_{jb} = \frac{[(ia|jb)-(ib|ja)]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (12)$$

$\varepsilon$  sind die Eigenwerte der KS-Orbitale. Die Indizes  $i$ ,  $j$ ,  $a$  und  $b$  entsprechen besetzten und virtuellen Orbitalen.

Diese Berechnungen wurden mit dem Programm ORCA<sup>[201]</sup> durchgeführt unter Verwendung der zusätzlichen Funktionswörter Tightscf, Nofinalgrid, Grid4 und GridX4. Die Doppelhybridfunktionale werden mit den Basissätzen def2-TZVPP und def2-QZVPP<sup>[186]</sup> getestet (def2-QZVPP ist gleich mit def2-QZVP für (Si, Cl, N, C und H). Der Bedarf an großen Basissätzen in den Doppelhybridfunktionalen liegt begründet in dem intrinsischen Anteil der MP2-Methode<sup>[117, 202, 203]</sup> (Møller-Plesset). Durch den Anteil von MP2 in den Doppelhybridfunktionalen in Verbindung von großen Basissätzen gelten diese als sehr rechenintensiv. Aus diesem Grund wurden die Doppelhybrid-Rechnungen mit den Näherungen RIJCOSX (chain-of-spheres-Näherung) im SCF Teil und RI Näherung (resolution of identity) im MP2 Teil unter Verwendung der jeweiligen Hilfsbasissätze def2-TZVPP/J, def2-QZVPP/J und def2-TZVPP/C, def2-QZVPP/C<sup>[204, 205]</sup> durchgeführt.

Die Abweichungen der DFT-Methoden wurden untersucht mit Betrachtung des mittleren absoluten Fehlers (MAE) und der Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers (RMSD).

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - x_i|}{n} \quad (13)$$

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^T (x_{1,t} - x_{2,t})^2}{T}} \quad (14)$$

NMR Rechnungen erfolgten auf den berechneten Strukturen mit der DFT Methode SMD-RI-M06-L/6-31+G(d,p) (SMD<sup>[206]</sup>; Toluol). Für die NMR Rechnungen wurde das NMR Modul<sup>[207, 208]</sup> in dem Programm ADF<sup>[209, 210]</sup> verwendet. Relativistische Spin-Bahn-Kopplungen wurden in den NMR Rechnung mit dem zweikomponentigen Formalismus der ZORA-Näherung<sup>[211-214]</sup> berücksichtigt (zeroth order regular approximation). Hierbei wurden die DFT-Methoden RPBE<sup>[158, 215]</sup>, revPBE<sup>[158, 216]</sup>, mPBE<sup>[217]</sup>, OPBE<sup>[218, 219]</sup>, PBE0, OLYP<sup>[156, 219-221]</sup>, B3LYP, B1LYP<sup>[222]</sup>, KMLYP<sup>[223]</sup>, O3LYP<sup>[224]</sup>, BH&H<sup>[178]</sup>, BH&HLYP, HTBS<sup>[158, 225]</sup>, B1PW91<sup>[222]</sup>, mPW1PW<sup>[226]</sup> und MPW1K<sup>[227]</sup> getestet. Die Rechnungen im ADF Programm fanden unter Verwendung des Slater Type Orbitalsatzes TZ2P<sup>[228]</sup> statt und dessen zugehörigen relativistischen Basissatzes. Zusätzlich erfolgten die NMR Rechnungen unter Anwendung des Solventsmodells COSMO<sup>[229, 230]</sup> (Toluol,  $\varepsilon = 2.38$ , Solvensradius 3.48 Å). Zur Charakterisierung von Minima und Übergangszuständen wurden Frequenzanalysen durchgeführt, wobei Minima

ausschließlich positive und Übergangszustände genau einen negativen Eigenwert in der diagonalisierten Hessematrix besitzen. Alle im Folgenden implizierten Konnektivitäten zwischen Übergangszuständen und Minima wurden durch IRC (intrinsic reaction coordinate<sup>[231]</sup>) Rechnungen verifiziert.

Orbitalwechselwirkungen wurden mit der DFT-Methode M06-2X/6-31+G(d,p) auf RI-M06-L/DIDZ Strukturen durchgeführt unter Verwendung des NBO Programms 6.0<sup>[232]</sup> integriert in Gaussian.

Die in dieser Arbeit diskutierten Rechnungen erfolgten auf dem „Pauli“-Linux Cluster der Arbeitsgruppe Holthausen, dem Linux-Cluster<sup>[233]</sup> des Center for Scientific Computing (CSC) der Goethe-Universität Frankfurt am Main sowie dem HHL-Rechner am Hochschulrechenzentrum TU Darmstadt<sup>[234]</sup>. Die rechenintensiven CCSD(T)-F12b und CCSD(T)-Rechnungen<sup>1</sup> wurden mit Hilfe von *Dr. Diefenbach* (Arbeitskreis Holthausen) berechnet.

## 2.2 Struktur-Benchmark-Rechnungen an Chlorsilanen

Die Benchmark-Rechnungen (Kalibrierungsrechnungen) dienen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der verwendeten quantenchemischen Rechenmethoden für das untersuchte System sowohl im Hinblick auf Strukturen als auch auf Reaktionsenergien. Im ersten Teil der Untersuchung erfolgte zuerst ein Vergleich zwischen experimentellen Chlorsilanstrukturen aus diffraktometrischen Messungen und Referenzrechnungen mit den höherwertigen *ab initio* Methoden CCSD(T) und CCSD(T)-F12b. Es folgte darüber hinaus der Vergleich von experimentellen Standardbildungsenthalpien (Atomisierungsenergien) und Ionisierungsenergien von Chlorsilanen ( $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3^+$ ,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ). Nach den Referenzrechnungen mit hoher Genauigkeit wurde die Tragfähigkeit von DFT-Methoden evaluiert.

### 2.2.1 Referenzstrukturen mit Si–Cl-, Si–Si-, Si–N-Bindungslängen

Für eine einheitliche Betrachtung wurde zuerst die Beschreibung von Si–Cl-, Si–Si- und Si–N-Bindungslängen untersucht. Die experimentellen Referenzwerte wurden aus diffraktometrischen<sup>[235-241]</sup> Untersuchungen herangezogen. Die Referenzrechnungen für die Optimierung der Chlorsilane erfolgte mit den Methoden CCSD(T) und CCSD(T)-F12b

---

<sup>1</sup> Ein Teil der optimierten Strukturen mit der CCSD(T)-Methode wurden aus dem Praktikumsbericht 2012 von M. Förster, betreut von Dr. Diefenbach, entnommen.

unter Verwendung der Basissätze aug-cc-pVXZ ( $X = D, T, Q, 5$ ) und cc-pVXZ-F12b ( $X = D, T, Q$ )<sup>[134-140]</sup>.

Die Betrachtung der Struktur erfolgte zunächst für die Si–Cl-Bindungslänge in SiCl<sub>4</sub>. Der Vergleich der Literaturwerte untereinander ergab einen Unterschied von 0.2 pm für die Si–Cl-Bindungslänge. Damit liegt der Unterschied der Literaturwerte untereinander innerhalb der angegebenen experimentellen Unsicherheiten von  $\pm 0.34$  und  $\pm 0.4$  pm (siehe Tabelle 2) der jeweiligen Messungen. Die CCSD(T)-Methode unter Verwendung des aug-cc-pV5Z Basissatzes erreicht eine Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Hedberg<sup>[237]</sup> ( $\Delta 0.1$  pm) und Chase<sup>[236]</sup> ( $\Delta 0.3$  pm). Damit sind die Abweichungen innerhalb der experimentellen Unsicherheiten. Allerdings zeigt CCSD(T) noch beim Übergang vom Quadrupel- zum Quintupelbasissatz immer noch eine Verkürzung der Si–Cl-Bindung von 0.6 pm. Die Drei-Punkt-Extrapolation<sup>[129]</sup> mit D, T, Q führt zu einer Bindungslänge, die eine Abweichung von 0.7 pm aufweist. Diese Abweichung ist somit außerhalb der Literaturwerte unter Einbeziehung der experimentellen Unsicherheiten. Dagegen zeigt die Extrapolation T, Q, 5 mit dem Basissatz höherer Kardinalszahl eine Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die CCSD(T)-F12b Methode hat schon bei dem Basissatz cc-pVDZ-F12 mit double- $\zeta$ -Qualität eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ( $\Delta 0.1$  pm).

**Tabelle 2** Vergleich der berechneten und experimentellen Si–Cl-Bindungslänge von SiCl<sub>4</sub>.

	$201.73 \pm 0.34^a$	
	$201.9 \pm 0.4^b$	
	CCSD(T)/ aug-cc-pVXZ	CCSD(T)-F12b/ cc-pVXZ-F12
D	206.7	201.8
T	203.7	201.9
Q	202.6	201.9
5	202.0	-
CBS(D,T,Q)	202.6	201.9
CBS(T,Q,5)	201.7	-

<sup>a</sup>M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998**, Monograph 9, 902.

<sup>b</sup>R. R. Ryan, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 4986.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse an Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> gezeigt. Die extrapolierten Bindungslängen aus CCSD(T)-Berechnungen (CSB(D,T,Q)) entsprechen den Ergebnissen aus den CCSD(T)-F12b Rechnungen. Der Vergleich der berechneten Si–Cl Bindungslängen ergibt eine Übereinstimmung mit den Literaturwerten von *Brockway et al.* (c) und *Iwasaki et al.* (d).



Die berechneten Si–Si-Bindungslängen stimmen mit allen Literaturwerten unter Berücksichtigung der experimentellen Unsicherheiten überein. Beste Übereinstimmung hat die berechnete Si–Si-Bindungslänge in Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit dem experimentellen Wert von *Brockway et al.* (c).

**Tabelle 3** Vergleich der berechneten und experimentellen Si–Cl- und Si–Si-Bindungslängen von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

	R <sub>Si-Cl</sub> : 201.0 ± 1.0 <sup>a</sup>	R <sub>Si-Si</sub> : 224.0 ± 6.0		
	R <sub>Si-Cl</sub> : 201.4 ± 1.0 <sup>b</sup>	R <sub>Si-Si</sub> : 229.4 ± 5.0		
	R <sub>Si-Cl</sub> : 200.0 ± 5.0 <sup>c</sup>	R <sub>Si-Si</sub> : 232.0 ± 6.0		
	R <sub>Si-Cl</sub> : 202.0 ± 2.0 <sup>d</sup>	R <sub>Si-Si</sub> : 234.0 ± 6.0		
	R <sub>Si-Cl</sub> : 200.9 ± 0.4 <sup>e</sup>	R <sub>Si-Si</sub> : 232.4 ± 3.0		
	CCSD(T)/ aug-cc-pVXZ	CCSD(T)-F12b/ cc-pVXZ-F12		
	R <sub>Si-Cl</sub>	R <sub>Si-Si</sub>	R <sub>Si-Cl</sub>	R <sub>Si-Si</sub>
D	207.8	235.0	202.9	232.9
T	204.8	234.0	203.0	232.9
Q	203.7	233.4	203.0	232.9
CBS(DTQ)	203.0	233.0	-	-

<sup>a</sup>D. A. Swick, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1499.

<sup>b</sup>Y. Morino, *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 185.

<sup>c</sup>O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 1836.

<sup>d</sup>M. Iwasaki, *J. Chem. Soc. Jap.*, **1948**, 69, 104.

<sup>e</sup>J. Haase, *Z. Naturforsch.*, **1973**, B28a, Nos. 3/4, 542.

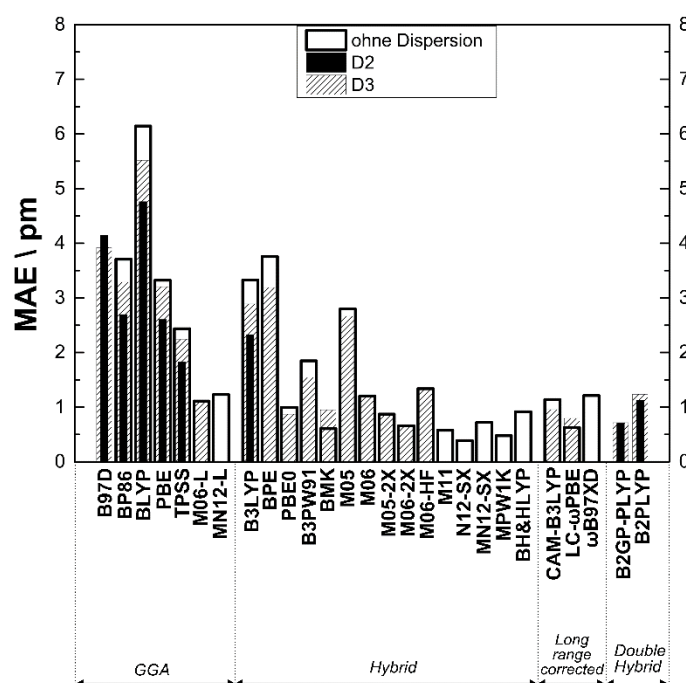
Die Auswertungen der Daten für SiCl<sub>4</sub> und Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> zeigten, dass die Methode CCSD(T)-F12b mit dem Basissatz cc-pVDZ-F12 eine zuverlässige Methode für Strukturoptimierungen ist. Aus diesem Grund wird diese praktikable Methode zur weiteren Strukturoptimierung von *neo*-Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub> für Referenzrechnungen verwendet. Allerdings gibt es keine gasphasendiffraktometrische Untersuchung von *neo*-Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>. Somit können nun berechnete Bindungslängen (in der Gasphase) nur mit denen aus der Kristallstruktur<sup>[32]</sup> verglichen werden. Dieser Vergleich liefert einen Einblick auf strukturelle Änderung von der Gasphase zum Kristall. Die berechneten Si–Si-Bindungslängen mit CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 (233.7 pm) stimmen innerhalb der experimentellen Unsicherheit mit denen im Kristall<sup>[47]</sup> (233.7 ± 0.2 pm) überein. Auch der Unterschied zwischen den berechneten Si–Cl-Bindungen (203.2 pm) und den Kristallmessungen (202.7 ± 0.5 pm) liegen innerhalb der experimentellen Unsicherheit von 0.5 pm.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Methode CCSD(T)-F12b mit dem Basissatz cc-pVDZ-F12 eine Möglichkeit für verlässliche Geometrieoptimierungen von Chlorsilanen bietet. Die berechneten Strukturen stimmen mit denen aus den Experimenten überein. Die Verwendung der größeren Basissätze cc-pVTZ-F12 und cc-pVQZ-F12 lieferten die gleichen Bindungslängen wie mit cc-pVDZ-F12. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die berechnete Gasphasenstruktur von  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  unter Verwendung der Methode CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 mit der experimentellen Kristallstruktur bezüglich der Si–Cl- noch Si–Si-Bindungen übereinstimmt.

Aus der Literatur<sup>[242]</sup> ist bekannt, dass eine theoretische Beschreibung einer Donor-Akzeptorbindung (z. N–B-Bindung) eine Herausforderung ist. Es konnte in der Literatur gezeigt werden, dass eine derartige Bindung durch Phasenänderung stark beeinflusst wird. So kommt es beispielhaft an  $\text{HCN–BF}_3$  beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase (Kristall) zu einer Verkürzung der N–B-Bindung um 84 pm und bei  $\text{CH}_3\text{CN–BF}_3$  um 38 pm<sup>[243]</sup>. Der Effekt der Phasenabhängigkeit ist auch bei einem  $\text{X}_2\text{Si–NR}_3$  System zu erwarten. Die Erstellung einer Referenzstruktur ist wichtig. Somit wurde mit der evaluierten Rechenmethode CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 das neutrale Si–N-System  $\text{SiCl}_2\text{–NMe}_3$  untersucht.  $\text{SiCl}_2\text{–NMe}_3$  ist auch ein zentrales Intermediat in dieser Arbeit, da diese für den Aufbau von selektiven Chlorsilanenstrukturen identifiziert werden konnte (siehe Kapitel 3.4). Bis dato gab es auch nur eine Kristallstruktur von einem basenstabilisiertem Dichlorsilylen, welches an ein Carben koordiniert ist (*Roesky et al.*)<sup>[102]</sup>. Von  $\text{SiCl}_2\text{–NMe}_3$  existiert derzeit keine diffraktometrische Messung. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die erste berechnete Struktur (gasphase) von dem basenstabilisierten Silylen  $\text{SiCl}_2\text{–NMe}_3$  auf dem Rechenniveau CCSD(T)-F12b erstellt. Die Berechnung ergab eine Si–N-Bindungslänge in  $\text{SiCl}_2\text{–NMe}_3$  von 204.6 pm. Dies zeigte sich sowohl mit dem Basissatz cc-pVDZ-F12 als auch mit dem größeren Basissatz cc-pVTZ-F12. Im Folgenden wurde diese Si–N-Bindungslänge für weitere Rechnungen als Referenz herangezogen.

## 2.2.2 Vergleich von DFT-Strukturen

Es wurde auch die Zuverlässigkeit der DFT-Strukturen von Chlorsilanen untersucht. Als Referenz dienten die vorher als valide evaluierten CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 Strukturen. Der Fokus lag hierbei auf den Si–Cl-, Si–Si- und Si–N-Bindungslängen in  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ . Es wurden DFT-Methoden mit den def2 Basissätzen von Ahlrichs<sup>[186]</sup> bis zur Quadrupel- $\zeta$ -Qualität getestet. Des Weiteren wurde die Basisatzfamilie basierend auf Pople mit DIDZ<sup>[192]</sup> (6-31+G(d,p)) und dem größeren Basissatz MG3SXP<sup>[193]</sup> (6-311+G(4d2f)plus) verwendet.



**Abbildung 8** Darstellung der mittleren absoluten Fehler (MAE) für die Bindungslängen Si–Cl, Si–Si und Si–N in pm. Getestet wurden DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-QZVP mit den Dispersionskorrekturen D2 und D3.

In allen Untersuchungen wurden die DFT-Methoden in die Klassen GGA, Hybrid, Long-range corrected (langreichweitig korrigierten) und Double hybrid (Doppelhybrid) zusammengefasst. Für Details bezüglich der Einteilung Kapitel siehe 2.1 Seite 31 und die Übersichtsartikel in der Literatur<sup>[124, 151, 244-247]</sup>. Zunächst wurde der Einfluss der Dispersionskorrekturen von Grimme *et al.* (D2, D3) auf die Si–Cl-, Si–Si- und Si–N-Bindungslängen in  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  untersucht (Abbildung 8). Im Folgenden wird teilweise auf die Charakteristik der einzelnen Methoden eingegangen.

Zunächst werden nur die Ergebnisse diskutiert, die mit dem Basissatz def2-QZVP erhalten wurden. Dieser Basissatz wurde unter anderem bei der Entwicklung der Dispersionskorrekturen von Grimme<sup>[127, 248]</sup> verwendet. Die Rechtfertigung für die Wahl eines solch großen Basissatzes liegt meist in der Verringerung des Basis-Superpositionsfehlers (BSSE)<sup>[249-251]</sup>. Der BSSE ist eine Rechenungenauigkeit, die aufgrund von „endlichen“ Basissätzen auftritt. Dabei verwendet ein Monomer (oder ein Teil eines Moleküls), da sein eigener Basissatz klein (bzw. endlich) ist, einen Teil eines zweiten Monomers (bzw. anderen Teil des Moleküls) mit und dadurch ergibt sich eine Absenkung der elektronischen Energie ab. Für ein Dimer (aus den beiden Monomeren) bedeutet dies, dass die Energie des Dimers nicht mehr gleich der Summe der Monomere ist. Ein Dimer ist somit künstlich stabilisiert gegenüber den Monomeren. Die Benutzung von zusätzlichen Basisfunktionen des anderen Monomers ist besonders ausgeprägt, wenn kurze Bindungsabstände vorliegen.

Beim Einsatz der größeren Basissätze zeigen fast alle Dichtefunktionale zu lange Bindungen besonders bei der Si–N-Bindung (Abbildung 8). Durch die Dispersionskorrektur wird der MAE (mittlerer absoluter Fehler) für die Bindungslängen meist verringert (Abbildung 8 und Tabelle S2-S6 im Anhang), aber die Si–N Bindung wird dennoch zu lang beschrieben.

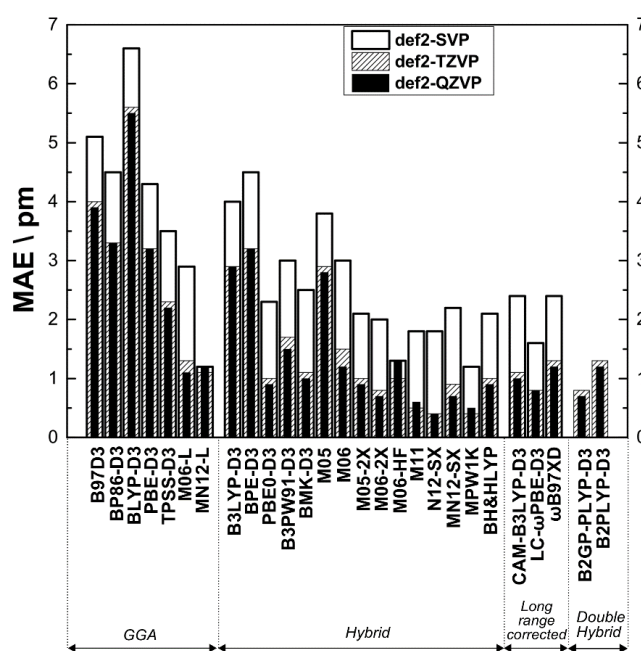
Ausnahmen hierbei sind die DFT-Funktionale BMK und LC- $\omega$ PBE. Diese beiden DFT-Funktionale liefern von den getesteten Funktionalen ohne zusätzliche Dispersionskorrekturen die besten Ergebnisse. Bei weiterer Betrachtung zeigt sich auch, dass durch die zusätzliche Dispersion speziell die Si–Si-Bindung in größeren Chlorsilanen, wie *neo*-Pentachlorsilan, zu kurz beschrieben wird. Dies ist bei den Dichtefunktionalen BMK mit  $-2.2$  pm und LC- $\omega$ PBE: mit  $-1.9$  pm besonders auffällig.

Der Vergleich zwischen D2 und D3 Dispersionskorrektur zeigt nur eine kleinere Änderung des MAEs von  $\sim 0.5$  pm über alle betrachteten Bindungslängen. In allen weiteren Untersuchungen wird nur die D3-Korrektur angewendet. Mit Fokus auf die spätere Verwendung zeigte die D3 Korrektur auch bessere Ergebnisse für Reaktionsenergien.

Ausnahmen stellen die DFT-Funktionale von Truhlar *et al.* dar, da bei diesen die D3 Korrektur keine Verbesserung für die untersuchten Silanbindungen erbringen. Die von Truhlar entwickelten Dichtefunktionale (M06-L, MN12-L, M11, N12-SX, MN12-SX bzw. allgemein M0X) profitieren kaum oder gar nicht von der Dispersionskorrektur von Grimme. Es wird angenommen, dass diese Funktionale nicht oder kaum von der Disper-

sionskorrektur profitieren, weil die Dispersion schon inhärent in den Funktionalen enthalten ist. Aus diesem Grund sind die Dispersionskoeffizienten (S8) für diese Funktionalen sehr klein<sup>[124]</sup>. Allerdings gibt es auch in der Literatur eine Untersuchung<sup>[252]</sup>, die am Beispiel eines Argon Dimers zeigt, dass die Dispersion nicht richtig von den M0X-Dichtefunktionalen beschrieben wird und deswegen diese keine Dispersion bzw. die Dispersion nicht physikalisch richtig beinhaltet ist.

In Abbildung 9 ist das Basissatzverhalten der def2-Basissätze für die verschiedenen DFT-Methoden dargestellt. Beste Ergebnisse zeigen sich in Verbindung mit dem Basissatz def2-QZVP. Der mittlere absolute Fehler für die Bindungslängen wird immer größer von def2-QZVP über def2-TZVP zu def2-SVP. Der Übergang von def2-TZVP zu def2-SVP erhöht den MAE um 1 pm. Der Übergang von def2-TZVP zu def2-QZVP führt meist nur zu einer geringen Verbesserung von 0.2 pm. Erstaunlicherweise verbessern die höheren def2 Basissätze die Ergebnisse der Funktionale MN12-L und M06-HF von Truhlar nicht.

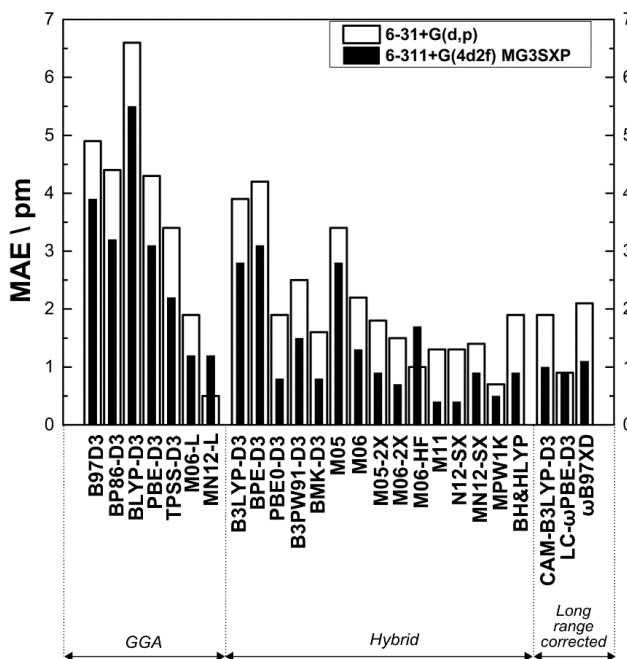


**Abbildung 9** Darstellung der mittleren absoluten Fehler (MAE) für die Bindungslängen Si–Cl, Si–Si und N–Si in pm. Vergleich der DFT-Methoden mit den Basissatz def2-SVP, def2-TZVP und def2-QZVP.

Trotz allem zeigen die Truhlar Dichtefunktionale (M06-L, MN12-L, M11, N12-SX, MN12-SX, M0X und MPW1K) eine höhere Genauigkeit. In der Dichtefunktionalklasse GGA schneiden MN12-L und M06-L sehr gut ab. MPW1K und LC- $\omega$ PBE besitzen auch eine höhere Genauigkeit innerhalb ihrer jeweiligen Dichtefunktionalklasse. Die Doppelhybrid-Funktionalen (B2GP-PLYP-D3) gelten allgemein als verlässliche Methoden<sup>[253-255]</sup>, dies zeigt sich auch hier. Leider beinhaltet diese Klasse der Funktionale einen MP2

Anteil zum Erfassen von zusätzlicher Korrelation, welcher bezüglich der Einsetzbarkeit für größere Systeme Grenzen setzt.

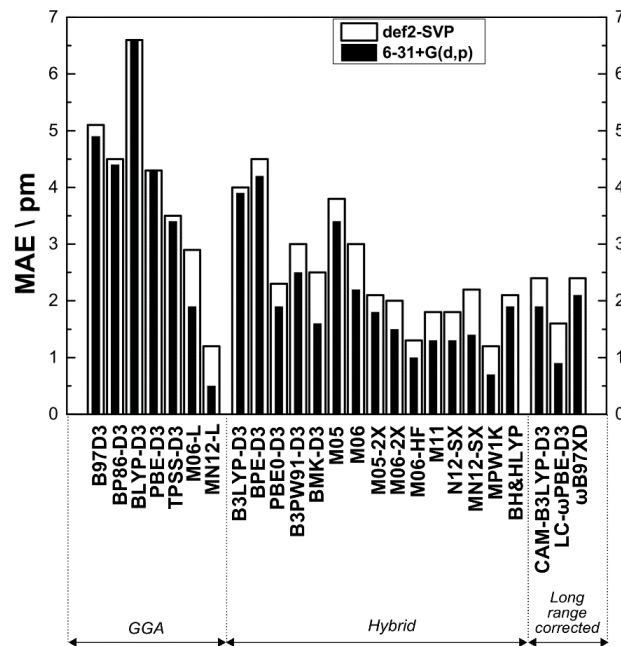
Da alle Funktionale bei der Untersuchung innerhalb der Ahlrichs-Basissätze erst mit dem def2-TZVP Triple- $\zeta$ -Basissatz die gewünschte Genauigkeit erreichen, wurde auch der Double- $\zeta$ -Basissatz DIDZ (6-31+G(d,p)) getestet (Abbildung 10). Für die Betrachtung des Konvergenzverhaltens wurde auch der größere Triple- $\zeta$ -Basissatz MG3SXP (6-311+G(4d2f)) eingesetzt.



**Abbildung 10** Darstellung der mittleren absoluten Fehler (MAE) für die Bindungslängen Si-Cl, Si-Si und N-Si in pm. Vergleich der DFT-Methoden mit den Basissätzen 6-31+G(d,p) (DIDZ) und 6-311+G(4d2f) (MG3SXP).

Abbildung 10 zeigt, dass durch den Einsatz des Triple- $\zeta$ -Basissatzes MG3SXP der MAE um  $\sim 1$  pm gesenkt wird. Unter Verwendung dieser Basissätze zeigen die Truhlar Dichtefunktionale (M06-L, MN12-L, M11, N12-SX, MN12-SX, M0X und MPW1K) eine gute Performance. In der Klasse der Hybridfunktionale stellen PBE0-D3, BMK-D3 und MPW1K zu den genaueren Methoden. Mit ähnlicher Genauigkeit arbeitet LC- $\omega$ PBE aus der Klasse der langreichweitig korrigierten Dichtefunktionale.

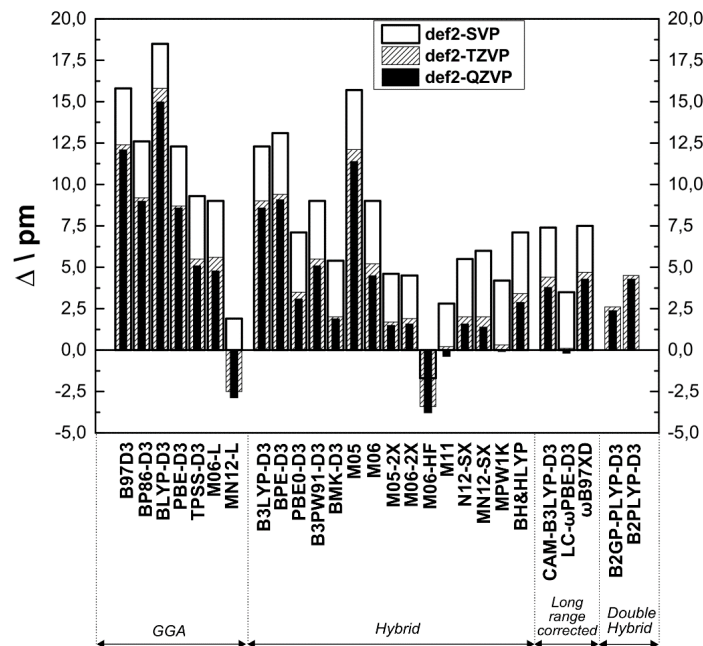
Um die Möglichkeit zur Berechnungen von größeren Chlorsilanstrukturen wurde die Untersuchung nochmal fokussiert auf die double- $\zeta$ -Basissätze DIDZ und def2-SVP. Abbildung 11 zeigt, dass DIDZ stets einen kleineren MAE im Vergleich zu dem def2-SVP Basissatz besitzt.



**Abbildung 11** Darstellung der mittleren absoluten Fehler (MAE) für die Bindungslängen Si–Cl, Si–Si und N–Si in pm. Vergleich der DFT-Methoden mit den Basissätzen def2-SVP und 6-31+G(d,p) (DIDZ).

In der Klasse der GGAs zeigen M06-L und MN12-L mit einem MAE von 2.0 pm und 0.5 pm die besten Ergebnisse. In der Klasse der Hybriddichtefunktionale sind bevorzugten Methoden MPW1K, BMK-D3 und LC- $\omega$ PBE in der Klasse der langreichweitig korrigierten Dichtefunktionale.

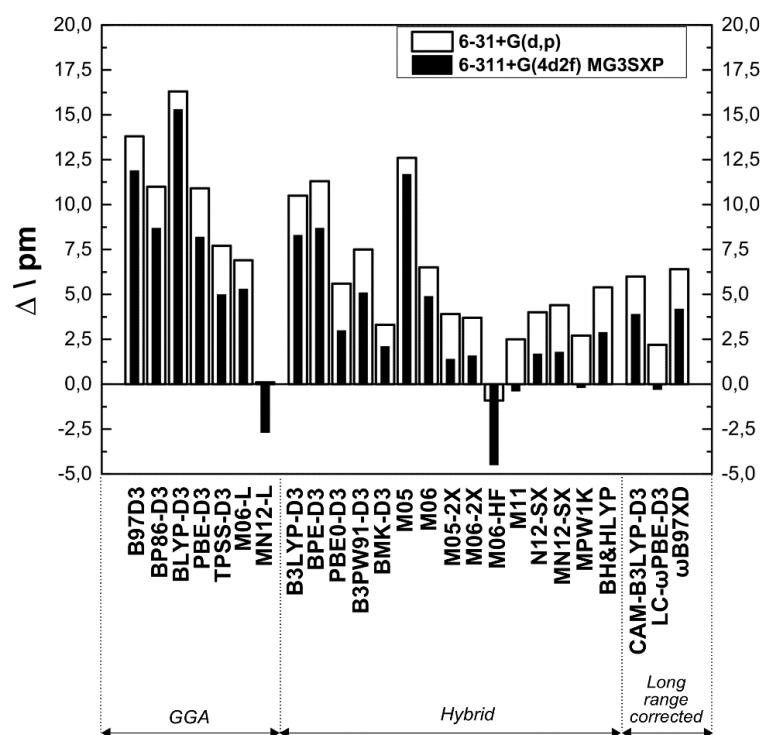
Abbildung 8 bis Abbildung 11 zeigen die zusammenfassenden Darstellungen der MAEs über alle Bindungslängen wie Si–Cl, Si–Si und N–Si. Abbildung 12 und Abbildung 13 stellen den größten Ursprung des Fehlers der jeweiligen Methode für die MAEs dar.



**Abbildung 12** Darstellung der Abweichung der N–Si Bindungslänge bei  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  in pm. Vergleich der DFT-Methoden mit den Basissätzen def2-SVP, def2-TZVP und def2-QZVP.

Die größte Abweichung für alle Methoden zeigt sich bei der Beschreibung der Si–N-Bindungslänge in  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ . Die Verbesserung des Basissatzes von def2-SVP über def2-TZVP zu def2-QZVP führt zu einer Verkürzung der Bindung (Abbildung 12). Auffällig ist dabei, dass einige Dichtefunktionale wie MN12-L, MPW1K und LC- $\omega$ PBE schon sehr gute Ergebnisse mit dem kleinen Basissatz def2-SVP liefern, und sich durch die Verbesserung des Basissatzes (def2-QZVP) dann zu kurze Si–N-Bindungen ergeben (MN12-L, M06-HF). Dieser Trend stellt es sich auch in Abbildung 13 mit den Basissätzen DIDZ und MG3SXP dar. Zu kurze Bindungen könnten später zu dramatisch falschen Bindungsenergien führen. Dies kann man sich am besten verdeutlichen an einer Bindungspotentialkurve, die bei zu kurzen Bindungen steil exponentiell zunimmt, wenn die Atome (Atomkerne) sich zu nahe kommen.





**Abbildung 13** Darstellung der Abweichung der N–Si Bindungslänge bei  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  in pm. Vergleich der DFT-Methoden mit den Basissätzen 6-31+G(d,p) (DIDZ) und 6-311+G(4d2f)(MG3SXP).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dichtefunktionale von *Truhlar* meist im Vergleich zu den anderen Funktionalen generell kleinere MAEs für Si–Cl-, Si–Si- und Si–N-Bindungslängen besitzen. Dabei zeigen besonders die Funktionalen M06-L, MN12-L, MPW1K, M05-2X, M06-2X und BMK-D3 bessere Ergebnisse. Aus der Klasse der langreichweitig korrigierten Dichtefunktionalen mit ähnlich guten Eigenschaften ist LC- $\omega$ PBE zu nennen (Abbildung 11). Gleichzeitig muss generell festgehalten werden, dass die Ergebnisse mit den größeren Basissätzen besser werden. Besonders hervorzuheben wären die Ergebnisse bezüglich der Bindungslängen mit dem Basissatz MG3SXP. Allerdings ist dieser Basissatz zu groß für eine Verwendung als Arbeitsmethode zur Berechnung von Reaktionshyperflächen.

Ähnliches gilt auch für Doppelhybride (Abbildung 9), die auch recht große Basissätze (def2-QZVP) für zuverlässige Ergebnisse benötigen.

Als Zwischenergebnis zeigte sich die Methodenkombination M06-L mit dem Basissatz DIDZ als sehr vielversprechend, da sie eine akzeptable Genauigkeit mit dem DIDZ double- $\zeta$  Basissatz lieferte. M06-L gehört zu der Dichtefunktionalfamilie der (meta-)GGAs, welche die Option der Näherungen für den Coulomb Anteil im Dichtefunktional zur Rechenbeschleunigung bietet. Allerdings ist das größte bekannte Problem vieler Dichtefunktio-

nale von *Truhlar* die Notwendigkeit der Verwendung eines verbesserten Integrationsgitters<sup>195, 196</sup>, was den prinzipiellen Geschwindigkeitsvorteil abschwächt. Ohne die Berücksichtigung des Geschwindigkeitsvorteils sind die Rechenmethoden MPW1K/DIDZ und M06-2X/DIDZ Optionen mit höherer Genauigkeit. Als zuverlässige strukturgebende DFT-Methode erweist sich das MPW1K Funktional.

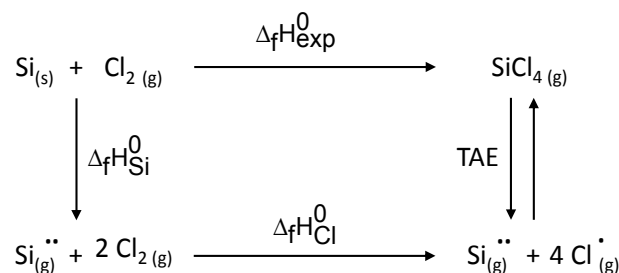
### 2.3 Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Standardbildungsenthalpien, Atomisierungs- und Ionisierungsenergien mit ab initio Methoden

Im nächsten Teil der Untersuchungen liegt der Fokus auf thermochemischen Daten wie Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) und auf Ionisierungsenergien. Die Verifizierung der experimentellen Daten wurde auf dem hohen Rechenniveau CCSD(T)-F12b unter Verwendung der Basissätze cc-pVTZ-F12 und cc-pVQZ-F12 durchgeführt. Die Energieberechnungen erfolgten auf den zuvor berechneten CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 Strukturen. Die elektronischen Energien wurden dann noch zusätzlich extrapoliert um eine Konvergenz zu gewährleisten.

Die Berechnung von Standardbildungsenthalpien der Chlorsilane setzt sich zusammen aus der Standardbildungsenthalpie der Atome ( $\Delta_f H_{\text{atoms}}^0$ ) und der Atomisierungsenergie (TAE, total atomization enery) des untersuchten Moleküls (siehe Gleichung 4).

$$\Delta_f H_{\text{calc}}^0 = \Delta_f H_{\text{atoms}}^0 - (\text{TAE} + \Delta H_{\text{corr}}^0 + \Delta \text{SO} + \Delta \text{CV} + \Delta \text{SR}) \quad (15)$$

Dabei entspricht  $\Delta_f H_{\text{atoms}}^0$  der Summe der experimentellen Atomstandardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H_{\text{Si,Cl}}^0$ ) aus der allotropischen stabilsten Form der reinen Elemente.



**Abbildung 14** Schematische Darstellung zur Berechnung der Bildungsenthalpie von  $\text{SiCl}_4$

$\Delta H_{\text{corr}}^0$  entspricht der berechneten thermischen Korrekturen. Die Berechnung der Standardbildungsenthalpie stellt hohe Ansprüche an die eingesetzten Rechenmethoden, da jede Abweichung der einzelnen Bindungen im Molekül durch die berechnete Atomisierungsenergie TAE zu der Gesamtabweichung aufsummiert. Für eine höhere Genauigkeit wurden Spin-Orbit Effekte von Atomen ( $\Delta\text{SO}$ ), Kern-Valenz-Korrelation ( $\Delta\text{CV}$ ) der s-Orbitalbeiträge und skalar-relativistische Effekte ( $\Delta\text{SR}$ ) in den Rechnungen berücksichtigt.

**Tabelle 4** Vergleich zwischen den berechneten Standardbildungsenthalpien mit der Methode CCSD(T)-F12b und experimentellen Literaturwerten. Einzelne Beiträge sind: Atomisierungsenergie (TAE), thermische Korrektur 0 K ( $\Delta H_{\text{corr}}^0$ ), Kern-Valenz-Korrelationseffekte ( $\Delta\text{CV}$ ), Spin-Orbit Korrektur der Atome ( $\Delta\text{SO}$ ), skalar-relativistische Beiträge ( $\Delta\text{SR}$ ).

	$\Delta_f H_{\text{Lit}}^0$ kcal/mol	CCSD(T)- F12b/TQ $\Delta_f H^0$	CCSD(T) -F12b/TQ + $\Delta\text{SO}$ + $\Delta\text{CV}$ + $\Delta\text{SR}^b$	TAE	$\Delta H_{\text{corr}}^0$	$\Delta\text{SO}$	$\Delta\text{CV}$	$\Delta\text{SR}$
SiCl <sub>2</sub>	-40.3 ± 0.8 <sup>a</sup>	-42.6	-40.7	208.7	-1.8	-2.1	0.6	-0.3
SiCl <sub>3</sub> •	-76.5 ± 1.2 <sup>c</sup> -93.0 ± 4.0 <sup>b</sup>	-81.5	-77.8	277.7	-3.2	-3.0	0.3	-1.0
SiCl <sub>4</sub>	-157.9 ± 0.3 <sup>a</sup>	-163.9	-159.1	390.1	-4.7	-3.8	0.5	-1.5
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-234.0 ± 1.4 <sup>c</sup>	-241.5	-234.3	635.1	-7.8	-5.9	1.0	-2.4

$\Delta_f H_{\text{Si}}^0=107.1^d$ ;  $\Delta_f H_{\text{Cl}}^0=28.6^b$

Spin-orbit Korrektur (SO): Si=-0.43<sup>e</sup>, Cl=-0.84<sup>e</sup>

<sup>a</sup>E. R. Fischer, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4765.

<sup>b</sup>M.W. J. Chase, C. A. Davies, J. R. H. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *9*, 737.

<sup>c</sup>N. S. Shuman, A. P. Spencer, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 9458.

<sup>d</sup>A. Karton, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5936.

<sup>e</sup>S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6014.

In Tabelle 4 zeigt sich am Beispiel von SiCl<sub>2</sub> und Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, dass nur mit der Berücksichtigung von Spin-Orbit Effekten, Kern-Valenz-Korrelationsbeiträgen und skalar-relativistischen Effekten eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung erzielt werden kann. Wie sich für Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> zeigt, können Korrekturen Größenordnungen von bis zu 7.3 kcal/mol annehmen.

Für SiCl<sub>3</sub>• sind drei Literaturstellen für  $\Delta_f H^0$  bekannt. Sie liegen 23.5 kcal/mol auseinander (-76.5 ± 1.2<sup>[49]</sup>, -78 ± 3<sup>[256]</sup> und -93.0 ± 4.0<sup>[48]</sup> kcal/mol). Eine ähnliche Diskrepanz der Literaturwerte von  $\Delta_f H^{298}$  für SiCl<sub>3</sub>• wurde sowohl von Schröder, Schwarz<sup>[257]</sup> als auch von Berger, Holthausen et al.<sup>[258]</sup> erkannt. In beiden Veröffentlichungen wurden mas-

senspektrochemische Untersuchungen an  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit berechneten Ionisierungsenergien und Erscheinungsenergien aus Rechnungen mit den Methoden W1 und CBS-QB3 gestützt. Die Rechnungen waren dabei in Übereinstimmung mit den jeweiligen experimentellen Resultaten. Dabei wurden auch Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^{298}$ ) für  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3^*$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  ( $-39.2$ ,  $-76.1$ ,  $231.0$  kcal/mol) mit der W1 Methode berechnet. Dabei konnte die Standardbildungsenthalpie von Baer *et al.*<sup>[49]</sup> mit  $234.0 \pm 1.4$  kcal/mol für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  nicht bestätigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde auf dem CCSD(T)-F12b/TQ (+ $\Delta\text{SO}$ + $\Delta\text{CV}$ + $\Delta\text{SR}$ ) Niveau ergänzende Rechnungen durchgeführt. Dabei wurde  $-40.9$ ,  $-78.3$  und  $-235.5$  kcal/mol für  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3^*$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  erhalten. Bis auf  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  sind die die Ergebnisse für  $\Delta_f H^{298}$  vergleichbar.

Tabelle 5 zeigt den  $\Delta_f H^0$  Literaturwert von Baer für  $\text{SiCl}_3^*$ , der durch eine kleinere Fehlergrenze von 1.2 kcal/mol eine höhere Genauigkeit vermittelt. Dieser konnte durch CCSD(T)-F12b Berechnungen mit einer Abweichung 0.1 kcal/mol bestätigt werden.

Im Gegensatz dazu konnte die experimentelle Standardbildungsenthalpie für  $\text{SiCl}_4$  durch die Berechnung mit CCSD(T)-F12b leider nicht bestätigt werden. Die berechnete Standardbildungsenthalpie ist bei  $-159.1$  kcal/mol und die Experimentelle bei  $-157.9 \pm 0.3$  kcal/mol. Das ist überraschend, da für  $\text{SiCl}_2$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  eine Übereinstimmung von  $< 0.5$  kcal/mol erhalten wurde. Eine Erklärung hierfür ist nicht offensichtlich, da die anderen experimentellen Ergebnisse bestätigt werden konnten.

**Tabelle 5** Vergleich zwischen den berechneten Standardbildungsenthalpien mit den Methoden CCSD(T)-F12b, W1, CBS-QB3 und experimentellen Literaturwerten. Einzelne Beiträge sind: Kern-Valenz-Korrelationseffekte ( $\Delta\text{CV}$ ), Spin-Orbit Korrektur der Atome ( $\Delta\text{SO}$ ), skalar-relativistische Beiträge ( $\Delta\text{SR}$ ).

	$\Delta_f H_{\text{Lit}}^0$ kcal/mol	CCSD(T)-F12b/TQ + $\Delta\text{SO}$ + $\Delta\text{CV}$ + $\Delta\text{SR}$	W1	CBS-QB3 + $\Delta\text{SO}$ + $\Delta\text{SR}$
$\text{SiCl}_2$	$-40.3 \pm 0.8^a$	-40.7	-39.4	-41.4
$\text{SiCl}_3^*$	$-76.5 \pm 1.2^c$ $-93.0 \pm 4.0^b$	-77.8	-75.5	-78.8
$\text{SiCl}_4$	$-157.9 \pm 0.3^a$	-159.1	-156.4	-160.2
$\text{Si}_2\text{Cl}_6$	$-234.0 \pm 1.4^c$	-234.3	-229.6	-236.8

$$\Delta_f H_{\text{Si}}^0 = 107.1^d; \Delta_f H_{\text{Cl}}^0 = 28.6^b$$

Spin-Orbit Korrektur: Si= $-0.43^e$ , Cl= $-0.84^e$

<sup>a</sup>E. R. Fischer, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4765.

<sup>b</sup>M. W. J. Chase, C. A. Davies, J. R. H. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *9*, 737.

<sup>c</sup>N. S. Shuman, A. P. Spencer, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 9458.

<sup>d</sup>A. Karton, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5936.

<sup>e</sup>S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6014.

Zum Vergleich wurden die Standardbildungsenthalpien der Chlorsilane auch mit den Composit Methoden W1 und der weniger rechenintensiveren Methode CBS-QB3 berechnet (Tabelle 5). Um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen wurden jeweils die Ergebnisse mit den Spin-Orbit ( $\Delta$ SO) und Skalar-relativistischen Korrekturen ( $\Delta$ SR) aus den CCSD(T)-F12b Berechnungen ergänzt (aus Tabelle 4). Die relativistischen Effekte sind intrinsisch in den W1<sup>[148]</sup> Rechnungen enthalten. Trotz der Korrekturen sind diese Ergebnisse von CBS-QB3 nicht im Einklang mit den experimentellen Referenzen und auch nicht mit den CCSD(T)-F12b Berechnungen. Die Abweichungen steigen auch mit zunehmender Molekülgröße. Die Abweichungen bei Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> reichen von 4.4 kcal/mol für W1 bis zu -2.8 kcal/mol für CBS-QB3. Für weitere Untersuchungen wurden W1 Berechnungen nicht weiter berücksichtigt, da diese Rechnungen verhältnismäßig teuer sind und die Ergebnisse nicht zufrieden stellend waren. Für zusätzliche Benchmark-Rechnungen wäre in Zukunft eine Rechnung mit W1-F12<sup>[259]</sup> interessant, da diese die Weiterentwicklung von der Methode W1 ist, bei gleichzeitiger Rechenleistungserleichterung.

In der weiteren Betrachtung mit Blick auf die Ionenchemie der Chlorsilane<sup>[260, 261]</sup> wird im Folgenden die Standardbildungsenthalpie von kationischen Chlorsilanen betrachtet. Diese wurde wie folgt berechnet:

$$\Delta_f H_{\text{calc}}^{298} = \Delta_f H_{\text{atoms}}^{298} - (\text{TAE} + \Delta H_{\text{corr}}^{298} + \Delta \text{SO} + \Delta \text{CV} + \Delta \text{SR}) \quad (16)$$

$$\Delta_{\text{f ion}} H_{\text{calc}}^{298} = E_i^{\text{adiab}} + \Delta_f H_{\text{calc}}^{298} \quad (17)$$

Mit der Methode CCSD(T)-F12b (9.68 eV) konnte eine akzeptable Übereinstimmung von 0.03 eV (unter Berücksichtigung der Fehlergrenze) mit der experimentelle adiabatische Ionisierungsenergie ( $E_i^{\text{adiab}}$ ) von Armentrout für SiCl<sub>2</sub><sup>++</sup> festgestellt werden. Die Methode CBS-QB3 liefert Ionisierungsenergien mit 9.61 eV (ohne  $\Delta$ SO  $\Delta$ SR) und mit 9.63eV.

**Tabelle 6** Vergleich zwischen den berechneten Standardbildungsenthalpien mit den Methoden CCSD(T)-F12b, W1, CBS-QB3 und experimentellen Literaturwerten. Einzelne Beiträge sind: Kern-Valenz-Korrelationseffekte ( $\Delta CV$ ), Spin-Orbit Korrektur der Atome ( $\Delta SO$ ), skalar-relativistische Beiträge ( $\Delta SR$ ).

	Literatur		CCSD(T)-F12/TQ + $\Delta SO + \Delta CV + \Delta SR$		CBS-QB3 + $\Delta SO \Delta SR$	
	$\Delta_f H^{298}$ kcal/mol	$E_i$ eV	$\Delta_f H^{298}$ kcal/mol	$E_i$ eV	$\Delta_f H^{298}$ kcal/mol	$E_i$ eV
$SiCl_2^{*+}$	$191 \pm 4^a$	$9.97 \pm 0.18^a$				
	$184.9 \pm 2.6^b$		182.3	9.68	180.5	9.63
	$187.3 \pm 2.2^b$	$9.81 \pm 0.10^b$				
$SiCl_3^+$	$102 \pm 3^a$					
	$99.8 \pm 1.6^b$	$7.65 \pm 0.15^b$	104.1	7.91	102.4	7.86
	$100.6 \pm 3.1^a$	$7.74 \pm 0.18^a$				
$SiCl_4^{*+}$	$115.0 \pm 1.3^c$	$11.79 \pm 0.01^d$	107.8	11.61	105.3	11.54

Spin-Orbit Korrektur: Si=-0.43<sup>e</sup>, Cl=-0.84<sup>e</sup> kcal/mol;

<sup>a</sup>M. E. Weber, P. B. Armentrout, J. Phys. Chem., 1989, 93, 1596.

<sup>b</sup>E. R. Fischer, P. B. Armentrout, J. Phys. Chem., 1991, 95, 4765.

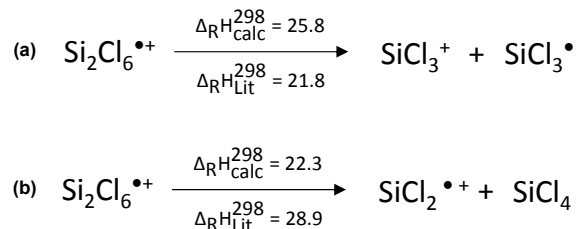
<sup>c</sup>E. R. Fischer, P. B. Armentrout, J. Phys. Chem., 1990, 93, 4858.

<sup>d</sup>P. J. Bassett, D. R. Lloyd, J. Chem. Soc. A, 1971, 641.

<sup>e</sup>S. Parthiban, J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 2001, 114, 6014.

Die berechneten Ionisierungsenergien für  $SiCl_3^+$  stimmen mit dem Literaturwert von Armentrou *et al.* von 1989 überein. Eine Übereinstimmung mit der Ionisierungsenergie zu  $SiCl_4^{*+}$  konnte nicht gefunden werden.

Schröder und Schwarz<sup>[257]</sup> zweifelten in diesem Zusammenhang die Standardbildungsenthalpien der Chlorsilane aus der Literatur an. Der Zerfall von  $Si_2Cl_6^{*+}$  sollte nach Verwendung der publizierten Standardbildungsenthalpien eigentlich vorrangig in  $SiCl_3^+$  und  $SiCl_3^+$  (Schema 18 (a) 21.8 kcal/mol vs. (b) 28.9 kcal/mol) erfolgen (Schema 18). Dies steht im Widerspruch zu ihren eigenen massenspektrochemischen Messungen, in denen vorrangig  $SiCl_2^{*+}$  und  $SiCl_4$  gefunden wurde. Die Berechnungen mit CCSD(T)-F12b zeigen auch die vorrangige Bildung von  $SiCl_2^{*+}$  und  $SiCl_4$ .

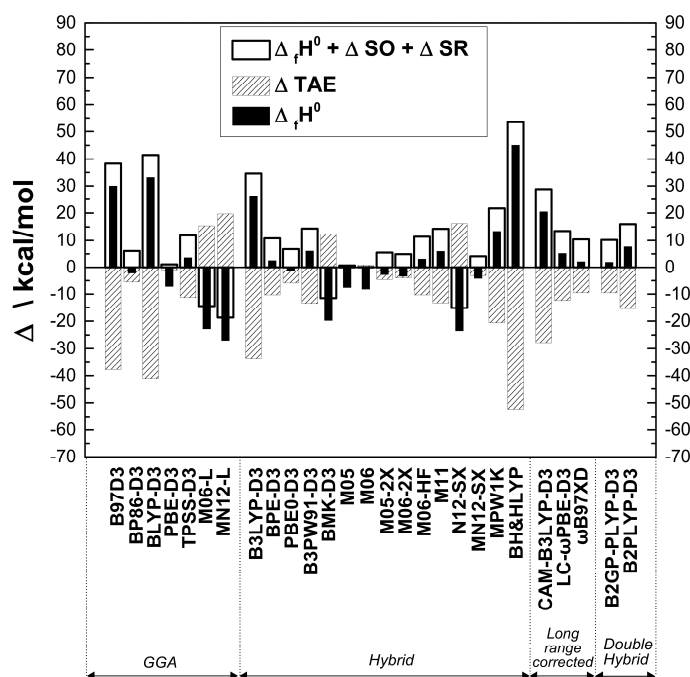


**Schema 18** Zwei Fragmentierungskanäle von  $Si_2Cl_6^{*+}$   $\Delta_f H_{calc}^{298}$  berechnet aus den Standardbildungsenthalpien mit der Methode CCSD(T)-F12b/TQ.  $\Delta_f H_{Lit}^{298}$  entspricht den experimentellen Standardbildungsenthalpien aus der Veröffentlichung von Schröder und Schwarz<sup>[256, 258]</sup>.  $\Delta_f H^{298}$ :  $SiCl_3^+ = 99.8$  kcal/mol;  $SiCl_3^{\bullet} = -78.0$  kcal/mol;  $SiCl_2^{*+} = 187.3$  kcal/mol;  $SiCl_4 = -158.4$  kcal/mol.

### 2.3.1 Berechnung von Standardbildungsenthalpien und Ionisierungsenergien mit DFT-Methoden

Die Berechnung der Standardbildungsenthalpie hat einen hohen Anspruch an eine Rechenmethode, da der Gesamtfehler von Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) sich aus den Einzelfehlern jeder Bindung ausgehend von den Atomen zusammensetzt. Im Gegensatz dazu wird bei der Berechnung von einem Reaktionsschritt, oftmals nur eine Bindung gebrochen und eine neue gebildet.

Im folgenden Abschnitt wurden auch DFT-Methoden mit den def2-Basissätzen von *Ahlrichs* bis zur quadrupel- $\zeta$ -Qualität zur Berechnung von Standardbildungsenthalpien getestet. Darüber hinaus wurde auch die Basissatzfamilie basierend auf *Pople* und *Truhlar* mit DIDZ (6-31+G(d,p)) und dem dazu gehörenden größeren Basissatz MG3SXP<sup>[193]</sup> (6-311+G(4d2f)) geprüft. Durch die Steigerung von kleinen zu größeren Basissätzen sollte ein Konvergenzverhalten der Basissätze mit dem jeweiligen Dichtefunktional abgebildet werden.



**Abbildung 15** Vergleich der  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  berechneten Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) mit den Methoden CCSD(T)-F12b/TQ und DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-QZVP. DFT-Daten wurden mit und ohne Spin-Orbit Korrekturen (SO), Skalar-relativistische Korrekturen (SR) betrachtet.

Es zeigt sich, dass die Einbeziehung von Dispersion die Resultate sowohl für Standardbildungsenthalpien als auch für die Reaktionsenergien (Anhang Tabelle S7 – S11) verbessert. Die Dichtefunktionale von *Truhlar et al.* profitieren nicht von den Dispersions-

korrekturen, ähnliches zeigte sich auch beim Vergleich der Strukturen. Aus diesen Gründen wird auch im Folgenden nur auf Dichtefunktionale in Kombination mit der D3-Dispersionskorrektur von *Grimme et al.* Bezug genommen. Die Einteilung der untersuchten DFT-Methoden erfolgte wieder in die Gruppen GGA-, Hybrid-, langreichweitig korrigierte (Long Range Corrected) und Doppelhybrid-Dichtefunktionale (Double Hybrid).

$$\Delta_f H_{\text{calc}}^0 = \Delta_f H_{\text{atoms}}^0 - (\text{TAE} + \Delta H_{\text{corr}}^0 + \Delta \text{CV} + \Delta \text{SR}) \quad (18)$$

In Gleichung 7 sind die Anteile zur Berechnung von Standardbildungsenthalpien aufgeführt. Als erstes werden die Ergebnisse für die Standardbildungsenthalpie von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  unter Verwendung des Basissatz def2-QZVP und MG3SXP aufgezeigt. Die Skalar-relativistischen Korrekturen  $\Delta \text{SR}$  werden aus den Referenzberechnungen mit der Methode CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-DK (Douglas-Kroll-Hess) übernommen (Tabelle 4). Für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  betragen alle Korrekturen in Summe  $-7.3$  kcal/mol (siehe auch Tabelle 4 und Gleichung 18).

Alle Dichtefunktionale, die eine zu niedrige Atomisierungsenergie (TAE) aufweisen, profitieren von Spin-Orbit ( $\Delta \text{SO}$ ) und Skalar-relativistischen Korrekturen ( $\Delta \text{SR}$ ). Ein Beispiel hierfür zeigt PBE-D3 aus der Gruppe der GGA-Dichtefunktionale in Kombination mit dem Basissatz def2-QZVP und MG3SXP mit einer Abweichung  $< 2.0$  kcal/mol.

In der Gruppe der Hybrid-Dichtefunktionale stechen besonders die Methoden M05 und M06-2X mit den resultierenden Abweichungen von 0.2 und 1.7 kcal/mol heraus.

**Tabelle 7** Abweichungen der berechneten Standardbildungsenthalpien für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit DFT-Methoden unter Verwendung der Basissätze def2-QZVP und MG3SXP zu der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ in kcal/mol. DFT-Daten wurden mit und ohne Spin-Orbit Korrekturen (SO), Skalar-relativistische Korrekturen (SR) betrachtet.

$\Delta_f H_{\text{Calc}}^0$ Referenz	CCSD(T)-F12b/TQ+ $\Delta \text{SO}$ + $\Delta \text{CV}$ + $\Delta \text{SR}$ -234.3 kcal/mol					
	def2-QZVP			MG3SXP		
DFT- Methoden	$\Delta_f H_{\text{Calc}}^0$	$\Delta_f H_{\text{Calc}}^0$ + $\Delta \text{SO}$	$\Delta_f H_{\text{Calc}}^0$ + $\Delta \text{SO}$ + $\Delta \text{SR}$	$\Delta_f H_{\text{Calc}}^0$	$\Delta_f H_{\text{Calc}}^0$ + $\Delta \text{SO}$	$\Delta_f H_{\text{Calc}}^0$ + $\Delta \text{SO}$ + $\Delta \text{SR}$
B97D3	30.0	35.9	38.3	29.7	35.6	38.0
BP86-D3	-2.2	3.7	6.1	-3.0	2.9	5.3
BLYP-D3	33.2	39.1	41.5	33.1	39.0	41.4
<b>PBE-D3</b>	<b>-7.2</b>	<b>-1.3</b>	<b>1.1</b>	<b>-7.7</b>	<b>-1.8</b>	<b>0.6</b>
TPSS-D3	3.6	9.5	11.9	2.9	8.8	11.2
M06-L	-22.8	-16.9	-14.5	-24.8	-18.9	-16.5
MN12-L	-27.0	-21.1	-18.7	-33.4	-27.5	-25.1
B3LYP-D3	26.3	32.2	34.6	26.2	32.1	34.5
BPBE-D3	2.5	8.4	10.8	1.8	7.7	10.1



PBE0-D3	-1.5	4.4	6.8	-2.0	3.9	6.3
B3PW91-D3	6.1	12.0	14.4	5.5	11.4	13.8
BMK-D3	-19.8	-13.9	-11.5	-23.5	-17.6	-15.2
<b>M05</b>	<b>-7.6</b>	<b>-1.7</b>	<b>0.7</b>	<b>-8.1</b>	<b>-2.2</b>	<b>0.2</b>
M06	-8.2	-2.3	0.1	-11.5	-5.6	-3.2
M05-2X	-2.8	3.1	5.5	-3.3	2.6	5.0
<b>M06-2X</b>	<b>-3.4</b>	<b>2.5</b>	<b>4.9</b>	<b>-4.2</b>	<b>1.7</b>	<b>4.1</b>
M06-HF	3.1	9.0	11.4	4.7	10.6	13.0
M11	6.0	11.9	14.3	3.5	9.4	11.8
N12-SX	-23.5	-17.6	-15.2	-25.5	-19.6	-17.2
MN12-SX	-4.2	1.7	4.1	-13.4	-7.5	-5.1
MPW1K	13.4	19.3	21.7	13.0	18.9	21.3
BH&HLYP	45.1	51.0	53.4	45.2	51.1	53.5
CAM-B3LYP-D3	20.5	26.4	28.8	20.1	26.0	28.4
LC- $\omega$ PBE-D3	5.2	11.1	13.5	4.2	10.1	12.5
$\omega$ B97XD	2.1	8.0	10.4	1.3	7.2	9.6

Hierbei ist die DFT-Methode M06-2X vorzuziehen, da diese Methode in den Rechnungen für die Bindungslängen (Strukturen) bessere Ergebnisse als die Methoden M05 und PBE-D3 liefern. Es zeigt sich auch, dass durch die skalar-relativistische Korrektur (SR) die Ergebnisse der Standardbildungsenthalpie sich verschlechtern. So ergibt sich für M06-2X in Kombination mit def2-QZVP eine Abweichung von  $-3.4$  kcal/mol und mit SR eine Abweichung von  $4.9$  kcal/mol. In Kombination mit dem Basissatz MG3SXP bleibt der Betrag der Abweichung konstant. Das bietet die Möglichkeit auch direkt Standardbildungsenthalpien mit dieser DFT-Methode zu berechnen.

So sind im Folgenden auch die Ergebnisse für andere Chlorsilane außer  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  betrachtet worden.

**Tabelle 8** Vergleich berechneter Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) mit den Methoden CCSD(T)-F12b/TQ, M06-2X/MG3SXP und M06-L/DIDZ//M06-2X/MG3SXP. Einzelne Beiträge sind: Kern-Valenz-Korrelationseffekte ( $\Delta\text{CV}$ ), Spin-Orbit Korrektur der Atome ( $\Delta\text{SO}$ ), skalar-relativistische Beiträge ( $\Delta\text{SR}$ ).

	$\Delta_f H_{\text{Lit}}^0$ kcal/mol	CCSD(T)-F12b/TQ + $\Delta\text{SO}+\Delta\text{CV}+\Delta\text{SR}$	M06- 2X/MG3SXP + $\Delta\text{SO}$	M06-2X/MG3SXP// M06-L/DIDZ + $\Delta\text{SO}$
$\text{SiCl}_2$	$-40.3 \pm 0.8^a$	-40.7	-42.7	-42.6
$\text{SiCl}_4$	$-157.9 \pm 0.3^a$	-159.1	-158.1	-158.0
$\text{Si}_2\text{Cl}_6$	$-234.0 \pm 1.4^c$	-234.3	-232.6	-232.5

$$\Delta_f H_{\text{Si}}^0 = 107.1^d; \Delta_f H_{\text{Cl}}^0 = 28.6^b$$

The SO corrections: Si =  $-0.43^e$ , Cl =  $-0.84^e$

<sup>a</sup>E. R. Fischer, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4765.

<sup>b</sup>M. W. J. Chase, C. A. Davies, J. R. H. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 9, 737.

<sup>c</sup>N. S. Shuman, A. P. Spencer, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 9458.

<sup>d</sup>A. Karton, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 5936.

<sup>e</sup>S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 6014.

<sup>e</sup>S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6014.

Die Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Methode M06-2X/MG3SXP mit den resultierenden Abweichungen zu der Referenzmethode CCSD(T)-F12b von  $-2.0$  ( $\text{SiCl}_2$ ),  $1.0$  ( $\text{SiCl}_4$ ) und  $1.7$  kcal/mol ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ). Die Abweichung  $1.7$  kcal/mol für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  entspricht einem prozentualen Fehler von  $< 1\%$  bezogen auf die Standardbildungsenthalpie von  $-234.0$  kcal/mol.

Um die Einsetzbarkeit der Methode M06-2X/MG3SXP bei größeren Chlorsilansystemen zu vereinfachen, wurde diese Methode auch als eine Einzelpunktrechnung auf einer mit M06-L/DIDZ optimierten Geometrie getestet. Dies ist naheliegend, da in der Evaluierung der Strukturen M06-L ähnliche Bindungslängen lieferte.

Die Ergebnisse der Einzelpunktrechnungen (M06-2X/MG3SXP//M06-L/DIDZ) ergaben ähnlich gute Standardbildungsenthalpien wie die Rechnungen mit der Methode M06-2X/MG3SXP (Tabelle 8).

Es wurden auch Berechnungen der Standardbildungsenthalpien mit den Basissätzen def2-SVP und DIDZ (double- $\zeta$ -Qualität) durchgeführt.

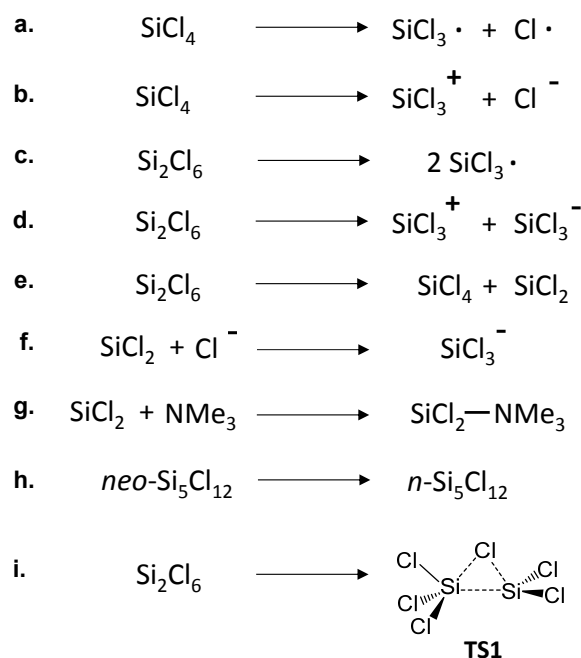
Es zeigte sich dabei, dass nur die DFT-Methode MN12-L in Kombination mit DIDZ noch eine akzeptable Abweichung für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  von  $\sim 1.0$  kcal/mol aufweist. Auch im Vergleich der Strukturen (Kapitel 2.2.2) zeigte MN12-L gute Ergebnisse, aber nur unter Verwendung kleiner Basissätze mit double- $\zeta$ -Qualität. Sowohl bei der Berechnung von Standardbildungsenthalpie als auch bei Strukturen zeigt MN12-L ein sehr ungewöhnliches Verhalten vom Übergang von kleinen zu größeren Basissätzen. Denn dabei verschlechtern sich die Ergebnisse entgegen dem Verhalten aller anderer getesteten Dichtefunktionale.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Berechnung der Standardbildungsenthalpie einen hohen Anspruch an eine Rechenmethode hat, da der Gesamtfehler von Standardbildungsenthalpien sich aus den Einzelfehlern jeder Bindung ausgehend von den Atomen zusammensetzt. Es wurde versucht eine DFT-Methode zu identifizieren, die sowohl Bindungslängen als auch Standardbildungsenthalpien gut beschreibt. Ein besonders prägnantes Beispiel stellt die DFT-Methode MPW1K dar. Diese Methode liefert mit Abstand die besten Strukturen. Im Gegensatz dazu liefert diese Methode für die Standardbildungsenthalpie von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  eine inakzeptable Abweichungen  $> 13$  kcal/mol mit allen getesteten Basissätzen.

Eine bessere Methode ist M06-2X/MG3SXP, die gute Ergebnisse für die Standardbildungsenthalpie mit einer maximalen Abweichung von 2.0 kcal/mol für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  liefert. Gleichzeitig hat diese Methode auch einen MAE für die Bindungslängen Si–Cl-, Si–Si- und Si–N-Bindung von 0.7 pm. Das außerordentliche gute Verhalten des MG3SXP Basissatzes konnte auch *Truhlar* anhand der Reaktionswärme von  $\text{CF}_4$  mit  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{CCl}_4$  und  $\text{SiF}_4$  aufzeigen<sup>[262]</sup>. Um den Rechenaufwand zu senken konnte gezeigt werden, dass die Geometrieoptimierung mit der Methode M06-L/DIDZ und anschließender Einzelpunktrechnung mit M06-2X/MG3SXP gleich gute Standardbildungsenthalpien liefert.

### 2.3.2 Quantenchemische Untersuchung von Chlorsilanreaktionen mit den Methoden CCSD(T)-F12b, CBS-QB3 und DFT

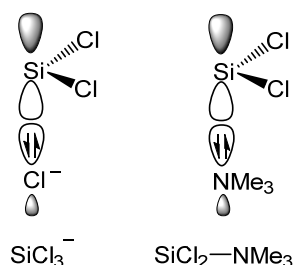
Im Zuge dieser Arbeit zeigte sich, dass die Chlorsilane sehr facettenreiche Reaktionsmuster aufweisen. Aus diesem Grund wurden mögliche fundamentale Reaktionstypen der Chlorsilane in diesem Kapitel anhand der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12//CCSD(T) F12b/TQ berechnet. Diese rechenintensiven Referenzrechnungen wurden dann mit der Referenzmethode CBS-QB3 verglichen. Es folgte dann ein weiterer Vergleich mit DFT-Methoden.



**Schema 19** Betrachtete fundamentale Reaktionsarten der Chlorsilanchemie.

Die Reaktionen **a** und **c** in Schema 19 berücksichtigen homolytische Spaltungen jeweils einer Si–Cl- und einer Si–Si-Bindung. Die Reaktionen **b** und **d** beschreiben jeweils die heterolytische Spaltung einer Si–Cl- und Si–Si-Bindung. Die Reaktion **e** entspricht einer

Disproportionierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  in  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiCl}_2$ . Dabei erfolgt eine Änderung der formalen Oxidationsstufe der Siliziumzentren (III) in die Oxidationsstufen (IV) und (II). Die Reaktionen **f** und **g** ergeben reaktive Schlüsselintermediate, die in unserem Arbeitskreis vorher gesagt und auch experimentell bestätigt werden konnten (Abbildung 16).



**Abbildung 16** Schematische Repräsentation der Orbitalwechselwirkung des Dichlorsilylens (singulett) und mit Lewis Basen wie  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NMe}_3$ .

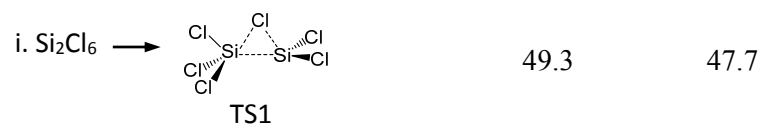
Die beiden Schlüsselintermediate stellen zwei basenstabilisierte singulett Silylene dar, die jeweils durch ein Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ) oder durch ein Trimethylamin ( $\text{NMe}_3$ ) stabilisiert werden. Reaktion **h** berücksichtigt die Beschreibung der Isomerisierungsreaktion von dem maximal verzweigten Chlorsilan *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  in das lineare Isomer *n*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ . Reaktion **i** mit dem Übergangszustand TS1 berücksichtigt die Entstehung der zentralen reaktiven Spezies  $\text{SiCl}_2$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , das in dieser Arbeit und generell in der Chlorsilanchemie eine zentrale Rolle darstellt. Die Entstehung von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  wird im späteren Abschnitt separat betrachtet.

Zunächst werden die Reaktionsenergien von CCSD(T)-F12b mit denen der CBS-QB3 Methode verglichen (Tabelle 9).

Die Gegenüberstellung zeigt, dass der Unterschied der beiden Methoden bei maximal 1.8 kcal/mol liegt (Reaktionen **c** homolytische Spaltung der Si–Si Bindung).

**Tabelle 9** Reaktionsenergien  $\Delta E$  (kcal/mol) für Reaktionstypen in der Chlorsilanchemie mit den Referenzmethoden CCSD(T)-F12b und CBS-QB3.

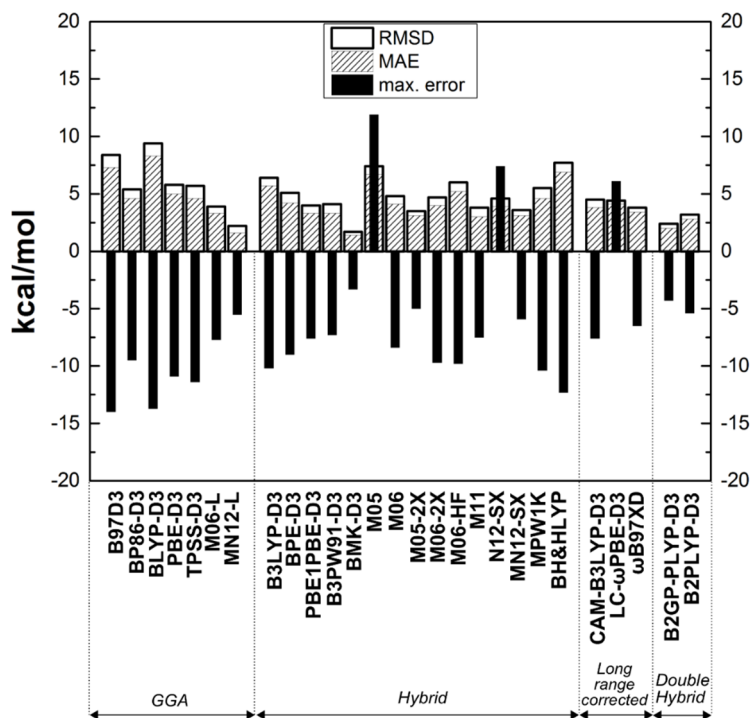
Reaktionstypen	CCSD(T)- F12b/TQ	CBS-QB3
a. $\text{SiCl}_4 \longrightarrow \text{SiCl}_3^\bullet + \text{Cl}^\bullet$	112.5	113.0
b. $\text{SiCl}_4 \longrightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	209.4	208.1
c. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2 \text{SiCl}_3^\bullet$	79.8	81.6
d. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{SiCl}_3^-$	194.1	194.8
e. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4$	36.3	37.1
f. $\text{Cl}^- + \text{SiCl}_2 \longrightarrow \text{SiCl}_3^-$	-51.6	-50.4
g. $\text{SiCl}_2 + \text{NMe}_3 \longrightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$	-31.5	-31.4
h. <i>neo</i> - $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} \longrightarrow n\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	-	14.9



Somit sind die Rechnungen mit CBS-QB3 ein akzeptabler Kompromiss für Referenzrechnungen, wenn CCSD(T)-F12b wegen des Rechenaufwandes nicht angewendet werden kann. Es sei aber nochmal darauf hingewiesen, dass die erzeugten Strukturen mit CBS-QB3 (intrinsisch mit der Methode B3LYP/6-311G(d,p)) schlechter sind, als mit den Methoden CCSD(T)-F12b und M06-L oder M06-2X.

### 2.3.3 Vergleich von Reaktionsarten der Chlorsilanchemie zwischen DFT- und Referenzmethoden

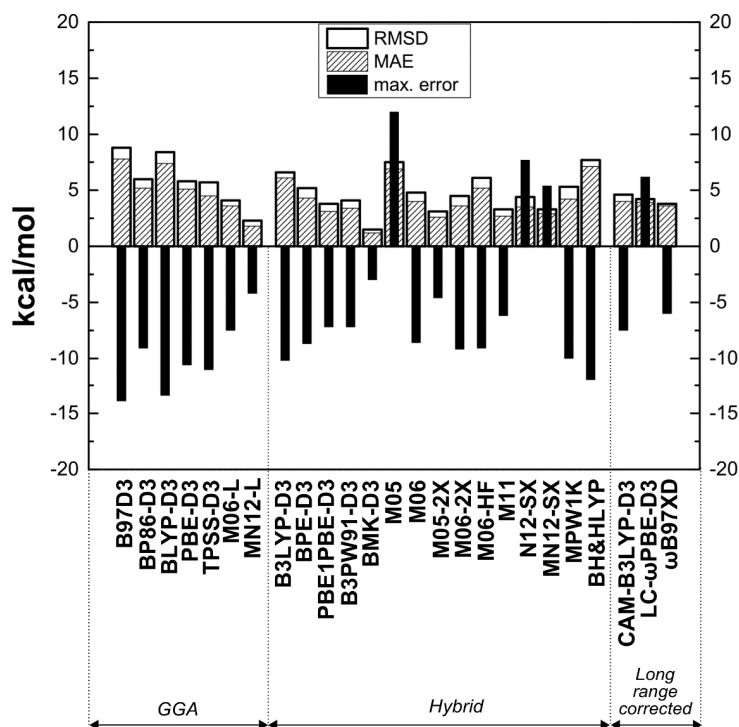
Die CBS-QB3 Methode konnte als Referenzmethode für die identifizierten Reaktionsmuster in der Chlorsilanchemie bestätigt werden. So wird im Folgenden die Betrachtung der DFT-Methoden mit den Chlorsilanreaktionen (ausgenommen mit TS1) aus Tabelle 9 fortgesetzt. Zunächst werden die DFT-Methoden in Kombination mit dem Basissatz def2-QZVP betrachtet. Dies zeigt das Verhalten der Dichtefunktionalmethoden mit großem Basissatz. Hierbei zeigen die beiden Dichtefunktionale BMK-D3 (Hybrid) und B2GP-PLYP-D3 (Double Hybrid) die besten Ergebnisse (maximaler Fehler  $\sim 4$  kcal/mol Abbildung 17). Auch der RMSD dieser beider Methoden ist niedrig, was einer niedrigen Streuung der Fehler über die betrachteten Reaktionen entspricht. Der maximale Fehler ist bei diesen beiden Dichtefunktionalen in der Beschreibung der Isomerisierungsreaktion von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  zu *n*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ . Die Verwendung dieses Basissatzes mit den anderen Dichtefunktionalen führt zu höheren maximalen Fehlern von  $> 5$  kcal/mol.



**Abbildung 17** Vergleich der Chlorsilanreaktionsenergien ( $\Delta\Delta E$ ) zwischen den Referenzrechnungen und den DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-QZVP. Angegeben sind mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSD), mittlerer absoluter Fehler (MAE), und maximaler Fehler (max. error).

Die Untersuchung mit dem Basissatz MG3SXP zeigt meist ähnliche Abweichungen wie mit dem Basissatz def2-QZVP (Abbildung 18). Hierbei fällt das Dichtefunktional BMK-D3 positiv auf mit einem maximalen Fehler von 3 kcal/mol. Der maximale Fehler hat seinen Ursprung in der Isomerisierungsreaktion von *n*-Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub> zu *neo*-Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>.

Mit wachsenden Chlorsilanstrukturen ist die Anforderung an eine Rechenmethode mit einem kleineren Basissatz immer entscheidender. Somit wurde die Untersuchung von den ausgewählten Chlorsilanreaktionen (Tabelle 9) auf die double- $\zeta$ -Basissätze def2-SVP und DIDZ erweitert (Abbildung 19).

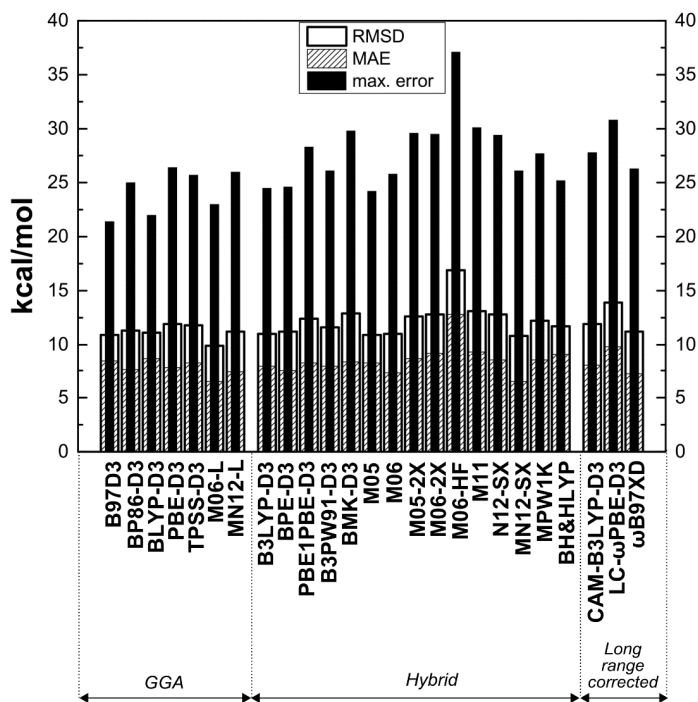


**Abbildung 18** Vergleich der Chlorsilanreaktionsenergien ( $\Delta\Delta E$ ) zwischen den Referenzrechnungen und den DFT-Methoden mit dem Basissatz MG3SXP (6-311+G(4d2f)). Angegeben sind mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSD), mittlerer absoluter Fehler (MAE), und maximaler Fehler (max. error).

Es zeigt sich, dass der Basissatz def2-SVP inakzeptable MAEs für alle getesteten Dichtefunktionale liefert (Abbildung 19). Mit dem Basissatz haben alle getesteten Dichtefunktionale einen maximalen Fehler  $>20$  kcal/mol. Eine genauere Analyse der Fehler zeigt, dass speziell die Reaktionen bei denen ein Chloridanion präsent ist, besonders große Abweichungen liefern (siehe auch Anhang Tabelle S22).

Die Auswertung von Abbildung 20 zeigt die Dichtefunktionale in Kombination mit dem DIDZ Basissatz. Die maximalen Fehler mit dem Basissatz DIDZ sind kleiner als bei def2-SVP ( $< 13$  kcal/mol). Mit dem double- $\zeta$ -Basissatz DIDZ gibt es nur wenige Dichtefunktionale, die einen akzeptierten maximal MAE von 5 kcal/mol liefern.

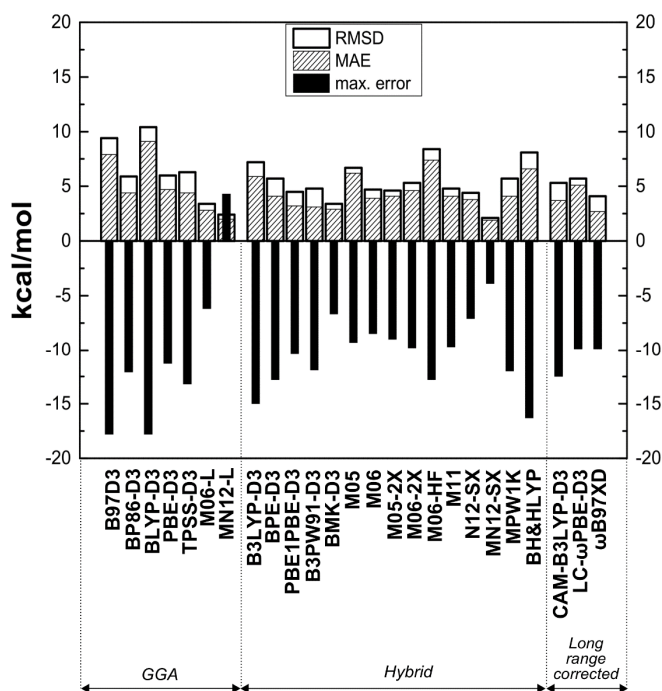
Aus der Gruppe der GGA Dichtefunktionale liefert M06-L einen akzeptablen MAE von 2.7 kcal/mol und aus der Gruppe der Hybriddichtefunktionale liefert BMK-D3 einen MAE von 3.0 kcal/mol. Den maximalen Fehler zeigt M06-L in der Beschreibung der homolytischen Spaltung der Si-Cl-Bindung in  $\text{SiCl}_4$  mit  $-5.7$  kcal/mol (Schema 19 Reaktion a). MN12-L lieferte auch sehr gute Ergebnisse bezüglich der Beschreibung der homolytischen Bindungsspaltung von Si-Cl und Si-Si besonders gut ab. Aus diesem Grund lieferte MN12-L auch gute Ergebnisse für die Standardbildungsenthalpie.



**Abbildung 19** Vergleich der Chlorsilanreaktionsenergien ( $\Delta\Delta E$ ) zwischen den Referenzrechnungen und den DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-SVP. Angegeben sind mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSD), mittlerer absoluter Fehler (MAE), und maximaler Fehler (max. error).

Dichtefunktionale haben den perspektivischen Vorteil gegenüber ab initio Methoden, dass sie speziell in Kombination mit einem double- $\zeta$ -Basissatz nicht ganz so große Rechenressourcen benötigt. Besonders praktikabel sind die GGA-Dichtefunktionale, wegen der Möglichkeit der rechenbeschleunigenden Option RI (resolution of identity) im Coulomb-Anteil (Option im Programm Gaussian). Die Dichtefunktionale M06-L und MN12-L liefern eine akzeptable Abweichung in Verwendung des double- $\zeta$ -Basissatzes DIDZ.

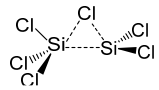




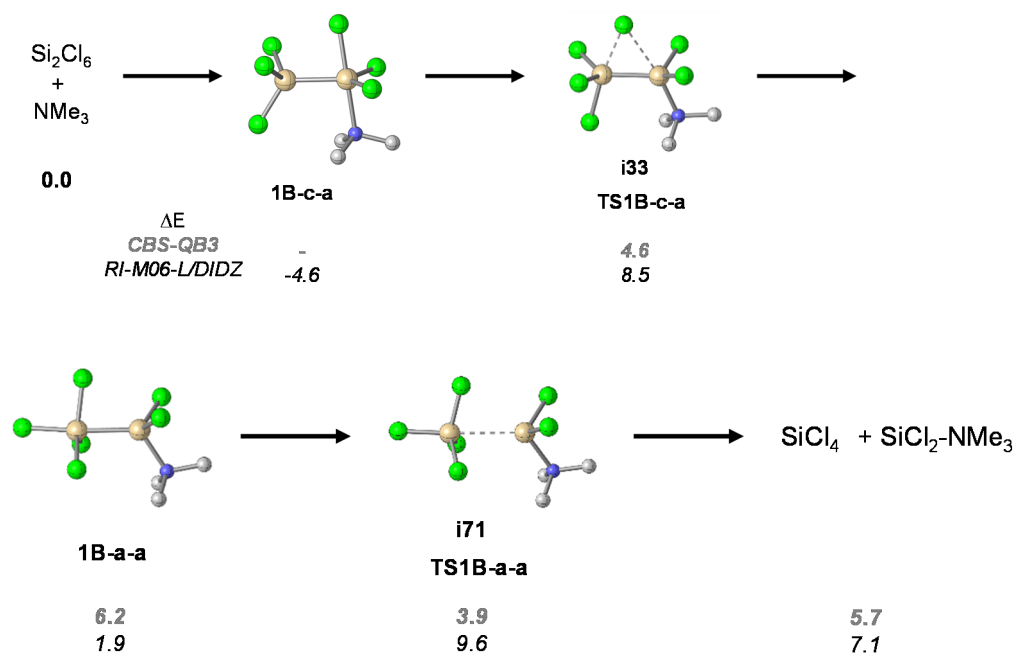
**Abbildung 20** Vergleich der Chlorsilanreaktionsenergien ( $\Delta\Delta E$ ) zwischen den Referenzrechnungen und den DFT-Methoden mit dem Basissatz DIDZ (6-31+G(d,p)). Angegeben sind mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSD), mittlerer absoluter Fehler (MAE), und maximaler Fehler (max. error).

In Tabelle 10 sind die Reaktionsenergien mit den Abweichungen der beiden DFT-Funktionale RI-M06-L und RI-MN12-L dargestellt. Für die Evaluation dieser beiden Funktionale wurde zusätzlich die Silylenextrusion aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (Tabelle 10; Reaktion i) berücksichtigt. Wie sich erkennen lässt zeigt MN12-L eine kleinere Abweichung ( $-1.5$  kcal/mol) bei der homolytischen Spaltung der Si–Cl-Bindung (a) im Vergleich zu M06-L ( $-6.2$ ). Allerdings zeigt MN12-L Fehler bei der Bildung des Silylens  $\text{SiCl}_2$  (j) von  $4.3$  kcal/mol und bei der Silylenextrusion TS1 (i) von  $5.7$  kcal/mol. Dagegen hat M06-L dort nur Abweichungen von  $-0.5$  kcal/mol und  $1.1$  kcal/mol. Auch bei der Beschreibung der Si–N-Bindung für  $\text{SiCl}_2\text{–NMe}_3$  (f) liefert M06-L leicht bessere Ergebnisse im Vergleich zu MN12-L.

**Tabelle 10** Vergleich von Reaktionsenergien (kcal/mol) der beiden GGA DFT Funktionale RI-MN12-L und RI-M06-L unter Verwendung von dem Basissatz DIDZ mit der Referenzmethode CBS-QB3.

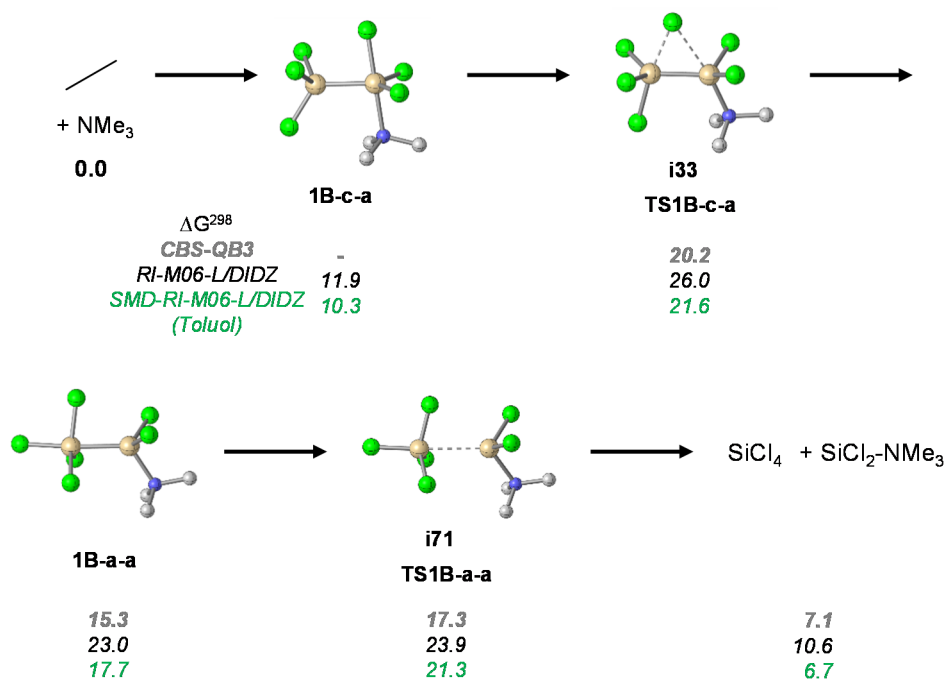
Reaktionstypen	CBS-QB3	RI-M06-L/DIDZ $\Delta$	RI-MN12-L/DIDZ $\Delta$
a. $\text{SiCl}_4 \longrightarrow \text{SiCl}_3^\bullet + \text{Cl}^\bullet$	113.0	-6.2	-1.5
b. $\text{SiCl}_4 \longrightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	208.1	-1.9	0.1
c. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2 \text{SiCl}_3^\bullet$	81.6	-6.1	-1.3
d. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{SiCl}_3^-$	194.8	-3.0	3.8
e. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4$	37.1	-0.5	4.3
f. $\text{SiCl}_2 + \text{NMe}_3 \longrightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$	-31.4	1.9	-2.2
g. $\text{SiCl}_2 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{SiCl}_3^-$	-50.4	-0.6	-0.6
h. <i>neo</i> - $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} \longrightarrow n\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	14.9	-2.9	1.5
i. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow$ 	47.7	1.1	5.7
j. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NMe}_3 \longrightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3 + \text{SiCl}_4$	5.7	1.3	2.1
RMSD	-	3.2	2.8
MAE	-	2.6	2.3
max. error (max. Fehler)	-	-6.2	5.7

Für die Berechnung der Chlorsilanreaktionen in dieser Arbeit, sind die DFT-Ergebnisse in Tabelle 10 bezüglich Reaktionen **d**, **e**, **f**, **g** und **h** besonders wichtig. Die Berücksichtigung dieser Reaktionen zeigt, dass M06-L einen maximaler Fehler von  $-2.9$  kcal/mol für Reaktion (**h.**) aufweist und somit eine Unterschätzung der Stabilität von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ . Die Bildung des basenstabilisierten Silylens  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  wird mit 1.3 kcal/mol überschätzt. Die heterolytische Spaltung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  in  $\text{SiCl}_3^+$  und  $\text{SiCl}_3^-$  wird mit  $-3.0$  kcal/mol unterschätzt (**d**).



**Abbildung 21** Die Reaktionskaskade zur Bildung von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$ . Vergleich der Reaktionsenergien (kcal/mol) der Methoden RI-M06L/DIDZ und CBS-QB3.

In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der Methoden CBS-QB3 (in grau) und RI-M06-L/DIDZ (in schwarz) dargestellt. Die Unterschiede zwischen den  $\Delta G$ -Werten von CBS-QB3 und RI-M06-L/DIDZ sind etwas größer als bei der Betrachtung in  $\Delta E$ . Die Chloridwanderung (TS1B-c-a) wird hier um 5.6 kcal/mol zu hoch beschrieben und die Spaltung der Si-Si-Bindung (TS1B-a-a) um 6.6 kcal/mol. Zusätzlich wurde die Auswirkung des Kontinuum-solvensmodelles SMD<sup>[206]</sup> (Toluol,  $\epsilon = 2.37$ ; in grün Abbildung 22) auf die Reaktionsenergien untersucht. Besonders der Übergangszustand für die Chloridwanderung wird von den Solvenseffekten mit 4.4 kcal/mol (TS1B-c-a) beeinflusst. Der Übergangszustand für die Si-Si Bindungsspaltung wird um 2.6 kcal/mol herabgesetzt. Es erhöht sich auch die Stabilität des Silylens von 10.6 kcal/mol auf 6.7 kcal/mol.



**Abbildung 22** Die Reaktionskaskade zur Bildung von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$ . Vergleich der Reaktionsenthalpien (kcal/mol) der Methoden (SMD-)RI-M06L/DIDZ und CBS-QB3.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Referenzmethode CBS-QB3 beim Vergleich mit CCSD(T)-F12b/TQ (Tabelle 9) eine maximale Abweichung von  $\sim 2$  kcal/mol aufweist. CBS-QB3 wurde deswegen auch als Referenzmethode zur weiteren Berechnung der baseninduzierten Silylenbildung mit  $\text{NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  eingesetzt. Die Methode CBS-QB3 zeigte keine Koordination des Amins  $\text{NMe}_3$  an  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Mit Berücksichtigung von Solvenseffekten durch die Verwendung der Methode SMD-M06-L/DIDZ (Toluol) konnte eine Koordination von  $\text{NMe}_3$  an  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gefunden werden. Die Solvenseffekte führten zu einer Absenkung der Übergangszustände von 3-5 kcal/mol. Gleichzeitig wird auch die Bildung des stabilisierten Silylens  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  um 4 kcal/mol begünstigt.

## 2.4 NMR Benchmark an Chlorsilanen

Im Zuge des Forschungsprojektes der Chlorsilane wurden neue Siliciumverbindungen synthetisiert. Hierbei waren die experimentellen Hauptanalytikmethoden die Kristallstrukturanalyse und die <sup>29</sup>Si-NMR Spektroskopie. Dabei lassen sich die gemessenen NMR-Verschiebungen ähnlichen literaturbekannten NMR-Verschiebungen zuordnen. Doch in einigen Fällen ist dies aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht möglich. In solchen Fällen können quantenchemisch berechnete <sup>29</sup>Si-NMR Verschiebungen unterstützen. Hierbei können auch Intermediate wie das (basenstabilisierte) Dichlorsilylen simuliert werden.

Die Untersuchung wurde auf die Klasse der neutralen Chlorsilane beschränkt. Die ersten <sup>29</sup>Si-NMR Rechnungen an SiCl<sub>4</sub> mit DFT-Methoden lieferten keine Übereinstimmung mit der experimentellen Verschiebung von -18.5 ppm (Referenz TMS; siehe Tabelle 11). Auch die Verwendung von den Basissätzen, die ausdrücklich für NMR-Rechnungen entwickelt wurden, führte nicht annähernd zur experimentellen Übereinstimmung.

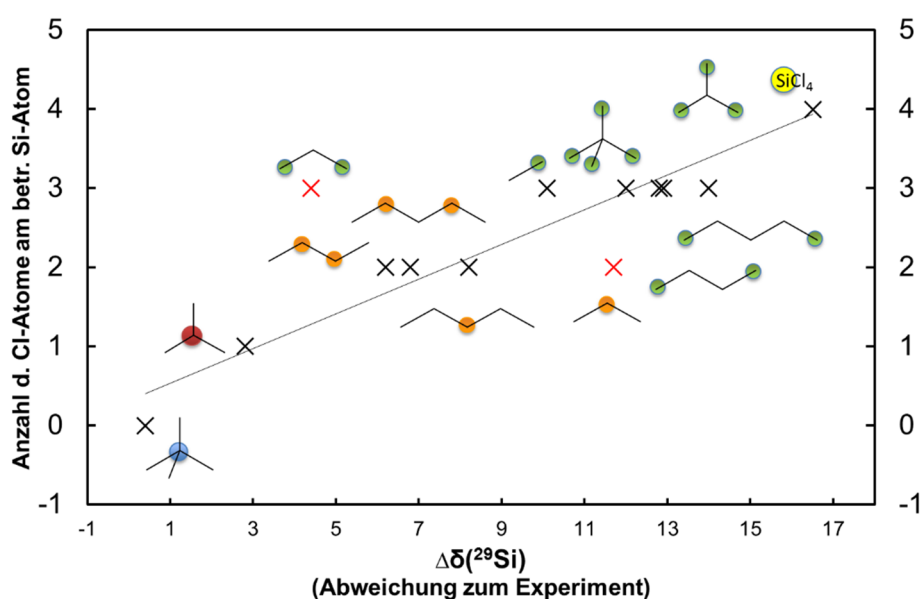
**Tabelle 11** NMR Rechnungen an SiCl<sub>4</sub> auf voroptimierten Strukturen mit B3LYP-D2/SVP. Getestet wurden die Basissätze IGLO-II, IGLO-III und pcS-3 mit verschiedenen Dichtefunktionalen.

DFT-Methoden	Exp. $\delta(^{29}\text{Si})$ SiCl <sub>4</sub> -18.5 <sup>a</sup>					
	Calc. $\delta(^{29}\text{Si})$ IGLO-II	$\Delta$	Calc. $\delta(^{29}\text{Si})$ IGLO-III	$\Delta$	Calc. $\delta(^{29}\text{Si})$ pcS-3	$\Delta$
HF	3.1	21.6	-0.3	18.2	-1.6	16.9
BLYP	8.3	26.8	4.1	22.6	5.9	24.4
B3LYP	10.9	29.4	6.9	25.4	7.7	26.2
BP86	8.8	27.3	3.9	22.4	6.3	24.8
BPW91	8.4	26.9	3.3	21.8	6.0	24.5
PBE	8.1	26.6	3.1	21.6	6.1	24.6
BH&H	13.9	32.4	9.1	27.6	10.6	29.1
BH&HLYP	10.3	28.8	6.6	25.1	6.4	24.9
X3LYP	11.0	29.5	7.0	25.5	7.9	26.4
OLYP	2.7	21.2	-2.0	16.5	0.7	19.2
O3LYP	5.3	23.8	0.8	19.3	2.7	21.2
OP86	3.3	21.8	-2.0	16.5	1.4	19.9
OPW91	2.9	21.4	-2.6	15.9	1.2	19.7
OPBE	2.8	21.3	-2.7	15.8	1.2	19.7

<sup>a</sup> H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch.* 1980, 35 b, 35.

Die Verwendung experimenteller Bindungslängen für die Si-C-Bindung in Tetramethylsilan und Si-Cl in SiCl<sub>4</sub> haben nicht zur Verbesserung der berechneten Verschiebung

geführt. Mit der Auswertung der Ergebnisse aus Tabelle 11 konnten die Dichtefunktionale OP86, OPW91 und OPBE identifiziert werden, die negative <sup>29</sup>Si-NMR-verschiebungen für SiCl<sub>4</sub> ergeben (Calc.  $\delta(^{29}\text{Si})$  –2 und –3). Dennoch sind die Abweichungen zur experimentellen <sup>29</sup>Si-NMR-verschiebung mit 16.5 ppm (OP86) und 15.8 ppm (OPBE) groß. Im Folgenden wurde versucht ein systematisches Inkrement zu entwickeln. Hierzu wurden mit der Methode OP86/IGLO-III die Chlorsilane der Summenformel Si<sub>n</sub>Cl<sub>2n+2</sub> (bis n=5) berechnet und mit den experimentellen NMR Verschiebungen<sup>[263]</sup> verglichen. Es konnte hierbei eine Korrelation zwischen den Abweichungen und der Anzahl der Cl-Atome am betrachteten Si Atom hergestellt werden<sup>[32]</sup> (Abbildung 23).



**Abbildung 23** Korrelation der Abweichungen zum Experiment der <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen für die Chlorsilane bis zur Si<sub>n</sub>Cl<sub>2n+2</sub> (bis n=5) mit der Anzahl an Chloratomen am betrachteten Si Atoms (Si(IV), Si(III), Si(II), Si(I) und Si(0)). Berechnet wurden die NMR-Verschiebungen mit der Methode OP86/IGLO-III//B3LYP-D2/SVP.

Das erarbeitete Korrekturschema konnte nicht nur auf die Anzahl der direkt benachbarten Cl-Atome beschränkt werden. Besonders auffällig zeigt sich dies bei dem Chlorsilan Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> (Abbildung 23). Aus diesem Grund wurde das Korrekturschema auf die Inkremente in Tabelle 12 erweitert.

**Tabelle 12** Inkrement Korrekturen für die Methodenkombination OP86/IGLO-III//B3LYP-D2/SVP

Inkrementen Gruppe an dem betrachtetem Si -Atom	Korrektur in ppm
Cl-	-3.4
SiCl <sub>3</sub> -	0.4
Cl <sub>3</sub> Si-Cl <sub>2</sub> Si-	-1.0
Cl <sub>3</sub> Si-Cl <sub>2</sub> Si-Cl <sub>2</sub> Si-	-1.0
Cl <sub>3</sub> Si-Cl <sub>2</sub> Si-Cl <sub>2</sub> Si-Cl <sub>2</sub> Si-	-1.0
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> -Si-	-1.0
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> -ClSi-	-1.0

Beispielrechnung für die Korrektur für Cl<sub>3</sub>Si-SiCl<sub>3</sub>=(3 · (-3.4))+ 0.4=-9.8 ppm.

Durch diese Korrekturen war es möglich eine Genauigkeit für <sup>29</sup>Si NMR Berechnungen an Chlorsilanen mit einem maximalen Fehler von 3 ppm zu erzielen (Tabelle 13).

**Tabelle 13** Vergleich von experimentellen und berechneten <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen von Chlorsilanen mit der Methode OP86/IGLO-III//B3LYP-D2/SVP. Zusätzlich der Vergleich von berechneten <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen mit Korrekturen aus Tabelle 12.

Chlorsilan	Exp. δ( <sup>29</sup> Si) <sup>a</sup>	Calc. δ( <sup>29</sup> Si)	Calc. δ( <sup>29</sup> Si) + Korrektur	Calc. Δ δ( <sup>29</sup> Si) + Korrektur
SiCl <sub>4</sub>	-18.5	-2.0	-15.6	2.9
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-6.1	4.0	-5.8	0.3
Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> (1,3)	-3.7	-3.0	-9.0	-1.6
Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> (2)	-7.4	8.0	-3.2	0.5
<i>n</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (1,4)	-3.9	9.0	-2.2	1.7
<i>n</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (2,3)	-4.2	2.0	-5.4	-1.2
<i>i</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (1,3,4)	0.0	14.0	2.8	2.8
<i>i</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (2)	-31.8	-29.0	-31.2	0.6
<i>n</i> -Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (1,5)	-3.8	9.0	-2.2	1.6
<i>n</i> -Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (2,4)	-3.8	3.0	-4.4	-0.6
<i>n</i> -Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (3)	-1.2	7.0	-0.8	0.4
<i>neo</i> -Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (1,3,4,5)	4.0	16.0	4.8	0.8
<i>neo</i> -Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (2)	-80.4	-80.0	-78.4	2.0
			MAE	1.3

<sup>a</sup>H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch.* 1980, 35 b, 35.

Spätere Untersuchungen<sup>[264, 265]</sup> konnten zeigen, dass durch die Berücksichtigung von relativistischer Spin-Bahn-Kopplungseffekte (ZORA Näherung im ADF Programm) in den <sup>29</sup>Si-NMR Rechnungen für Chlorsilanen die Ergebnisse verbessert werden. Zwar ist die Bedeutung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten (*spin orbit*, SO) für NMR-Rechnungen an Kernen, die eine Bindung zu schweren Atomen besitzen, bekannt („HALA effect“ heavy-

atom effect on light-atom shift)<sup>[266, 267]</sup>, jedoch war es erstaunlich, dass dieser Effekt für die Chlorsilane bzw. Elemente der 2. Periode (Si-Cl) so stark ausgeprägt ist.

Durch die relativistische Beschreibung (SO) der schweren Atome (respektive Cl-Atome) im externen Magnetfeld kommt es zur Spinpolarisation, welche sich auch auf Nachbaratome (Si-Atom) überträgt und einen Einfluss auf deren Abschirmungen haben<sup>[268, 269]</sup>.

Der Einsatz von relativistischen Spin-Bahn-Kopplungseffekten mit der ZORA Näherung ist zur Berechnung von <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen von Chlorsilanen essentiell. Dabei konnte an SiCl<sub>4</sub> gezeigt werden, dass der Korrekturbetrag für die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung der relativistischen Korrekturen dem bis dahin verwendeten Inkrement pro Cl-Atom entspricht.

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, wurde die DFT-Methode RI-M06-L/DIDZ zur Berechnung von Chlorsilanstrukturen ausgewählt. Basierend auf diesen Strukturen wurde eine passende NMR-Methode mit Berücksichtigung von (SO) relativistischen Effekten erarbeitet. (Tabelle 14 und Tabelle 15). Zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten wurde in der Geometrieoptimierung das Solvensmodell SMD<sup>[206]</sup> (Toluol,  $\epsilon = 2.37$ ) und in der NMR-Berechnung das Solvensmodell COSMO<sup>[229, 230]</sup> (Toluol, Solvensradius 3.48 Å) verwendet.

**Tabelle 14** Vergleich von experimentell und berechneten <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen von Chlorsilanen (Referenz TMS) unter Verwendung von DFT-Methoden mit dem Basissatz TZ2P. Alle NMR Rechnungen wurden auf voroptimierten Strukturen mit der Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol) durchgeführt.

Exp. $\delta(^{29}\text{Si})^a$	$\text{Si}_3\text{Cl}_8$					
	SiCl <sub>4</sub>	(Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	(1,3)	Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> (2)	<i>i</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (1,3,4)	<i>i</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (2)
	-18.5	-6.1	-3.7	-7.4	0.0	-31.8
DFT Calc. Methode	$\Delta$ Calc. $\delta(^{29}\text{Si})$					
RPBE	-1.0	1.5	1.6	-0.2	2.3	-2.4
revPBE	-0.7	1.6	1.4	-0.6	2.4	-2.7
mPBE	-0.8	1.6	1.5	-1.0	2.6	-2.8
OPBE	2.1	3.8	2.8	2.1	-4.8	-8.4
OLYP	-2.0	1.8	1.2	2.3	2.1	1.4
PBE0	2.0	3.0	2.3	1.0	3.2	-0.4
B3LYP	-1.0	2.1	1.9	2.0	3.4	4.4
B1LYP	-0.9	2.0	1.8	2.3	3.2	5.0
KMLYP	1.8	3.1	2.1	3.0	2.9	4.4
O3LYP	2.3	4.5	4.5	1.2	5.9	0.8
BHandH	4.2	4.9	4.2	3.3	5.1	3.8
BHandHLYP	-0.4	1.9	1.0	3.1	2.0	6.2
HTBS	1.9	3.4	3.3	-0.2	4.1	-3.9
B1PW91	2.1	3.2	2.6	1.5	3.6	0.4



MPW1PW	1.7	3.0	2.4	1.5	3.4	0.8
MPW1K	2.3	3.2	2.1	2.3	2.8	2.0

<sup>a</sup>H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch.* 1980, 35 b, 35.

**Tabelle 15** Vergleich zwischen experimentellen und berechneten <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen von Chlorsilanen (Referenz TMS) unter Verwendung von DFT-Methoden mit dem Basissatz TZ2P. Alle NMR Rechnungen wurden auf voroptimierten Strukturen mit der Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol) durchgeführt.

Exp. δ( <sup>29</sup> Si) <sup>a</sup>	neo-Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (1,3,4,5)	neo-Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (2)	cyclo-Si <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub>	SiCl <sub>2</sub> -NMe <sub>3</sub>	SiCl <sub>2</sub> -NHC <sup>c</sup>
	4.0	-80.4	-3.0	42.7 <sup>b</sup>	19.1 <sup>c</sup>
<b>DFT Calc.</b>	<b>Δ Calc. δ(<sup>29</sup>Si)</b>				
<b>Method</b>					
RPBE	0.2	-1.0	0.2	14.4	13.6
revPBE	0.4	-1.3	0.4	14.8	13.5
mPBE	0.5	-1.2	0.6	14.1	13.3
OPBE	0.6	-3.2	-0.6	17.3	13.6
OLYP	0.1	3.8	1.2	14.5	14.8
PBE0	1.7	-0.5	0.3	9.6	9.1
B3LYP	2.4	7.0	3.5	9.2	11.4
B1LYP	2.3	7.5	3.1	8.0	10.5
KMLYP	2.2	5.7	1.3	3.7	5.5
O3LYP	-37.4	-33.8	4.2	11.8	11.8
BHandH	4.3	4.2	2.6	5.0	6.7
BHandHLYP	1.3	9.1	1.5	3.5	6.6
HTBS	1.8	-3.8	1.1	17.2	13.7
B1PW91	2.1	0.4	1.0	10.7	9.6
MPW1PW	2.0	1.1	1.1	10.3	9.7
MPW1K	1.6	2.2	0.1	7.3	7.0

<sup>a</sup>H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch.* 1980, 35 b, 35.

<sup>b</sup>F. Meyer-Wegner, A. Nadj, M. Bolte, N. Auner, M. Wagner, M. Holthausen, H. W. Lerner, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4715.

<sup>c</sup>NHC = (Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)<sup>[102]</sup>

Tabelle 14 zeigt die Abweichungen der NMR-Rechnungen bis zu der Chlorsilankette von *i*-Si<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>. Die DFT-Methode RPBE zeigt hierbei eine maximale Abweichung von 2.4 ppm. In Tabelle 15 sind die Moleküle aufgelistet, die im Zuge dieser Arbeit sich als Herausforderung herausstellten.

Generell ist der maximale Fehler bei fast allen Methoden verknüpft mit der Beschreibung eines niedervalenten Silans bzw. den basenstabilisierten Silylenen (SiCl<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub> und SiCl<sub>2</sub>-NHC). Bei fast allen Methoden ist die Abweichung für SiCl<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub> meist genauso hoch, wie für die Beschreibung des basenstabilisierten Dichlorsilylens SiCl<sub>2</sub>-NHC von *Roesky et al.*<sup>[102]</sup> (NHC =

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). Das lässt darauf schließen, dass die Ursache für die Abweichungen in beiden Fällen die gleiche ist nämlich die Donor-Akzeptor Bindungen SiN und SiC.

In einer weiteren Untersuchung wurde der Einfluss von MPW1K als strukturgebende DFT-Methode auf <sup>29</sup>Si-NMR Verschiebungen betrachtet (Tabelle 16 und Tabelle 17; siehe auch Kapitel 2.2.2, Abbildung 11). Die <sup>29</sup>Si-NMR-Ergebnisse auf SMD-MPW1K/DIDZ (Toluol) Strukturen in Tabelle 16 und Tabelle 17 zeigen etwas reduzierte Fehler im Vergleich zu den Ergebnissen auf Strukturen mit der Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

**Tabelle 16** Vergleich zwischen experimentellen und berechneten <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen von Chlorsilanen (Referenz TMS) unter Verwendung von DFT-Methoden mit dem Basissatz TZ2P. Alle NMR Rechnungen wurden auf voroptimierten Strukturen mit der Methode SMD-MPW1K/DIDZ (Toluol) durchgeführt.

Exp. $\delta(^{29}\text{Si})^a$	SiCl <sub>4</sub>	(Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> (1,3)	Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> (2)	<i>i</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (1,3,4)	<i>i</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (2)
	-18.5	-6.1	-3.7	-7.4	0.0	-31.8
DFT Calc. Methode	$\Delta$ Calc. $\delta(^{29}\text{Si})$					
RPBE	-1.6	0.2	0.0	-1.4	0.6	-1.5
revPBE	-1.3	0.3	0.1	-1.6	0.8	-1.8
mPBE	-1.4	0.3	0.2	-2.0	0.9	-2.1
OPBE	1.6	2.6	1.7	1.1	1.7	-1.4
OLYP	-2.5	0.5	-0.1	1.2	0.4	2.7
PBE0	1.0	1.3	0.7	-0.4	1.2	-0.2
B3LYP	-1.6	0.8	0.7	1.0	1.6	4.9
B1LYP	-1.5	0.8	0.5	1.3	1.4	5.5
KMLYP	1.5	2.1	1.2	2.2	1.5	5.0
O3LYP	1.8	3.2	3.3	0.4	4.2	1.1
BHandH	3.9	3.9	3.2	2.6	3.6	4.2
BHandHLYP	-0.8	0.8	0.0	2.3	0.4	6.9
HTBS	1.4	2.2	2.2	-1.0	2.7	-3.0
B1PW91	1.6	2.1	1.5	0.6	2.0	1.1
MPW1PW	1.2	1.9	1.3	0.6	1.8	1.6
MPW1K	1.9	2.1	1.1	1.5	1.4	2.8

<sup>a</sup>H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch.* 1980, 35 b, 35.

In ähnlicher Weise wie bei der Untersuchung mit M06-L/DIDZ zeigen die Rechnungen an den Chlorsilanen in Tabelle 17 auch auf MPW1K/DIDZ Strukturen die größten Abweichungen. Die größten Fehler zeigen sich bei der NMR-Berechnung von SiCl<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub>. Die Methode MPW1K weist in der NMR Berechnung eine Abweichung von 6.8 ppm auf.

**Tabelle 17** Vergleich zwischen experimentellen und berechneten <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen von Chlorsilanen (Referenz TMS) unter Verwendung von DFT-Methoden mit dem Basissatz TZ2P. Alle NMR Rechnungen wurden auf voroptimierten Strukturen mit der Methode SMD-MPW1K/DIDZ (Toluol) durchgeführt.

Exp. δ( <sup>29</sup> Si)	<i>neo</i> - Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (1,3,4,5)	<i>neo</i> - Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub> (2)	<i>cyclo</i> - Si <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub>	SiCl <sub>2</sub> -NMe <sub>3</sub>
	4.0	-80.4	-3.0	42.7
DFT Calc.				
Methode	Δ Calc. δ( <sup>29</sup> Si)			
RPBE	-1.3	2.1	-1.0	12.5
revPBE	-1.1	1.8	-0.9	12.9
mPBE	-0.9	2.0	-0.8	12.3
OPBE	-0.6	-0.3	-1.9	15.3
OLYP	-1.4	7.0	-0.1	12.5
PBE0	-0.1	2.0	-1.4	8.0
B3LYP	0.8	10.2	2.1	8.1
B1LYP	0.7	10.8	1.9	7.0
KMLYP	0.9	8.6	0.1	3.7
O3LYP	2.9	6.1	2.8	10.8
BHandH	2.9	7.1	1.4	5.2
BHandHLYP	-0.1	12.1	0.4	3.3
HTBS	0.5	-0.8	0.0	15.5
B1PW91	0.7	3.4	-0.3	9.6
MPW1PW	0.6	4.1	-0.2	9.3
MPW1K	0.3	4.9	-1.0	6.8

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die getesteten NMR DFT-Methoden nicht die gewünschte Genauigkeit für alle Chlorsilane erbrachten. Hierbei stellten die niedervalenten Silane SiCl<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub> und SiCl<sub>2</sub>-NHC eine Herausforderung dar. Aus diesem Grund lag der Fokus dieser Arbeit auf der <sup>29</sup>Si-NMR-Berechnung der (*cyclo*-)Chlorsilane. Hierbei zeigte COSMO-ZORA-RPBE/TZ2P (Toluol) auf SMD-RI-M06-L/DIDZ Strukturen einen akzeptablen Kompromiss zwischen Performance und Abweichungen mit einem maximalen Fehler -2.4 ppm für das Si(2) Zentrum in *i*-Si<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub> (Tabelle 14; Tabelle 15).

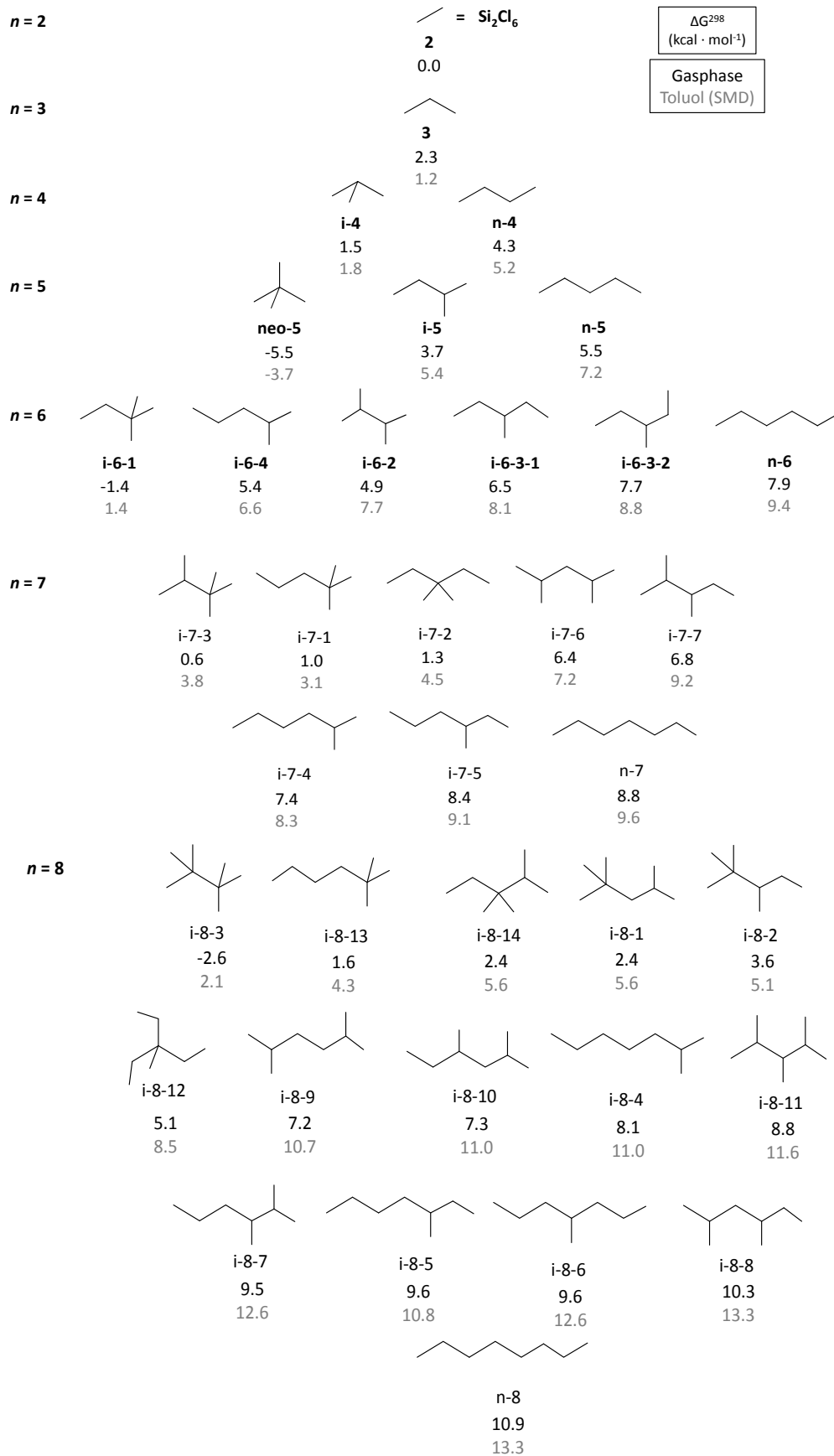


# 3

## 3 Reaktivität der Perchlorsilane

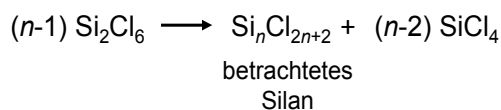
### 3.1 Reaktivität von $\text{SiCl}_2$ zu Chlorsilanen in der Gasphase

Das Verständnis der Reaktivität von Perchlorsilanen ist ein wichtiger Baustein für den gezielten Aufbau von Chlorsilannanostrukturen. Bei der Bildung von höheren Polysilanen werden meist Silylene als zentrale Spezies<sup>[32, 42, 43, 85, 270-275]</sup> angenommen. Aus diesem Grund wird die Aufbaureaktion mit Silylenen zu Chlorsilanen mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  untersucht. Zunächst wird die thermochemische Stabilität der Chlorsilane mit der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{Cl}_{n+2}$  bis  $n=8$  unter Verwendung der DFT-Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol) betrachtet.



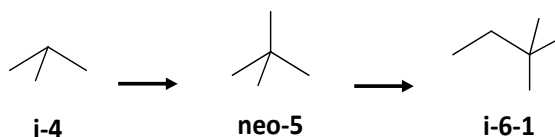
**Abbildung 24** Darstellung der Thermochemie; freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) der Chlorsilane mit der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{Cl}_{(2n+2)}$   $n=1-8$  in kcal/mol. Methode: (SMD-)RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

Die thermochemischen Berechnungen werden in folgenderweise auf  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  bezogen (Bezugspunkt):



**Schema 20** Beschreibung des Bezugspunktes für die thermochemische Betrachtung von Chlorsilanen der allgemeinen Formel der betrachteten Silane  $\text{Si}_n\text{Cl}_{n+2}$   $n=1-8$ .

In Abbildung 24 sind alle Ergebnisse der freien Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) für die Chlorsilanstrukturen dargestellt. Schon die thermochemischen Ergebnisse von  $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  Strukturen zeigen auf, dass die verzweigte Struktur **i-4** (um  $-2.8$  kcal/mol) bevorzugt ist gegenüber der linearen Form **n-4**. Die Isomerenanalyse der Silanstrukturen ergibt, dass die maximal verzweigten Strukturen immer thermochemisch bevorzugt sind.



**Schema 21** Die stabilsten Isomere von Chlorsilanen mit einer Kettenlänge von vier, fünf und sechs Siliciumatomen.

Das *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  (**neo-5**) stellt das globale Minimum unter den Silanstrukturen dar (mit  $-5.5$  kcal/mol), was auch in den experimentellen Beobachtungen<sup>[32, 110]</sup> von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  als Produkt gefunden wurde.

Ausgehend von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  (**neo-5**) mit  $-5.5$  kcal/mol steigt die freie Enthalpie trotz der maximal verzweigten Struktur von **i-6-1** ( $n=6$ ) wieder an auf  $-1.4$  kcal/mol (in der Gasphase). Das heißt, zur **neo-5** Bildung senkt sich die freie Enthalpie um  $-6.0$  kcal/mol und die nächsthöhere Chlorsilanstruktur **i-6-1** verursacht wieder einen Anstieg um  $4.1$  kcal/mol.

Dem Kettenwachstum folgend ist bei der Chlorsilanstruktur mit sieben Siliciumatomen die maximal verzweigte Struktur **i-7-3** mit einem  $\text{Si}(0)$  Zentrum und einem  $\text{Si}(I)$  Zentrum gegenüber der Struktur mit nur einem  $\text{Si}(0)$  Zentrum in **i-7-1** um  $-0.4$  kcal/mol bevorzugt. Mit Blick auf die Genauigkeit der Methode können diese beiden Strukturen aber als energieäquivalent betrachtet werden.

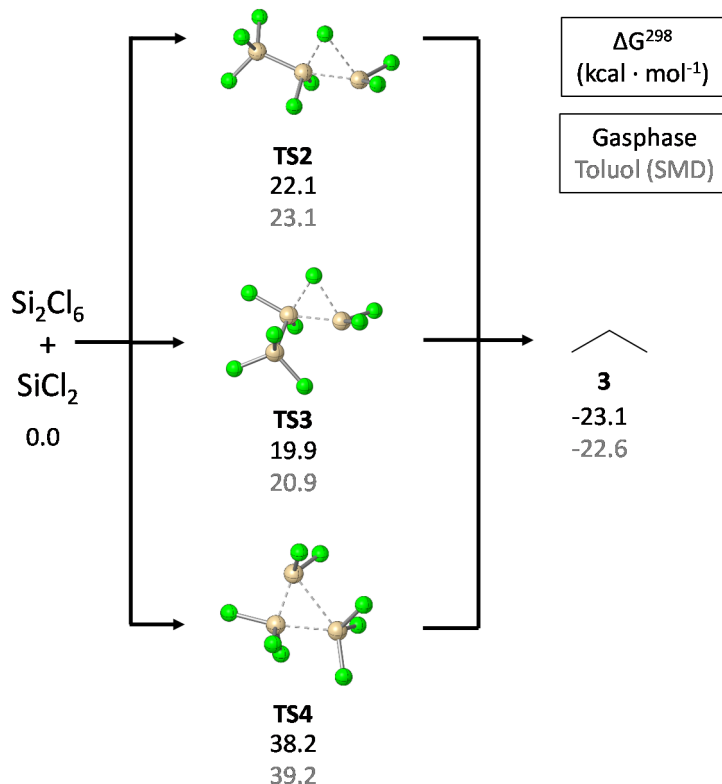
Im Solvents (Toluol) ist die Chlorsilanstruktur (**i-7-1**) thermochemisch leicht stabiler um  $0.7$  kcal/mol als die maximal verzweigte Silanstruktur **i-7-3** ( $3.1$  kcal/mol).

Die Einführung eines weiteren Si-Zentrums mit der Oxidationszahl 0 aus der (formalen) Silyleninsertion aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , führt wieder zu Senkung der freien Enthalpie von  $0.6$  kcal/mol

auf  $-2.6$  kcal/mol ( $i-7-3 \rightarrow i-8-3$ ). Zusammengefasst lässt sich an dieser Stelle sagen, dass nur die Entstehung von  $\text{Si}(0)$  Zentren zur Senkung der freien Enthalpie führen. Aber eine so starke Senkung der freien Enthalpie von  $-6.0$  kcal/mol wie bei der Bildung von **neo-5** konnte sonst nicht gefunden werden.

Die thermochemischen Ergebnisse zeigen auch, dass in Lösung (im Gleichgewicht) höhere Silane mit der Summenformel  $\text{Si}_n\text{Cl}_{(n+2)}$  als das *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  (*neo-5*) nicht bevorzugt sind.

Im nächsten Abschnitt werden die relevanten Reaktionspfade von  $\text{SiCl}_2$  zum Aufbau der Chlorsilane mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  betrachtet.

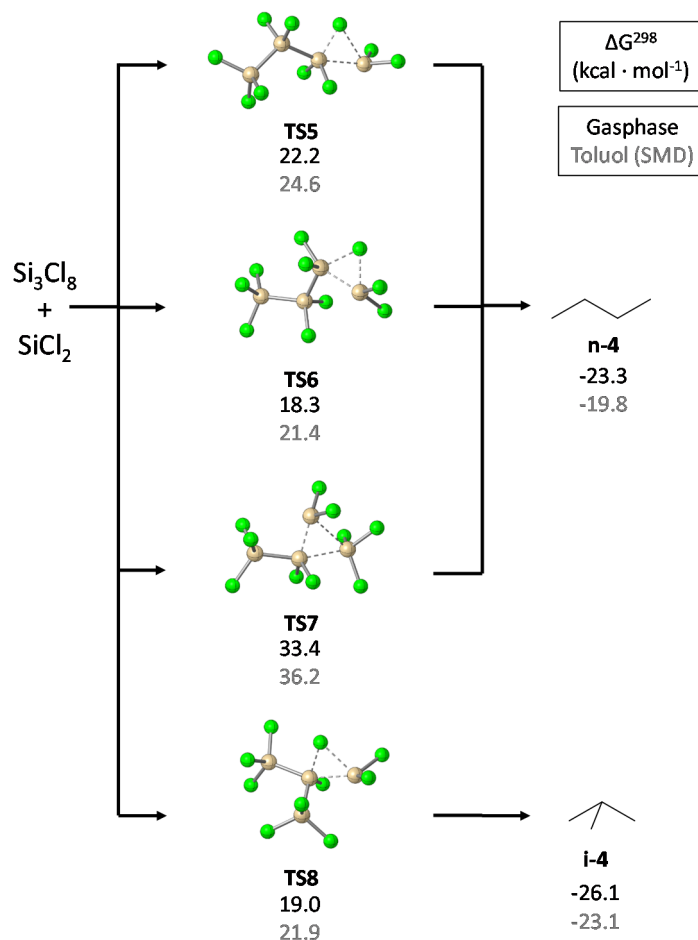


**Schema 22** Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  in  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zu  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  (3). Verwendete Methode (SMD-)RI-M06-L/DIDZ (Toluol).  $\Delta G^{298}$  kcal/mol.

Schon bei der Reaktion von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{SiCl}_2$  zeigen sich für die Insertion in eine  $\text{Si}-\text{Cl}$ -Bindung zwei relevante Reaktionsanordnungen im Übergangszustand (TS2 und TS3 in Schema 22). Beim Übergangszustand **TS2** steht eine  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe *trans* zum Silylen  $\text{SiCl}_2$ . Es erfolgt somit ein Angriff von  $\text{SiCl}_2$  in axialer Position, wenn man die Anordnung des Übergangszustandes als pentagonale Bipyramide auffasst. Bei **TS3** ist das Silylen in äquatorialer Position also *trans* zu einem  $\text{Cl}$ -Atom und besitzt eine niedrigere Barriere um  $-2.2$  kcal/mol als **TS2**. Die niedrigere Barrierehöhe des Übergangszustandes **TS3** ist



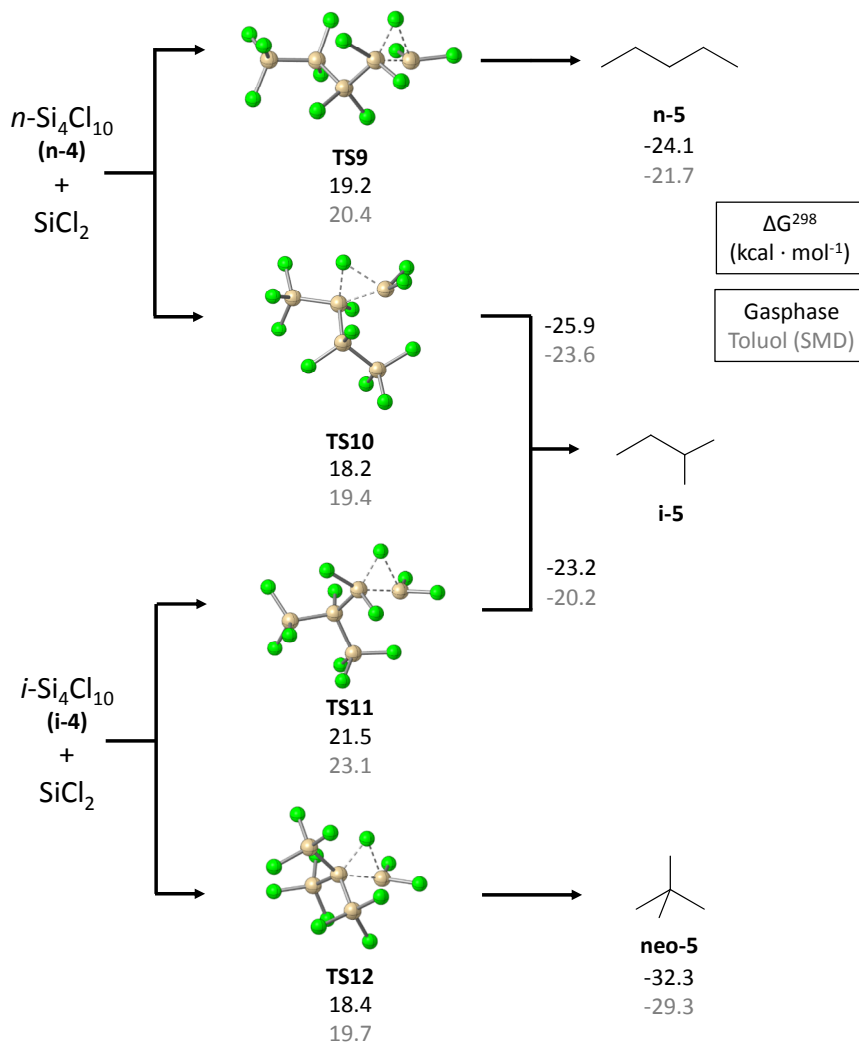
zunächst überraschend, wenn man von einem reinen sterischen Effekt der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe ausgeht. Denn der sterische Effekt würde eher für den Übergangszustand **TS2** sprechen. Diese Überlegung zeigt schon, dass eine quantenchemische Orbitalbetrachtung der Wechselwirkungen notwendig scheint um die Reaktivität von  $\text{SiCl}_2$  mit Chlorsilanen besser zu verstehen. Hierzu sei auf das Kapitel 3.2 mit den (NBO) Orbitalanalysen und gezielten Substitutionen im Übergangszustand und deren Einfluss verwiesen. Die Silyleninsertion in die Si–Si-Bindung (**TS4**) ist etwa doppelt so hoch als die Insertion in eine Si–Cl-Bindung (**TS3**).



**Schema 23** Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  in  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  zu  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  (n-4) oder  $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  (i-4). Verwendete Methode (SMD-)RI-M06-L/DIDZ (Toluol).  $\Delta G^{298}$  kcal/mol.

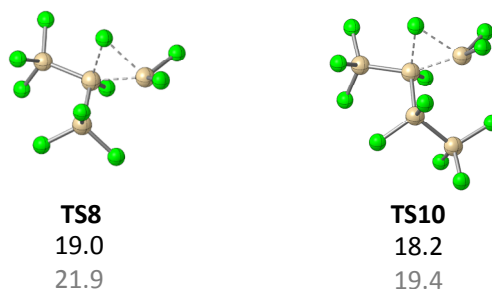
Die Insertion an  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  bietet die Möglichkeiten in eine endständige  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe oder eine mittlere  $\text{SiCl}_2$ -Gruppe (Schema 23). Diese entsprechen einer Insertion an einem Si-Zentrum mit der formalen Oxidationszahl (III) (**TS5**, **TS6**) oder (II) (**TS8**). Analog zu der Insertion in  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gibt es für die endständige Insertion an  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  zwei Reaktionsanordnungen **TS5** (axial) und **TS6** (äquatorial). Es zeigt sich hierbei auch, dass ein äquatorialer Angriff (**TS6**) stets bevorzugt wird. Der Übergangszustand **TS6** ist auch um  $-0.7$  kcal/mol niedriger als die Insertion an dem Si (II) Zentrum in **TS8**.

Thermodynamisch ist die verzweigte Chlorsilanstruktur  $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  (i-4) gegenüber der linearen Struktur  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  (n-4) um  $-2.8$  kcal/mol bevorzugt.



**Schema 24** Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  in  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  (n-4) und  $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  (i-4) zu  $iso\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$  (i-5) oder  $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$  (neo-5). Verwendete Methode (SMD-)RI-M06-L/DIDZ (Toluol).  $\Delta G^{298}$  kcal/mol.

Das Schema 24 zeigt die Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  an  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  beziehungsweise  $iso\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$ . Die niedrigsten Übergangszustände hierbei stellen **TS10** und **TS12** dar. In Abbildung 25 lässt sich erkennen, dass **TS10** in der Anordnung dem Übergangszustand **TS8** ähnelt.

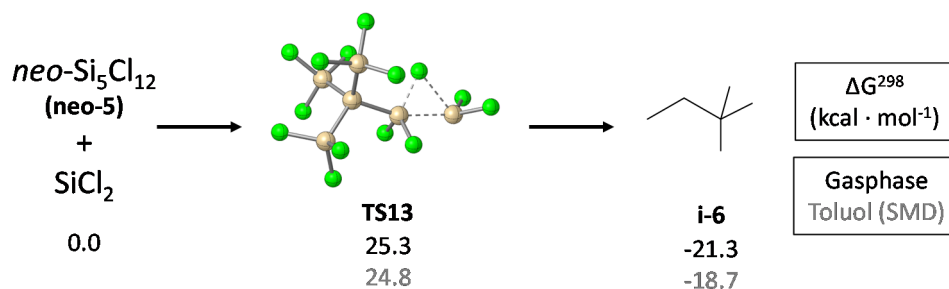


**Abbildung 25** Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  in  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  (TS8) und in  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  (TS10). Verwendete Methode (SMD-)RI-M06-L/DIDZ (Toluol).  $\Delta G^{298}$  kcal/mol.

Allerdings ist die Übergangszustandshöhe von **TS10** niedriger als **TS8** in der Gasphase um  $-0.8$  kcal/mol und in Lösung (Toluol)  $-2.5$  kcal/mol. In Kapitel 3.2 wird auf den Unterschied in der Wechselwirkungen der Orbitale von jeweils  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  und  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  mit  $\text{SiCl}_2$  betrachtet. Dabei wird auch die Betrachtung vollzogen, ob es bei **TS8** zu einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Cl-Atoms (an der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe) mit dem Silylen kommt. Es ist auch auffällig, dass in der Gasphase die Übergangszustände für die Silyleninsertionen fast äquivalent sind ( $\Delta G$ ), aber in Lösung ist das nicht mehr gegeben.

**TS10** entspricht einer Insertion in eine Si-Cl-Bindung an einem Si(II) Zentrum. Es ist erstaunlich, dass dieser Übergangszustand am niedrigsten ist, da dieser Übergangszustand aus sterischen Aspekten nicht gegenüber **TS9** bevorzugt sein dürfte. Hierzu erfolgte in Kapitel 3.2 (Seite 83) auch eine Betrachtung der Orbitalwechselwirkungen im Übergangszustand. Im Übergangszustand **TS10** steht eine  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe trans zum Silylen und im Übergangszustand **TS9** befindet sich in trans-Stellung ein Cl-Atom.

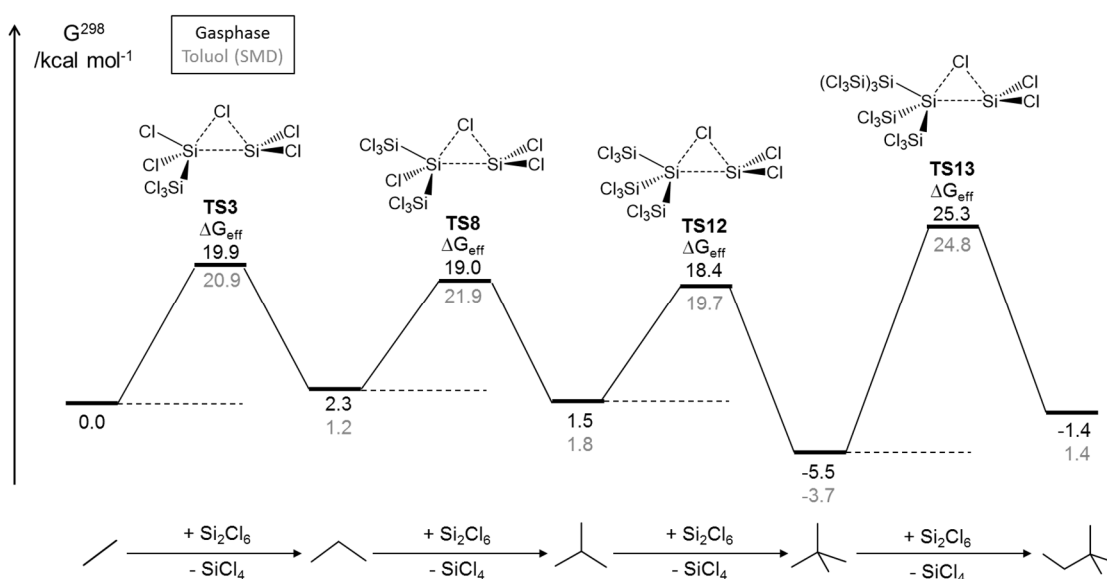
**TS12** entspricht einer Silyleninsertion in eine Si-Cl Bindung an einem Si(I) Zentrum. Der Unterschied zwischen den Übergangszuständen **TS10** und **TS12** ist  $0.2$  kcal/mol. Hierbei können die Barrierehöhen als äquivalenten ( $\Delta G$ ) bezeichnet werden. Da aber vorher schon die verzweigte Chlorsilanstruktur **i-4** thermodynamisch leicht bevorzugt ist, kann man davon ausgehen, dass in der weiteren Reaktion mit  $\text{SiCl}_2$  vorrangig die Bildung von **neo-5** (über TS12) erfolgt. Die Weiterreaktion von  $\text{SiCl}_2$  mit **neo-5** zeigt einen Anstieg für die folgende Silyleninsertion auf  $25.3$  kcal/mol (Schema 25).



**Schema 25** Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  an  $\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12}$  (neo-5) zu  $\text{iso-Si}_6\text{Cl}_{14}$ . Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).  $\Delta G^{298}$  kcal/mol.

Damit ist TS13 die höchste Barriere für die Silyleninsertionen.

Zusammenfassend stellt sich der Chlorsilanaufbau mit  $\text{SiCl}_2$  wie folgt dar:

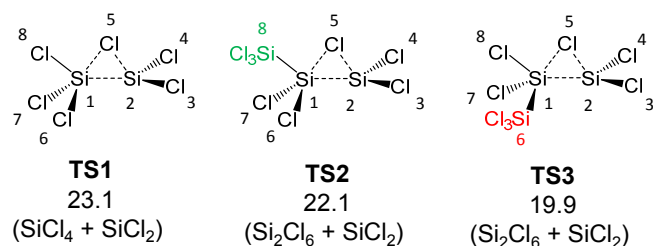


**Abbildung 26** Darstellung aller relevanten Übergangszustände mit der Thermochemie der Produkte. Verwendete Methode M06-L/DIDZ (SMD: Toluol).  $\Delta G^{298}$  kcal/mol.

Es lässt sich feststellen, dass das  $\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12}$  das globale Minimum auf der Hyperfläche der Chlorsilane (Abbildung 24) darstellt und somit auch die thermodynamische Senke in der Reaktionskaskade für die Chlorsilyleninsertionen ist. Die relevanten Barrieren für die Chlorsilyleninsertionen zum Aufbau von Chlorsilanen ( $\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12}$ ) liegen meist etwa bei 19 kcal/mol. Nach der Bildung der maximal verzweigten Struktur  $\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12}$  steigt die Barriere auf 25.3 kcal/mol. Es ist somit zu erwarten, dass vorrangig das  $\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12}$  im thermodynamischen Gleichgewicht gebildet wird.

In den Benchmarkrechnungen zeigte die verwendete Methode RI-M06-L/DIDZ im Vergleich zu CBS-QB3 für die Silyleninsertion (TS1) eine um 1.1 kcal/mol zu hohe Barriere (Tabelle 10). In der Isomerenstabilität zwischen  $n\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$  und  $\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12}$  wird das  $\text{neo-}$

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  um  $-2.9$  kcal/mol zu niedrig beschrieben. Angewendet auf die Ergebnisse in diesem Kapitel müsste aus thermochemischer Betrachtung die Bildung von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  noch stärker ausgeprägt sein, als es aus den Berechnungen mit RI-M06-L/DIDZ hervorgeht. Abschließend an dieser Stelle zeigt auch der Vergleich (Abbildung 27) zwischen den Barrierenhöhen TS1, TS2 und TS3 mit den dazugehörigen Anordnungen die Notwendigkeit nach einer detaillierteren Betrachtung der wechselwirkenden Orbitale. Dies soll ein besseres Verständnis zwischen den Anordnungen und deren Einfluss auf die Barrierehöhe erbringen. Für eine detailliertere Darstellung mit Orbitalwechselwirkungen (WW) siehe Kapitel 3.2.

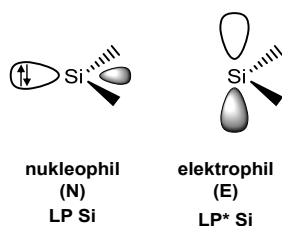


**Abbildung 27** Vergleich von den Übergangszuständen TS1, TS2 und TS3 mit Berücksichtigung der Barrierehöhe und der Substitution von Position 6,7 und 8. Verwendete Methode RI-M06-L/DIDZ.  $\Delta G^{298}$  kcal/mol.

### 3.2 Orbitalbetrachtung der Silyleninsertionen an Chlorsilanen

In diesem Kapitel sollen die wesentlichen Orbitalwechselwirkungen der Silyleninsertion an Chlorsilanen betrachtet werden. Es wurden Orbitalbetrachtungen auch von Kira<sup>[276]</sup> im Übergangszustand der Silyleninsertion von  $\text{SiMe}_2$  mit  $\text{H}_3\text{Si--X}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$ ) durchgeführt. Ausgehend von diesen wird die Orbitalbetrachtung schrittweise von H-Silansystemen zu Chlorsilanen erweitert.

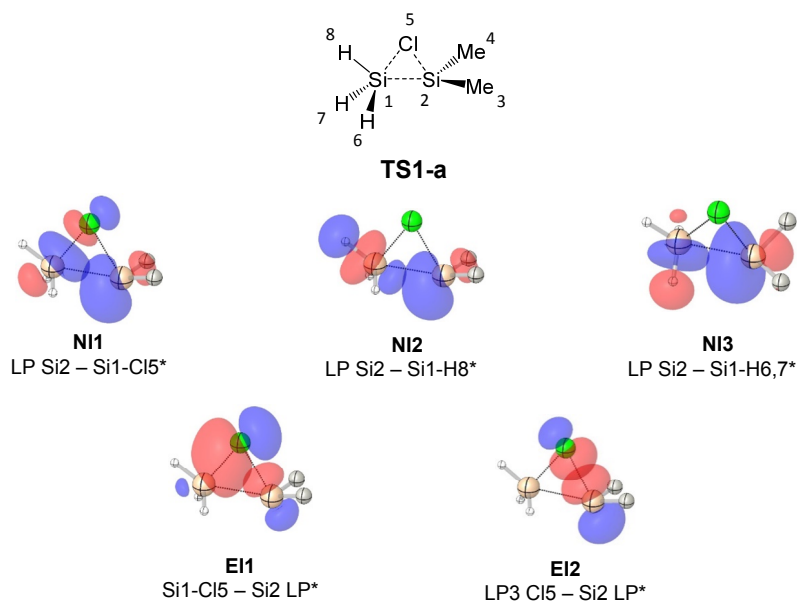
Zunächst sollen die wesentlichen Orbitalwechselwirkungen der Silyleninsertion am System von Kira erläutert werden. Hierzu wird die NBO-Analyse (Natural Bond Orbital Analysis)<sup>[232]</sup> herangezogen. Dabei werden aus der Wellenfunktion mit Hilfe von mathematischen Algorithmen lokalisierte (Bindungs-)Orbitale (analog zur Lewisschreibweise) erzeugt. Somit können einzelne Wechselwirkungen von Orbitalen analysiert werden. Diese Analyse ist besonders geeignet um Donorakzeptor Wechselwirkungen zu untersuchen wie sie im Übergangszustand bei einer Silyleninsertion auftreten.



**Abbildung 28** Zeigt die betrachteten NBO-Orbitale am Silylen

Um die Darstellung der NBO-Wechselwirkungen zu verstehen muss man sich die relevanten Orbitale des singulett Silylens verdeutlichen, die im Übergangszustand mit dem Chlorsilanorbitalen wechselwirken. Abbildung 28 zeigt zunächst das LP (Si) (Lone Pair), das ein zweifach besetztes Orbital ist, welches mit leeren Orbitalen (antibindende Bindungsorbitale am Silan) in Wechselwirkung treten kann. Diese Wechselwirkungen werden im Folgenden als NI1, NI2 und NI3 (Nucleophilic Interaction) gekennzeichnet. Hinzu kommen die Wechselwirkungen von dem unbesetzten Orbital des Silylens LP\* (Si), welche abkürzt werden mit EI1 und EI2 (Electrophilic Interaction).

Die Orbitalwechselwirkungen am untersuchten System von Kira sind in Abbildung 29 dargestellt. NI1 ist die Wechselwirkung des besetzten LP (Si) Orbitals des Silylens mit dem antbindenden Bindungsorbital Si1–Cl5\* (NI1;  $\sigma^*(\text{Si1–Cl5})$ ). Das Orbital LP (Si) kann aber darüber hinaus auch mit dem antbindenden Bindungsorbitalen Si1–H8\* (NI2) und Si1–H6,H7\*(2 x NI3) wechselwirken. Das unbesetzte Orbital Si2 LP\* des Silylens wechselwirkt mit dem besetzten Bindungsorbital von Si1–Cl5 (EI1). Gleichzeitig doniert aber auch das freie Elektronenpaar von Cl5 in das leere Si2 LP\* Orbital (EI2).



**Abbildung 29** Die relevanten Orbitalwechselwirkungen aus NBO-Rechnungen im Übergangszustand zwischen dem Silylen SiMe<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>Si–Cl. Die H-Atome an SiMe<sub>2</sub> sind nicht dargestellt.

Die ursprüngliche Analyse von Kira wurde mit der Methode B3LYP/6-311++G(d,p) Methode durchgeführt (Gaussian03 D.01; NBO 3.1). Diese Wechselwirkungen konnten auch mit den neueren Programmversionen (Gaussian09 D.01; NBO 6.0) reproduziert werden (siehe Anhang Tabelle S26). Passend zu der Arbeitsmethode wurden zunächst die NBO-Analysen mit der Methode M06-L/DIDZ durchgeführt. Allerdings die weiterführenden NBO-Analysen wurden mit M06-2X/DIDZ dargestellt. M06-2X liefert in den Benchmark-Rechnungen auch gute Ergebnisse Kapitel 2.3.2.

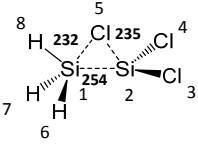
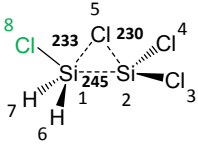
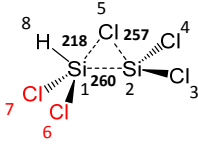
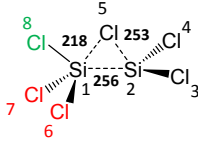
Generell sollten die störungstheoretisch betrachteten Orbitalwechselwirkungen  $E(2)$  aus der NBO-Analysen<sup>[232]</sup> nur als qualitative Betrachtung verstanden werden.

In der folgenden NBO Analyse werden die relevanten Orbitalwechselwirkungen aus Abbildung 29 betrachtet und deren Veränderung durch Einführung immer mehr Cl-Atome bis hin zum perchlorierten Silan (TS1; Tabelle 18).

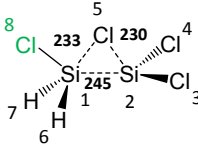
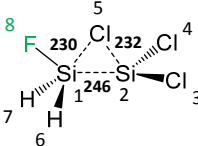
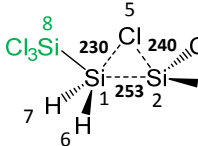
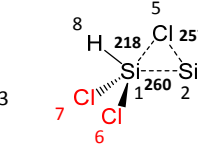
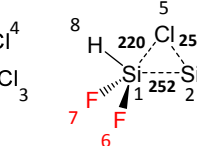
Durch die Substitution des H-Atoms in Position 8 mit einem Cl-Atom (TS1-b  $\rightarrow$  TS1-c) werden am meisten die Wechselwirkungen (WW) NI2 und EI2 verstärkt. Das heißt die WW zwischen dem LP Si2 (am Silylen) und der antibindenden Bindung von Si1–Cl8\* (NI2) ist um 20.3 kcal/mol höher. Es kommt auch zu einer Verkürzung der Si1–Si2 Bindung von 254 zu 245 pm. Gleichzeitig wird auch die WW des LP am Cl5-Atoms mit dem leeren Akzeptororbitals des Silylens Si2 LP\* (EI2) um 21.4 kcal/mol erhöht. Insgesamt kommt es dadurch auch zur Senkung der Barriere für die Silyleninsertion auf 21.3 kcal/mol.

Werden die H-Atome ausgehend von **TS1-b** in Position 6 und 7 durch Cl-Atome ersetzt, steigt die Barriere für die Silyleninsertion auf 23.2 kcal/mol. Das zeigt im Vergleich zu **TS1-c**, dass nicht die Anzahl der Cl-Atome am Silan nur für die Barriere verantwortlich sind, sondern die Position im Übergangszustand entscheidend ist. Cl-Atome in Position 6 und 7 erhöhen die Barriere für die Silyleninsertion (im Gegensatz zu Position 8). Dies zeigt sich auch an der der längeren Si1–Si2 Bindungslänge (260 pm) und an der geringeren WW der betrachteten Orbitale in Summe mit 168.6 kcal/mol. Durch Einführung von drei Cl-Atomen am Silan (TS1) bleibt die Barriere für die Silyleninsertion gleich. Der vorher festgestellte absenkende Einfluss von dem Cl-Atom in Position 8 trägt hier nicht bei.

**Tabelle 18** NBO Analyse der relevanten Orbitalwechselwirkungen im Übergangszustand der Silyleninsertion. Verwendete Methode zur NBO-Analyse M06-2X/DIDZ.

				
	TS1-b (H <sub>3</sub> SiCl + SiCl <sub>2</sub> )	TS1-c (H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	TS1-d (HSiCl <sub>3</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	TS1 (SiCl <sub>4</sub> + SiCl <sub>2</sub> )
$\Delta G$ (kcal/mol)	22.5	21.3	23.2	23.1
NPA Ladung Si1	0.69	0.81	0.99	1.05
<b>NI1</b>	71.9 LP Si2 – Si1-Cl5*	80.3 LP Si2 – Si1-Cl5*	40.6 LP Si2 – Si1-Cl5*	40.0 LP Si2 – Si1-Cl5*
<b>NI2</b>	25.3 LP Si2 – Si1-H8*	45.6 LP Si2 – Si1-Cl8*	29.4 LP Si2 – Si1-H8*	40.7 LP Si2 – Si1-Cl8*
<b>NI3</b>	2 x 8.7 LP Si2 – Si1-H6,7*	2 x 9.7 LP Si2 – Si1-H6,7*	2 x 17.0 LP Si2 – Si1-Cl6,7*	2 x 14.7 LP Si2 – Si1-Cl6,7*
<b>EI1</b>	12.0 Si1-Cl5 – Si2 LP*	13.4 Si1-Cl5 – Si2 LP*	1.9 Si1-Cl5 – Si2 LP*	0.1 Si1-Cl5 – Si2 LP*
<b>EI2</b>	149.1 LP3 Cl5 – Si2 LP*	170.5 LP3 Cl5 – Si2 LP*	62.7 LP3 Cl5 – Si2 LP*	39.9 LP3 Cl5 – Si2 LP*
<b>Summe WW</b>	275.7	329.2	168.6	150.1

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Einführung eines elektronenziehenden Atomes, wie Cl *trans* zum Silylen (Position 8; TS1-c), den Übergangszustand für die Silyleninsertion herabsetzt. Dagegen in Position 6 und 7 führen elektronenziehende Gruppen zu einer Erhöhung der Barriere für die Silyleninsertion (TS1-d). Um diese Annahme zu stützen werden diese beiden Positionen mit noch stärker elektronenziehenden Atomen wie Fluor (F) untersucht.

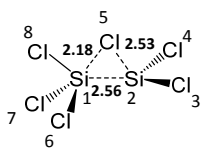
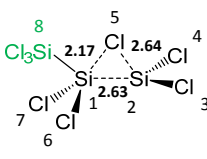
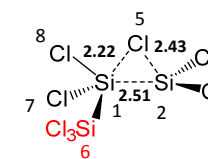
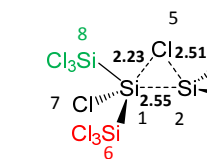
					
	TS1-c (H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	TS1-f (H <sub>2</sub> SiClF + SiCl <sub>2</sub> )	TS2-a (H <sub>2</sub> Si(SiCl <sub>3</sub> )Cl + SiCl <sub>2</sub> )	TS1-d (HSiCl <sub>3</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	TS1-e (HSiClF <sub>2</sub> + SiCl <sub>2</sub> )
$\Delta G$ (kcal/mol)	21.3	19.1	24.3	23.2	24.2
NPA Ladung Si1	0.81	1.22	0.45	0.99	1.75

**Abbildung 30** Einfluss der Einführung von F-Atomen in Position 8, 6, 7 und einer SiCl<sub>3</sub>-Gruppe im Übergangszustand für die Silyleninsertion.



Wie angenommen, zeigt sich durch die Substitution in Position 8, durch ein stärker elektronenziehendes Atom wie Fluor, eine weitere Absenkung der Barriere für die Silyleninsertion (TS1-c  $\rightarrow$  TS1-f; Abbildung 30). Im Gegensatz dazu zeigt die Substitution in Position 6 und 7 eine Anhebung der Barriere (TS1-d  $\rightarrow$  TS1-e). Die Substitution in Position 8 mit einer SiCl<sub>3</sub>-Gruppe führt zu einer Erhöhung der Barriere (Vergleich zu TS1-f oder TS1-a. Anhand der Ladung an Si1 lässt sich auch erkennen, dass die elektro-nenziehende Wirkung der SiCl<sub>3</sub>-Gruppe niedriger ist als die des F, Cl und H-Atoms in Position 8. Dies führt folglich zu einer höheren Barriere von 24.3 kcal/mol.

**Tabelle 19** NBO Analyse der relevanten Orbitalwechselwirkungen im Übergangszustand der Silyleninsertion. Verwendete Methode zur NBO-Analyse M06-2X/DIDZ.

				
	TS1	TS2	TS3	TS8
	(SiCl <sub>4</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	(Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	(Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	(Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> + SiCl <sub>2</sub> )
$\Delta G$ (kcal/mol)	23.1	22.1	19.9	19.0
NPA Ladung Si1	1.05	0.75	0.72	0.37
<b>N11</b>	40.0 LP Si2 – Si1-Cl5*	39.9 LP Si2 – Si1-Cl5*	59.8 LP Si2 – Si1-Cl5*	65.0 LP Si2 – Si1-Cl5*
<b>N12</b>	40.7 LP Si2 – Si1-Cl8*	32.5 LP Si2 – Si1-Si8*	51.8 LP Si2 – Si1-Cl8*	38.6 LP Si2 – Si1-F8*
<b>N13</b>	2 x 14.7 LP Si2 – Si1-Cl6,7*	2 x 19.2 LP Si2 – Si1-Cl6,7*	9.7 + 14.6 LP Si2 – Si1-Si6,Cl7*	9.0 + 21.2 LP Si2 – Si1-Si6,Cl7
<b>E11</b>	0.1 Si1-Cl5 – Si2 LP*	3.5 Si1-Cl5 – Si2 LP*	7.2 Si1-Cl5 – Si2 LP*	6.9 Si1-Cl5 – Si2 LP*
<b>E12</b>	39.9 LP3 Cl5 – Si2 LP*	57.2 LP3 Cl5 – Si2 LP*	102.9 LP3 Cl5 – Si2 LP*	95.0 LP3 Cl5 – Si2 LP*
<b>Summe WW</b>	150.1	171.2	246.0	235.7

**Tabelle 20** NBO Analyse der relevanten Orbitalwechselwirkungen im Übergangszustand der Silyleninsertion. Verwendete Methode zur NBO-Analyse M06-2X/DIDZ.

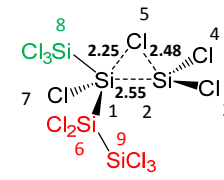
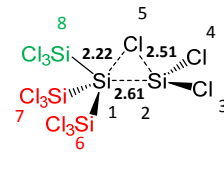
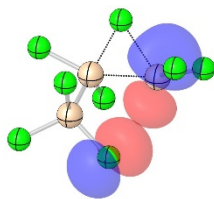
	 TS10 ( <i>n</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> + SiCl <sub>2</sub> )	 TS12 ( <i>i</i> -Si <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> + SiCl <sub>2</sub> )
ΔG (kcal/mol)	18.2	18.4
NPA Ladung Si1	0.39	-0.06
<b>NI1</b>	69.2 LP Si2 – Si1-Cl5*	58.5 LP Si2 – Si1-Cl5*
<b>NI2</b>	36.6 LP Si2 – Si1-F8*	37.3 LP Si2 – Si1-F8*
<b>NI3</b>	7.8 + 20.4 LP Si2 – Si1-Si6,Cl7	5.6 + 9.1 LP Si2 – Si1-Si6,7
<b>EI1</b>	10.9 Si1-Cl5 – Si2 LP*	9.4 Si1-Cl5 – Si2 LP*
<b>EI2</b>	108.8 LP3 Cl5 – Si2 LP*	96.4 LP3 Cl5 – Si2 LP*
<b>Summe WW</b>	253.7	216.3

Tabelle 19 und Tabelle 20 zeigen den Einfluss auf die Übergangszustandshöhe jeweils durch Substitution von SiCl<sub>3</sub>-Gruppen in Position 8, 7 oder 6 ausgehend von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Durch die Einführung einer SiCl<sub>3</sub>-Gruppe in Position 8 sinkt die Barriere für Silyleninsertion auf 22.1 kcal/mol (TS1 → TS2). Wenn nun eine Substitution an Position 6 erfolgt (TS3), dann senkt sich die Übergangszustandshöhe auf 19.9 kcal/mol. Der Barriere senkende Einfluss in **TS3** spiegelt sich in den stärkeren NBO WW von NI1, NI2, NI3, EI1 und EI2 wieder. Die Absenkung der Barriere durch Einführung einer weniger elektronenziehenden Gruppe (wie SiCl<sub>3</sub>) in Position 6 oder 7 konnte schon in der Betrachtung von **TS1-e**, **TS1-d** und **TS1-b** festgestellt werden. Prinzipiell lässt sich auch vermuten, dass in der Übergangszustandsanordnung **TS3** es zu einer zusätzlichen Stabilisierung durch ein freies Elektronenpaar eines Cl-Atoms an der SiCl<sub>3</sub>-Gruppe kommt. Die Fragen, die sich hierbei stellen, ob solch eine WW sich zeigt und welche Größenordnung diese Stabilisierung dabei hätte. In der NBO-Analyse kann solch eine WW identifiziert werden und ist in Abbildung 31 aus den Rechnungen dargestellt.

**TS3**

LP Cl10 – LP Si\*  
(3.4 kcal/mol)

**Abbildung 31** Darstellung aus der Berechnung der NBO WW im Übergangszustand TS3 von einem freien Elektronenpaar (LP) des Cl-Atoms an der SiCl<sub>3</sub>-Gruppe mit dem leeren Akzeptororbital des Silylens (LP Si\*).

Die NBO WW von LP Cl10 mit LP Si\* stabilisiert den ÜZ (Abbildung 31; TS3) und ist mit 3.4 kcal schwach im Vergleich zu den prägnanten WW wie NI1 (59.8 kcal), NI2 (51.8 kcal), NI3 (9.7 + 14.6 kcal), EI1 (7.2 kcal/mol) und EI2 (102.9 kcal).f

Wenn die Silankette nun mit einer SiCl<sub>3</sub>-Gruppe (TS8→TS10; Tabelle 20, Tabelle 21) verlängert wird, führt das zur einer stärkeren WW des Silylens (LP\*). Damit senkt sich die Barriere von 19.0 auf 18.2 kcal/mol.

Durch die weitere Einführung einer SiCl<sub>3</sub>-Gruppe (in Position 8; TS3→TS8) bleiben die Barrierehöhen für die Silyleninsertionen nahezu gleich. Dies ist leider nicht ganz nachvollziehbar, da die WW in Summe um –10 kcal/mol abnimmt, was einer Änderung der WW um ~0.5 % entspricht. Man könnte meinen, dass es an der verwendeten Methodenkombination M06-2X/DIDZ//RI-M06-L/DIDZ liegt. Ein mögliches Problem könnten die NBO-Analysen auf M06-L Strukturen als Ursache angenommen werden. Hierzu sind im Anhang (Tabelle S27) auch die Ergebnisse vollständig (Strukturoptimierung und NBO-Analyse) mit M06-2X/DIDZ dargestellt. Aber diese Ergebnisse zeigen eine Senkung der Barriere um 1 kcal/mol, trotz abnehmender WW in Summe.

Eine weitere Substitution eines Cl-Atoms im Übergangszustand durch eine SiCl<sub>3</sub>-Gruppe (TS8→TS12) führt zu einer weiteren Senkung der Barriere auf 18.4 kcal/mol. Durch diese Substitution beträgt die NPA Ladung am Silan (Si1) –0.06. Allerdings steht die niedrige Summe der WW mit der niedrigen Barriere für die Silyleninsertion (TS12) sich entgegen.

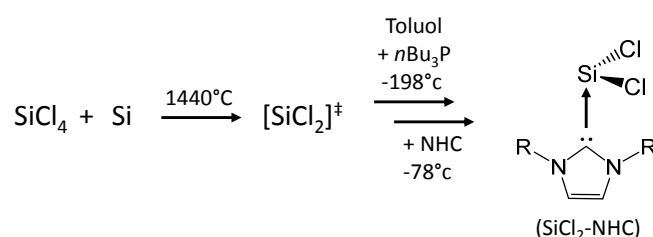
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Position von elektronenziehenden Atomen/Gruppen im Übergangszustand der Silyleninsertion einen Einfluss besitzt. Dies bildete sich in den NBO Wechselwirkungen ab. Durch elektronenziehenden Atome *trans*

zum Silylen (Position 8; TS1-c, TS1-f) wird der Übergangszustand herabgesenkt. In Position 6 und 7 (äquatorial in Bezug auf das Silylen) zeigen elektronenziehende Gruppen/Atome eine Erhöhung der Übergangszustandshöhe (TS1-d, TS1-e). So weist die weniger elektronenziehende  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe eine niedrigere Barriere (TS3) auf. Es zeigte sich auch, dass eine Stabilisierung des Silylens durch ein freies Elektronenpaar eines Cl-Atoms aus dem Silanrückrad (Abbildung 31;  $\text{TS1} \rightarrow \text{TS3}$ ) einen senkenden Einfluss im Übergangszustand besitzt.

### 3.3 Reaktivität von $\text{SiCl}_2$ zu Chlorsilanringen in der Gasphase

Schon in den Jahren um 1937 gab es mehrere Berichte von *Schwarz* und *Meckenbach*<sup>[35-40, 44, 48]</sup> über die Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit Silicium zu einem „Siliciumchlorid der Formel  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ “. Dabei wurde von der Entstehung von  $\text{SiCl}_2$  als zentrale Spezies<sup>[46, 47, 50, 51]</sup> für den Aufbau von Chlorsilanen ausgegangen. 1964 berichteten *Schmeisser* und *Voss et al.*<sup>[42]</sup> bei ähnlicher Reaktionsführung über die Entstehung von Oligomeren  $[\text{SiCl}_2]_n$ . Aufgrund der Unlöslichkeit der Produkte und eingeschränkten Analytik wurden zunächst unterschiedliche langkettige Chlorsilane angenommen (analog zur Kohlenstoffchemie). Später wurden auch ringförmige Chlorsilanstrukturen diskutiert. Bis zum heutigen Tag konnte die genauere Zusammensetzung des Produktes nicht eindeutig geklärt werden. Auch die mechanistischen Vorstellungen der reaktiven Silanintermediate reichen von verschiedenen radikal Silanen bis hin zu Silylenen ( $\text{SiCl}_2$ ).

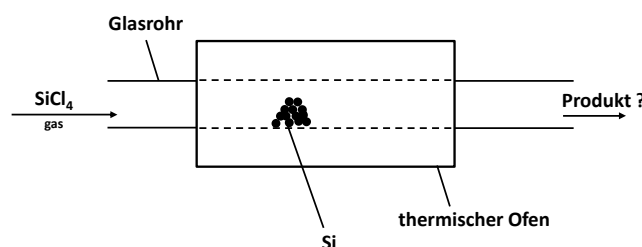
2014 wurde von *Schnepf et al.*<sup>[277]</sup> die thermische Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Si erneut betrachtet. Diese neuere Untersuchung ging von der thermischen Erzeugung von  $\text{SiCl}_2$  bei  $1440^\circ\text{C}$  ( $10^{-2}$  mbar) aus. Das gasförmig erzeugte  $\text{SiCl}_2$  wurde dann mit einer Lösung aus Toluol/ $n\text{Bu}_3\text{P}$  bei  $-198^\circ\text{C}$  kondensiert. Danach wurde die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  aufgetaut und zu einer Lösung aus Toluol mit einem N-heterocyclischen Carben NHC (Idipp; Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) hinzugegeben. Bei Raumtemperatur bildete sich das carbenstabilisierte Silylen  $\text{SiCl}_2\text{-NHC}$ , welches durch Kristallisation identifiziert werden konnte (Schema 26).



**Schema 26** Reaktionsschritte bei der experimentellen Untersuchung von *Schnepf et al.*<sup>[277]</sup>

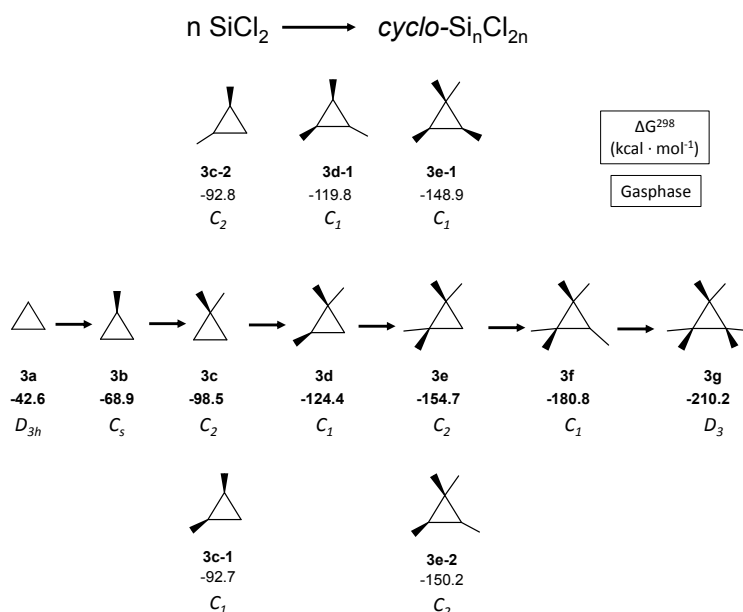
Auch *Roesky et al.* konnten solch ein Silylen über eine alternative Syntheseroute stabilisieren und kristallisieren<sup>[102]</sup>. In der Arbeit von Schnepf wurden weitere Produkte mit möglicher Summenformel von  $[\text{SiCl}_2]_n$  nicht näher diskutiert.

Basierend auf diesen Berichten wurde im Forschungsarbeitskreis Prof. Auner Experimente zur thermischen Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit Si durchgeführt (Versuchsaufbau siehe Abbildung 32). Im Zuge der Reaktion wurden die Produkte in einer Kühlfalle aufgefangen. Allerdings bildete sich dabei ein zähes ölartiges Produkt, welches sich nur teilweise wieder mit  $\text{SiCl}_4$  in Lösung bringen ließ. Mit dem gelösten Anteil wurde eine destillative Trennung durchgeführt und NMR-spektroskopisch ( $^{29}\text{Si}$ ) analysiert. Dabei konnte *cyclo*-Chlorpentasilan identifiziert werden.



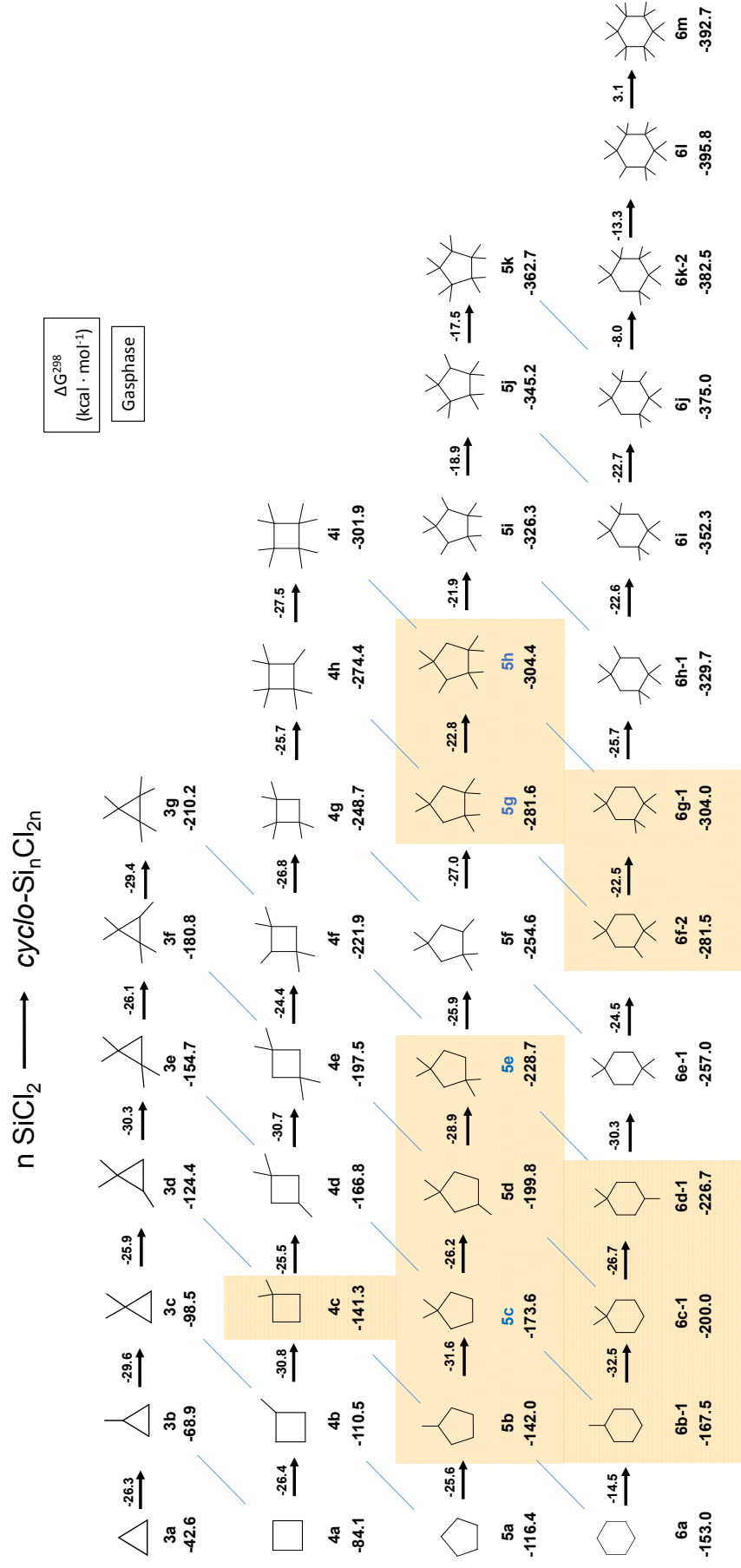
**Abbildung 32** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die thermische Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Si

Im Zuge der vorher dargestellten Berichte aus der Literatur und den experimentellen Versuchen aus dem Arbeitskreis Prof. Auner werden mögliche Reaktionen und thermochemische Stabilitäten von Chlorsilanringssystemen mit quantenchemischen Methoden berechnet. Hierzu werden die zuvor evaluierten Methoden (in Kapitel 2.3.2) SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol) und die dazu gehörige NMR Methode ZORA-SO-RPBE/TZ2P zur Untersuchung eingesetzt. In der quantenchemischen Betrachtung wird zunächst die thermochemische Stabilität von Chlorsilanringen betrachtet. Für *cyclo*-Chlortrisilan werden alle möglichen Silylsubstitutionsmuster untersucht (Abbildung 33; für *cyclo*-Tetrachlorsilan siehe Anhang Abbildung 61). Die Evaluierung der *cyclo*-Trisilane zeigt, dass die Erzeugung von Si(0) Zentren am Ring zu größeren thermochemischen Stabilitäten führen gegenüber der Erzeugung von Si(I) Zentren. Ein Beispiel hierzu stellt der Vergleich von **3c** zu **3c-2** (trans) oder **3c-1** (cis) dar. Die Tendenz zur Ausbildung von Si(0) Zentren zeigte sich auch schon bei der Untersuchung der Chlorsilanketten mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  (Abbildung 24, Schema 21 in Kapitel 3.1).



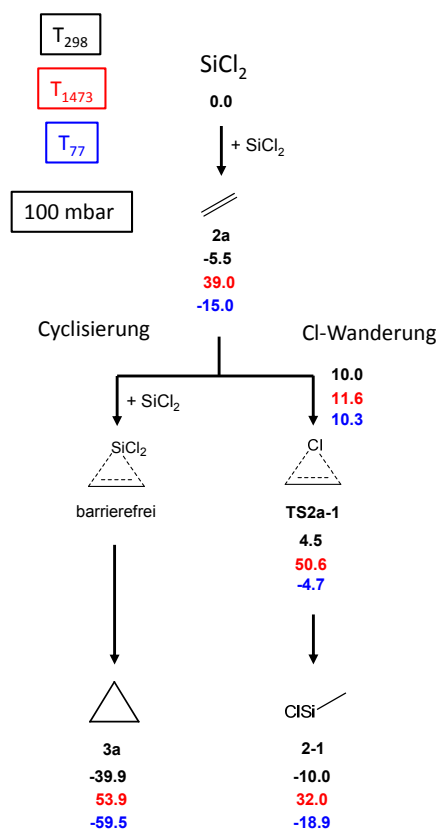
**Abbildung 33** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der *cyclo*-Trichlorsilane  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol. Verwendete Methode M06-L/DIDZ (Gasphase).

Aus diesem Grund wurden die thermodynamischen Stabilitäten der Ringgrößen *cyclo*-Tri-, -Tetra-, -Penta- und Hexachlorsilan mit der maximalen Anzahl von Si(0) Zentren unter einander verglichen (Abbildung 34). Prinzipiell lassen sich zum Beispiel aus sechs  $\text{SiCl}_2$  Einheiten verschiedene Ringgrößen mit unterschiedlichen Verzweigungen (Si(0)-Zentren) bilden. Der Vergleich der unterschiedlichen Ringsystemen **6a**, **5b**, **4c** und **3d** (Diagonale in Abbildung 34) zeigt, dass das unsubstituierte *cyclo*-Chlorhexasilan (**6a**) die stabilste Konstitution darstellt. Allgemein würde man auch erwarten, dass die Bildung von Sechsringen immer vorherrschend ist. Allerdings zeigt die quantenchemische Untersuchung, dass bestimmte Fünfringsubstitutionen gegenüber der Sechsringbildung thermodynamisch bevorzugt sind. Beispiele hierfür sind die Fünfringe **5c**, **5e**, **5g** und **5h**, die gegenüber den dazugehörigen Sechsringen **6b-1**, **6d-1**, **6f-2** und **6h-1** thermodynamisch bevorzugt sind. Es lässt sich im rot umrahmten Bereich in Abbildung 34 erkennen, dass die thermochemischen Unterschiede teilweise nur in einem Bereich von 1-2 kcal/mol liegen. Damit ist im Experiment höchstwahrscheinlich eine Mischung aus mehreren Konstitutionsisomeren zu erwarten. Auch Konformationen sind hierbei zu betrachten speziell bei Sechsringen (Sessel- und Twistbootkonformation). Hierzu sei zusätzlich auf die Abbildung 52 bis Abbildung 58 im Anhang (Seite 179) verwiesen.



**Abbildung 34** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der *cyclo*-Chlorsilane in  $G^{298}$  in kcal/mol. Verwendete Methode RI-M06-L/DIDZ (Gasphase). Es sind die stabileren *cyclo*-Chlorsilane mit den maximalen Si(0) Zentren gezeigt. Die blau markierten *cyclo*-Chlorpentasilane sind thermodynamisch bevorzugt.

Im Folgenden werden die Reaktionswege zur Bildung von *cyclo*-Chlorsilanen weiter untersucht. Hierbei wird zunächst von der Entstehung von  $\text{SiCl}_2$  ausgegangen, welches durch Umsetzung von gasförmigem  $\text{SiCl}_4$  mit Si in einem thermischen Ofen bei 1473 K gebildet wird (siehe Einleitung). Durch den experimentellen Aufbau ist von einem Temperaturgradient von 1473 K (Ofen) bis 77 K (Kühlfalle) auszugehen. Um diesem in den quantenchemischen Untersuchungen Rechnung zu tragen wurden die Berechnungen bei den Temperaturen 298 K, 1473 K und 77 K durchgeführt (Schema 27).



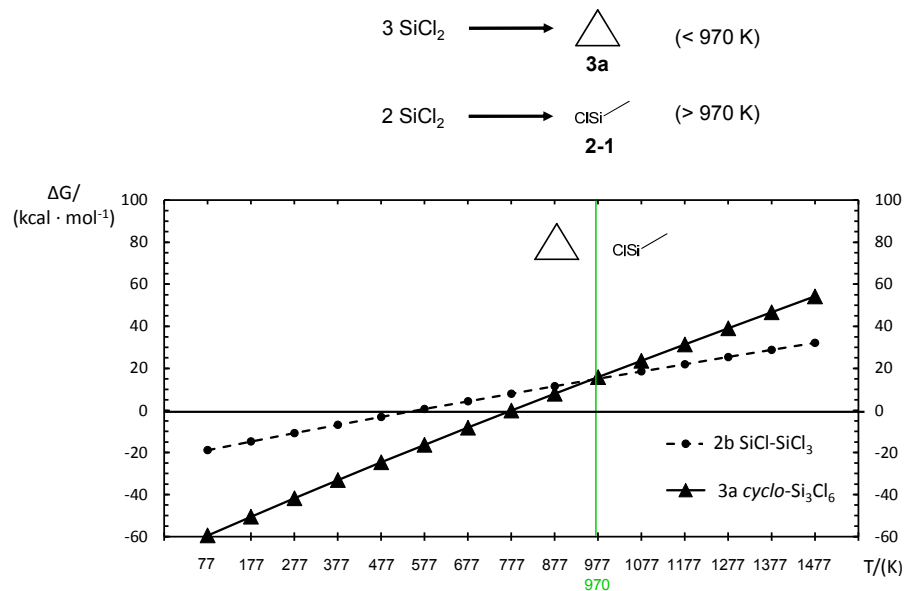
**Schema 27** Reaktion von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$  zum Disilen (2a). Weiterreaktion über eine Cl-Wanderung zum Silylsilylen (2-1) oder eine weitere Reaktion über eine Cyclisierung mit  $\text{SiCl}_2$  zum Cyclochlortrisilan (3a). Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  mit der Methode RI-M06-L/DIDZ. Alle Werte entsprechen  $\Delta G^{298,1473,77}$  in kcal/mol bei den Temperaturen 298 K, 1473 K, 77 K und 100 mbar.

Die Reaktion von zwei Dichlorsilylenen ( $\text{SiCl}_2$ ) führen zu einem Disilen (2a). Für diese Reaktion konnte kein Übergangszustand ermittelt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Dimerisierung von zwei  $\text{SiCl}_2$  Molekülen barrierefrei verläuft. Nach der Bildung von 2a gibt es zwei relevante Reaktionswege, die zu den verschiedenen Produkten 3a und 2-1 führen. Ausgehend von 2a wird zwischen einer weiteren Silylenaddition oder einer Cl-Wanderung unterschieden. Die Präferenz, ob eine Cyclisierung mit einem weiteren  $\text{SiCl}_2$  Molekül oder eine Cl-Wanderung (TS2a-1) stattfindet, ist von der Temperatur abhängig.



Die Cyclisierung bringt eine größere Entropieänderung mit sich und ist somit auch stärker temperaturabhängig. Allerdings verläuft die Cyclisierung barrierefrei.

Mit Hinblick auf eine Schwellentemperatur, wann welcher Reaktionsweg erfolgt, wird im Folgenden eine Betrachtung zur Ermittlung des thermochemischen Schnittpunktes der Produkte 2-1 und 3a durchgeführt (Abbildung 35).

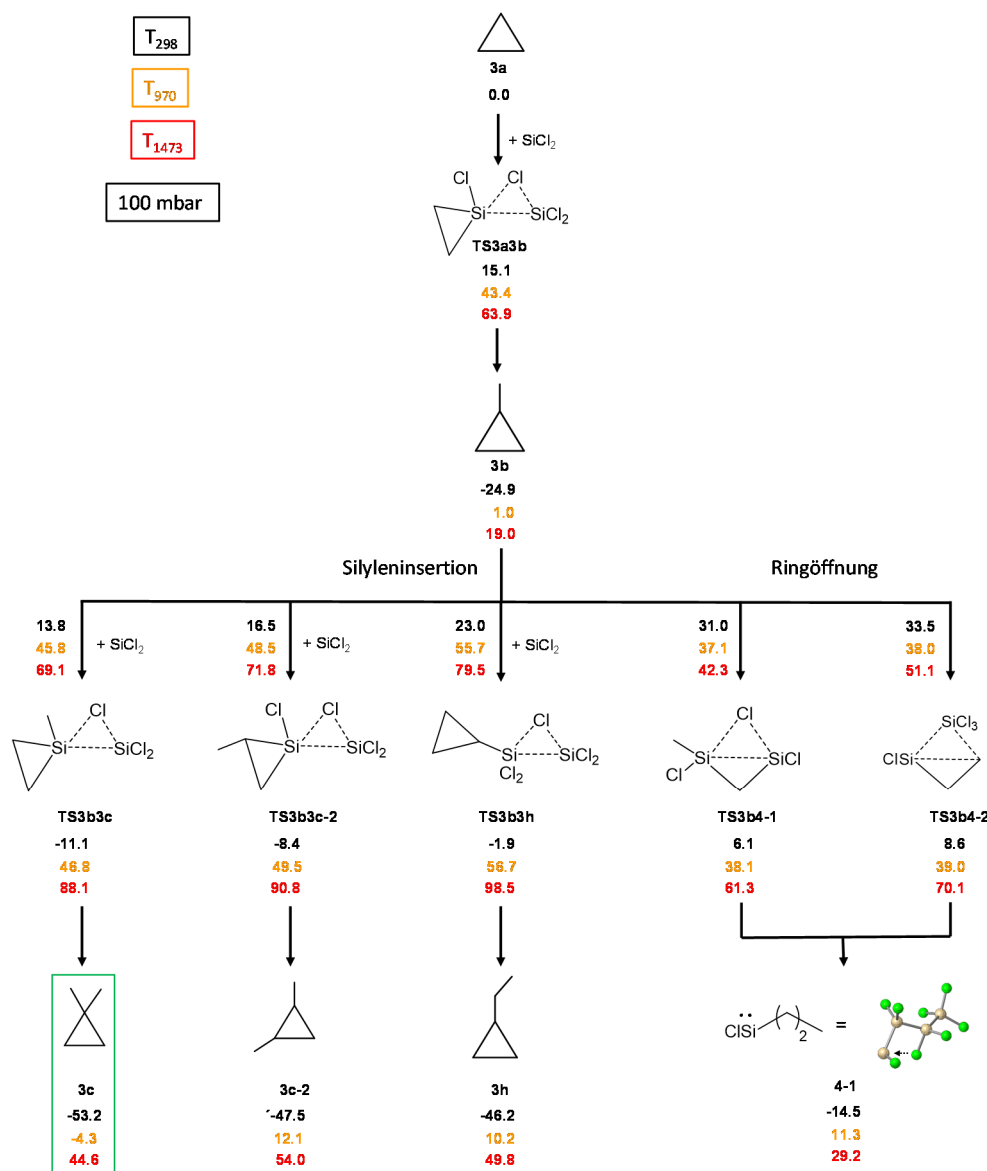


**Abbildung 35** Die Darstellung zeigt den Schnittpunkt, bei dem die Bildung des Silylsilylens (2-1) thermochemisch stabiler wird als die des *cyclo*-Chlortrisilans (3a). Berechnet sind alle Werte mit der Methode RI-M06-L/DIDZ.

Die Untersuchung mit den thermochemischen Daten (Abbildung 35) zeigt, dass bis zu einer Temperatur von 970 K die Dreiringbildung (**3a**) thermodynamisch bevorzugt ist.

Ausgehend vom Dichlorsilylen existieren somit zwei unterschiedliche Produkte, die temperaturabhängig entstehen können (**3a** und **2-1**). Ausgehend von diesen beiden wird im Folgenden die Weiterreaktion mit  $\text{SiCl}_2$  diskutiert.

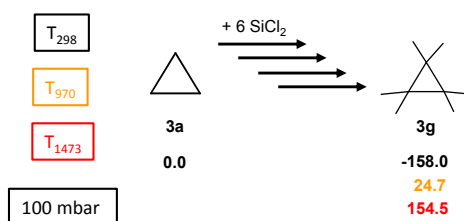
In Schema 28 ist die Silyleninsertion ausgehend von *cyclo*-Chlortrisilan (**3a**) bei den Temperaturen 298K, 970K und 1473K aufgezeigt.



**Schema 28** Darstellung der Silyleninsertionen von  $\text{SiCl}_2$  an *cyclo*-Chlortrisilan (3a) und dessen Ringöffnung (TS3b4-1 und TS3b4-2). Vergleich der Reaktionsenergien mit der Methode RI-M06-L/DIDZ. Alle Werte entsprechen  $\Delta G^{298,970,77}$  in kcal/mol bei den Temperaturen 298 K, 970 K, 1473 K und 100 mbar.

Die Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  am Dreiring (TS3a3b) in ein Si(II) Zentrum erfolgt bei Raumtemperatur ( $T_{298}$ ) mit 15.1 kcal/mol. Bei einer Temperatur von 1473 K ist die Barriere für die Silyleninsertion wesentlich höher mit 63.9 kcal/mol. Der Anstieg der Barriere durch Temperaturerhöhung ergibt sich aus dem Formalismus für die Entropie, der stark temperaturabhängig ist. Bei Raumtemperaturen ist die Bildung von **3b** exotherm (-24.9 kcal/mol). Im nächsten Schritt bestehen drei Möglichkeiten zur weiteren Silyleninsertionen. Die möglichen Insertionen lassen sich kategorisieren in eine Insertion an einem Si(I)-Zentrum (TS3b3c), an einem Si(II)-Zentrum (TS3b3c-2) oder einem Si(III)-Zentrum (TS3b3h). Dabei stellen sich die Insertionen nach der Präferenz der Si-Zentren geordnet

wie folgt dar  $\text{Si(I)} > \text{Si(II)} > \text{Si(III)}$ . Die Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  ist demnach mit 13.8 kcal/mol (TS3b3c) unter RT bevorzugt. Damit liegt diese Übergangszustandshöhe leicht über der vorherigen mit 15.1 kcal/mol (TS3a3b; Si(II) Zentrum; Schema 28). Es lässt sich feststellen, dass meist die Silanzentren mit der kleinsten formalen Oxidationszahl von  $\text{SiCl}_2$  bevorzugt angegriffen werden. Bei Raumtemperatur ist somit eine Bildung eines maximal verzweigten Dreirings (3g) zu erwarten (Schema 29). Allerdings bei den hohen experimentellen Temperaturen ist die Dreiringöffnungen **TS3b4-1** und **TS3b4-2** bevorzugt (vergleiche Schema 28).

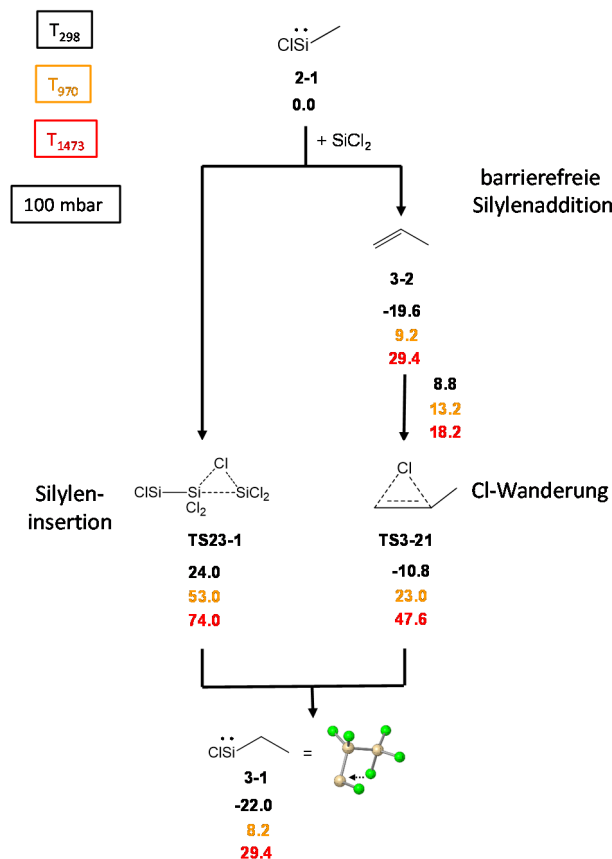


**Schema 29** Bildung der maximal verzweigten Struktur mit der maximalen Anzahl an Si(0) an *cyclo*-Chlortrisilan. Verwendete Methode M06-L/DIDZ. Alle Werte entsprechen  $\Delta G$  in kcal/mol bei den Temperaturen 298 K, 970 K, 1473 K und 100 mbar.

Es lässt sich festhalten, dass in der quantenchemischen Untersuchung eine Dreiringbildung nur bei einer Temperatur unterhalb von 970 K thermodynamisch möglich ist (Abbildung 35). Die Silyleninsertion am unsubstituierten Ring (Si(II)-Zentrum) hat eine Barrierenhöhe von 15.1 kcal/mol auf (298K, 100 mbar). Eine weitere Insertion an diesem Zentrum (Si(I)) zeigt dann eine leicht niedrigere Barrierenhöhe von 13.8 kcal/mol. Im Vergleich weist der äquivalente Übergangszustand für die Silyleninsertion an dem zentralen Siliciumzentrum an  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  eine Barrierenhöhe von 20.4 kcal/mol auf (berechnet für 298K, 100mbar, **TS8**, Schema 23 Seite 79). Das heißt die Silyleninsertion am Ring erfolgt leichter als am offenkettigen Chlorsilan. Die Silyleninsertionen (startend mit TS3a3b; 15.1 kcal/mol) am unsubstituierten Dreiring (3a) sind höher als die Cl-Wanderung (TS2a-1; 10 kcal/mol) zum Silylsilylen (2-1).

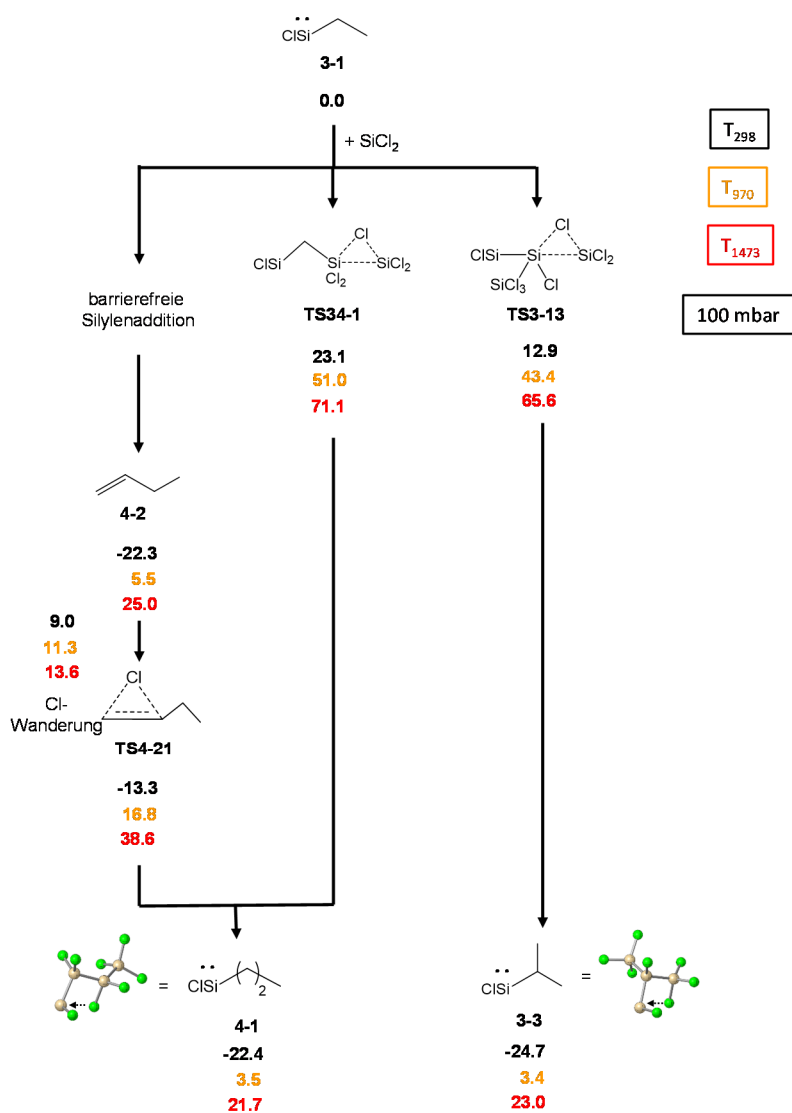
Wie in Abbildung 35 (Seite 95) festgestellt, sollte die Bildung eines Silylsilylens (2-1) dominieren. Aus diesem Grund wird die Reaktion von weiteren Silylenen  $\text{SiCl}_2$  mit Silylsilylenen „im thermischen Bad“ dargestellt (Schema 30). Hierbei lässt sich eine Silyleninsertion (TS23-1) am Silylsilylen in die  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe lokalisieren. Dies führt zum kettenverlängerten Silylen (3-1). Ein alternativer Reaktionsweg geht über eine Silylenaddition. Hierbei konnte kein Übergangszustand zur Silylenaddition von  $\text{SiCl}_2$  an **2-1** zum

Disilen **3-2** gefunden werden, somit erfolgt diese barrierefrei. Danach folgt eine Cl-Wanderung **TS3-21** als bestimmende Barriere zur Bildung von **3-1**. Die Cl-Wanderung **TS3-21** ist um 25 kcal/mol niedriger als die Silyleninsertion **TS23-1**. Bei 1473 K ist die Bildung von **3-1** endergon.



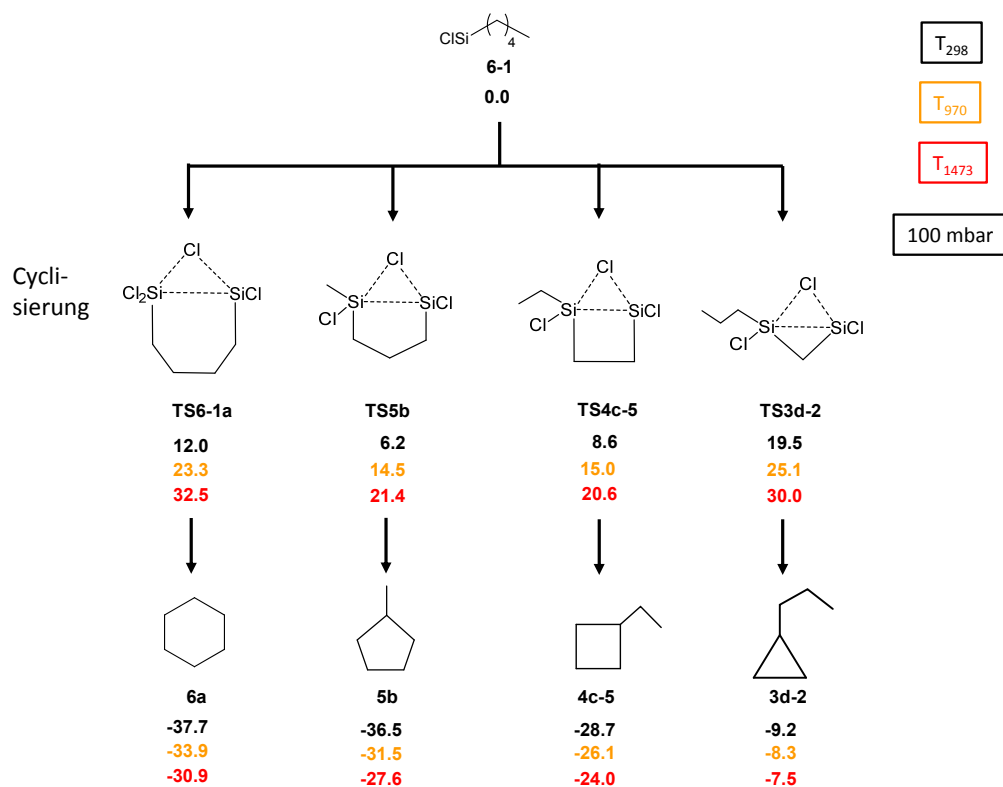
**Schema 30** Bildung der Silylsilylenkette (**3-1**). Alle Werte entsprechen  $\Delta G$  bei den Temperaturen 298 K, 970 K und 1473 K und bei dem Druck von 100 mbar. Verwendete Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass der barrierefreie Reaktionsweg immer bevorzugt werden wird. Das heißt im Folgenden: Auch wenn eine Silyleninsertion in ein Si(II)-Zentrum um  $\sim 10$  kcal/mol (**TS3-13** in Schema 31) niedriger ist als eine vorherige (in ein Si(III)-Zentrum, **TS23-1**), ist davon auszugehen, dass die Kettenverlängerung über eine Silylenaddition verläuft. Aus diesem Grund wird im nachfolgend davon ausgegangen, dass die Kettenverlängerung zu **4-2** (Schema 31) nah am Reaktionsursprung (Silylenentstehung) bei 1473 K barrierefrei stattfindet, gefolgt von einer anschließenden Cl-Wanderung zu dem Silylsilylen **4-1**.



**Schema 31** Reaktion des Silylsilylens (3-1) mit  $\text{SiCl}_2$ . Alle Werte entsprechen  $\Delta G$  bei den Temperaturen 298 K, 970 K und 1473 K und einem Druck von 100 mbar. Verwendete Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ.

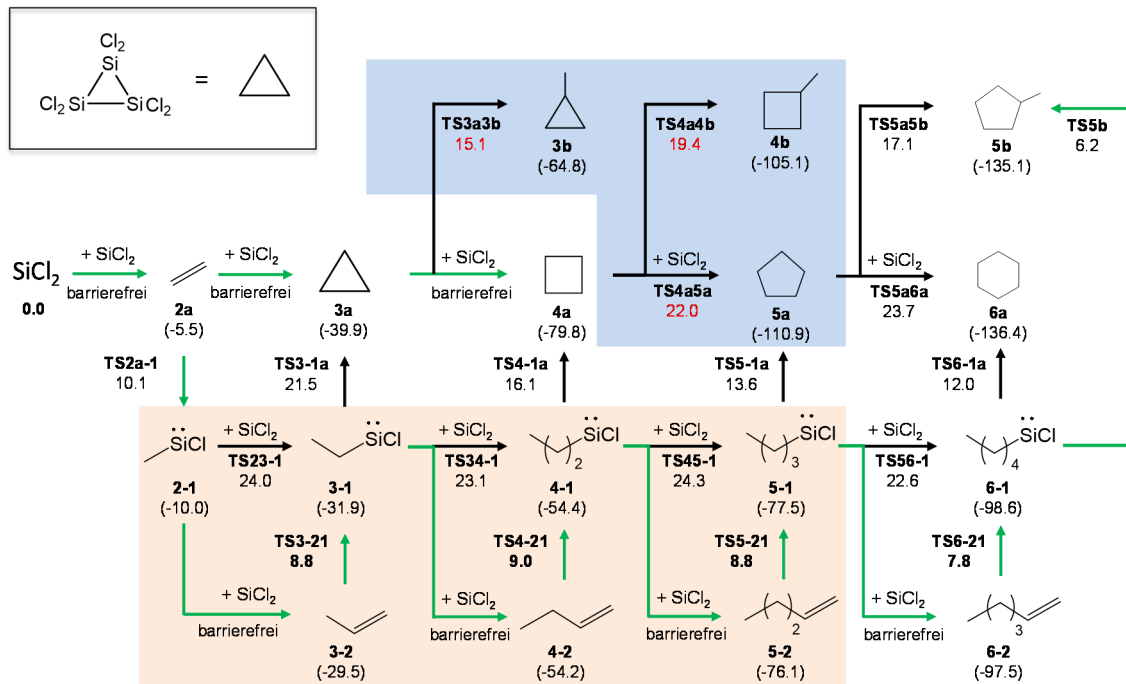
Im Zuge der Kettenverlängerung stellt sich die Frage bis zu welcher Kettenlänge diese erfolgt und wie die anschließende Cyclisierung zu bewerten ist. Die thermodynamische Betrachtung bei Raumtemperatur unter Normaldruck zeigte schon im Vorfeld, dass die Stabilität von *cyclo*-Chlorhexasilan (6a) nicht immer vorherrschend ist, sondern auch die passenden Konstitutionsisomere der *cyclo*-Chlorpentasilane. Bei der thermischen Betrachtung (Schema 32) zeigt sich, dass das Silylsilylen mit einer Kettenlänge von sechs Silicium Atomen(6-1) unerwartet bevorzugt zum *cyclo*-Chlorpentasilan (5b) cyclisiert. Die anderen Übergangszustände der Cyclisierungen **TS4c-5** und **TS3d-2** sind höher, was durch die höhere Ringspannung in den Übergangszuständen erklärt werden kann.



**Schema 32** Cyclisierung von Silylsilylen 6-1 zum *cyclo*-Chlorpropansilan (3d-2), *cyclo*-Chlorbutansilan (4c-5), *cyclo*-Chlorpentasilan (5b) und *cyclo*-Chlorhexansilan (6a). Alle Werte entsprechen  $\Delta G$  bei den Temperaturen 298 K, 970 K und 1473 K und einem Druck 100 mbar. Verwendete Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ.

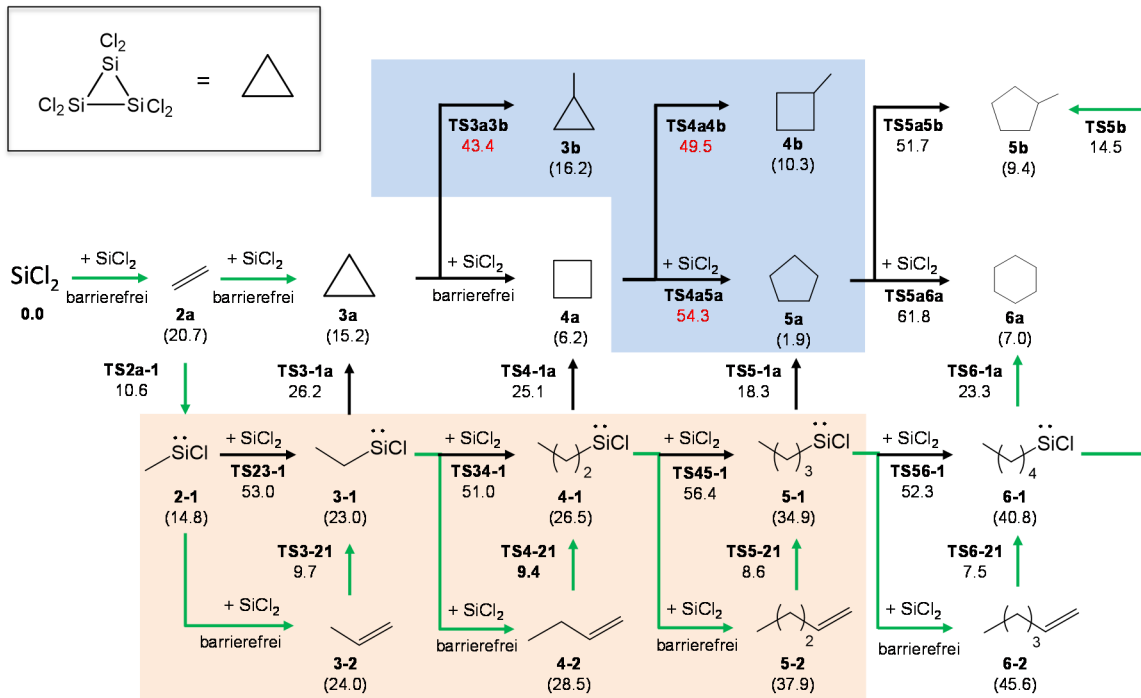
Die Cyclisierung zum *cyclo*-Chlorpentasilan ist eine intramolekulare Silyleninsertion an einem Si(II)-Zentrum (**TS5b**), welches immer eine niedrigere Barriere besitzt im Vergleich zu einer Insertion an einem Si(III)-Zentrum (**TS6-1a**).

Es konnten einzelne Aspekte bei der thermischen Entstehung von  $\text{SiCl}_2$  bis hin zur Reaktion zu höheren Silanen aufgezeigt werden. Im Folgenden werden diese einzelnen Schritte im Ganzen betrachtet (Schema 33).

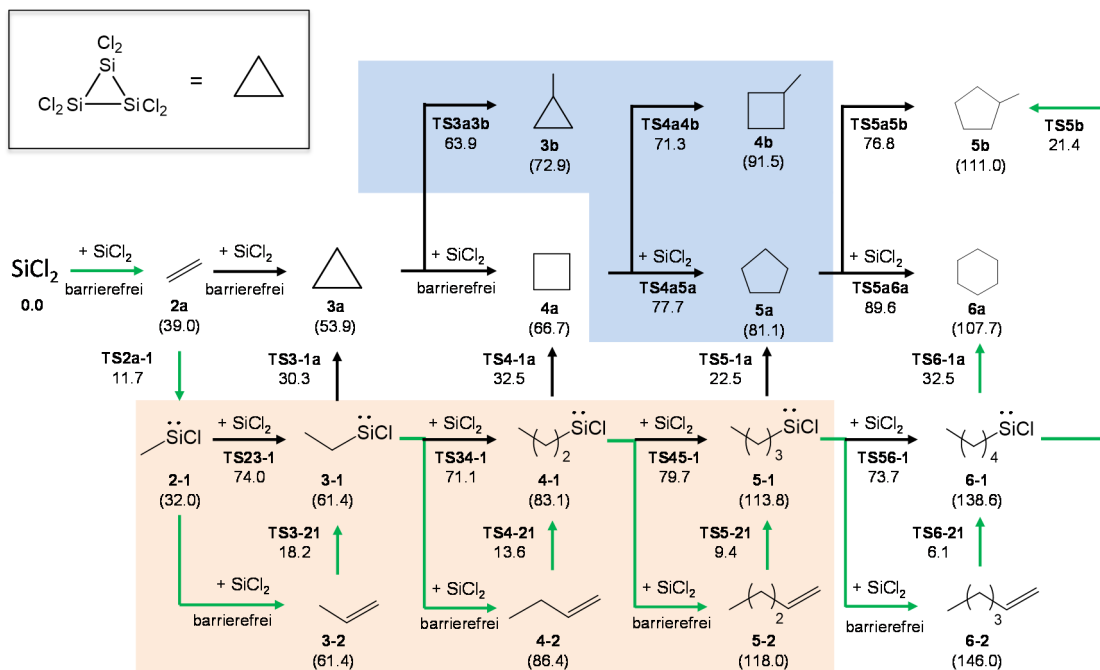


**Schema 33** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$ . Mögliche zwei Hauptreaktionswege ausgehend vom Disilen (**2a**) unterteilt in eine Reaktion über eine Cyclisierung mit  $\text{SiCl}_2$  zum *cyclo*-Chlortrisilan (**3a**) im blauen Feld und im roten Feld eine Cl-Wanderung zum Silylsilylen (**2-1**). Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  bei der Temperatur 298.15 K und einem Druck 100 mbar. Verwendete Rechenmethode M06-L/DIDZ.

Ausgehend von  $\text{SiCl}_2$  konnte bei Raumtemperatur keine Barriere zur Bildung von *cyclo*-Chlortrisilan (**3a**) gefunden werden. Die folgende mögliche Barriere zur Silyleninsertion zu **3b** über **TS3a3b** (15.1 kcal/mol) ist höher als generell die die Bildung Silylsilylenen über eine Cl-Wanderung wie am Beispiel **TS2a-1** (10.1 kcal/mol, **TS3-21**, **TS4-21**). Allerdings ist die Erweiterung des Ringsystems zum *cyclo*-Chlortetrasilan (**4a**) konkurrenzfähig mit den Cl-Wanderungen, wie am Beispiel von **2a** (**TS2a-1**; 10.1 kcal/mol) zum Silylsilylen (**2-1**). Die Aufbauschritte ausgehend vom *cyclo*-Chlortetrasilan (**4a** im blauen Feld Schema 33) zu weiteren *cyclo*-Silanen sind höher als die Reaktionswege mit Cl-Wanderungen und barrierefreien Kettenverlängerungen (im roten Feld). Am Ende der Kettenverlängerung ist eine Cyclisierung entweder zu **6a** oder **5b** zu erwarten. In der thermodynamischen Betrachtung bei 298 K sind *cyclo*-Chlorhexasilan (**6a**) und *cyclo*-Chlorpentasilan (**5b**) energetisch äquivalent. Allerdings ist die Cyclisierung von **6-1** im Übergangszustand **TS5b** zum *cyclo*-Chlorpentasilan bei 298 K mit 6.2 kcal/mol bevorzugt.



**Schema 34** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$ . Mögliche zwei Hauptreaktionswege ausgehend vom Disilen (2a) unterteilt in eine Reaktion über eine Cyclisierung mit  $\text{SiCl}_2$  zum *cyclo*-Chlortrisilan (3a) im blauen Feld und im roten Feld eine Cl-Wanderung zum Silylsilylen (2-1). Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  bei der Temperatur 970 K und einem Druck von 100 mbar. Verwendete Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ.

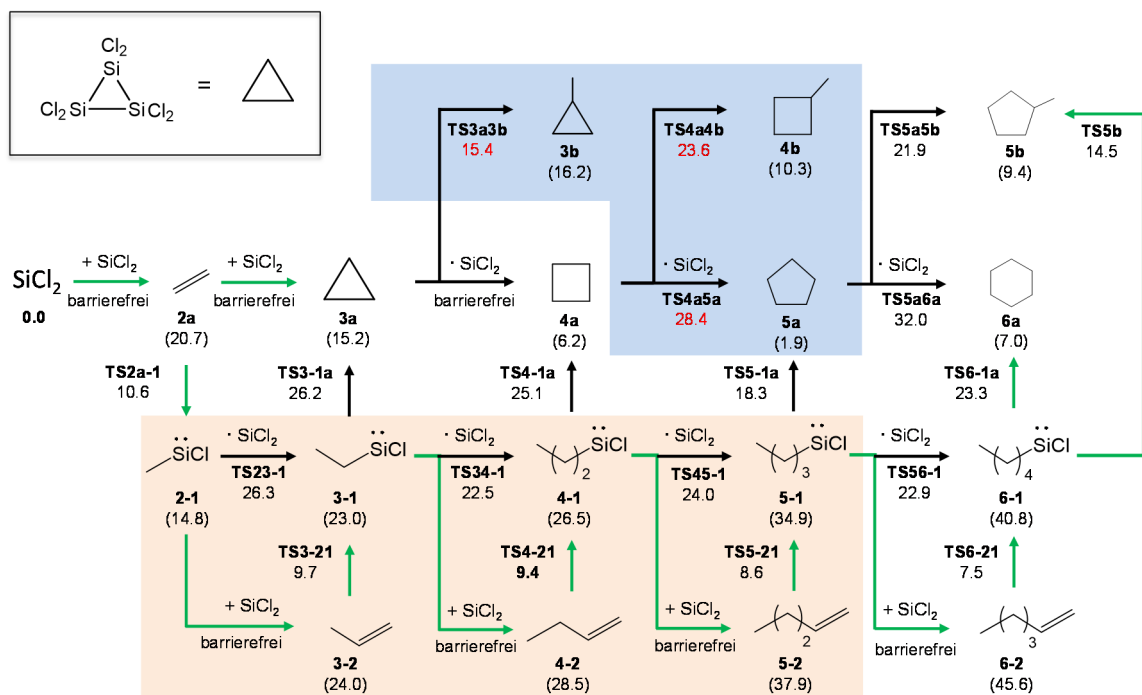


**Schema 35** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$ . Mögliche zwei Hauptreaktionswege ausgehend vom Disilen (2a) unterteilt in eine Reaktion über eine Cyclisierung mit  $\text{SiCl}_2$  zum *cyclo*-Chlortrisilan (3a) im blauen Feld und im roten Feld eine Cl-Wanderung zum Silylsilylen (2-1). Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  bei der Temperatur 1473 K und einem Druck von 100 mbar. Verwendete Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ.



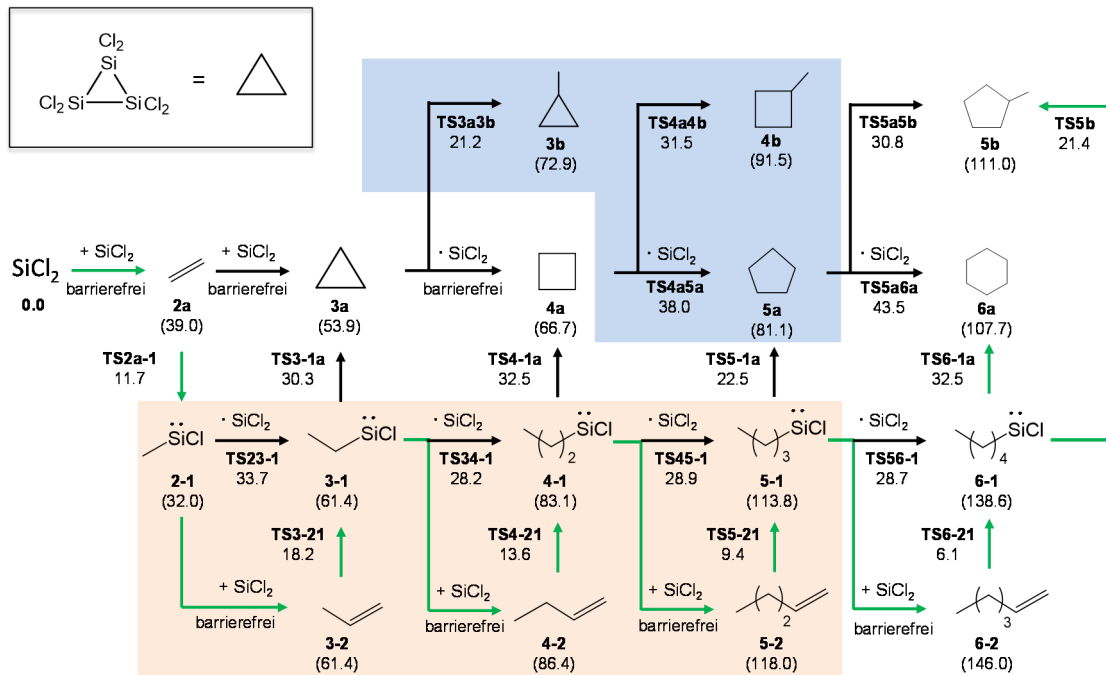
Die Betrachtung bei 1473 K zeigt eine noch stärkere Bevorzugung des Reaktionspfad im roten Feld (Schema 35) gegenüber dem im blauen Feld. Das heißt der Anteil an den Kettenverlängerungsschritten ist höher und eine Bildung von *cyclo*-Chlorhexasilan oder *cyclo*-Chlorpentasilan sollte noch wahrscheinlicher stattfinden.

Um den experimentellen Gegebenheiten noch besser Rechnung zu tragen werden im Folgenden die Übergangszustände nicht ausgehend vom losgelösten Dichlorsilylen betrachtet sondern präkoordiniert am Silan („im thermischen Bad“). In dieser Betrachtung sinken die Übergangszustandshöhen für die Silyleninsertionen. Zum Beispiel sinken die Übergangszustände **TS3a3b** von 43.3 kcal/mol auf 15.4 kcal/mol und **TS4a5a** von 54.3 kcal/mol auf 28.4 kcal/mol (bei 970 K). Allerdings bleiben die Silyleninsertionen nicht konkurrenzfähig gegenüber der Cl-Wanderung mit anschließender barrierefreier Silylenaddition (TS4-21; TS5-21; Schema 36)



**Schema 36**

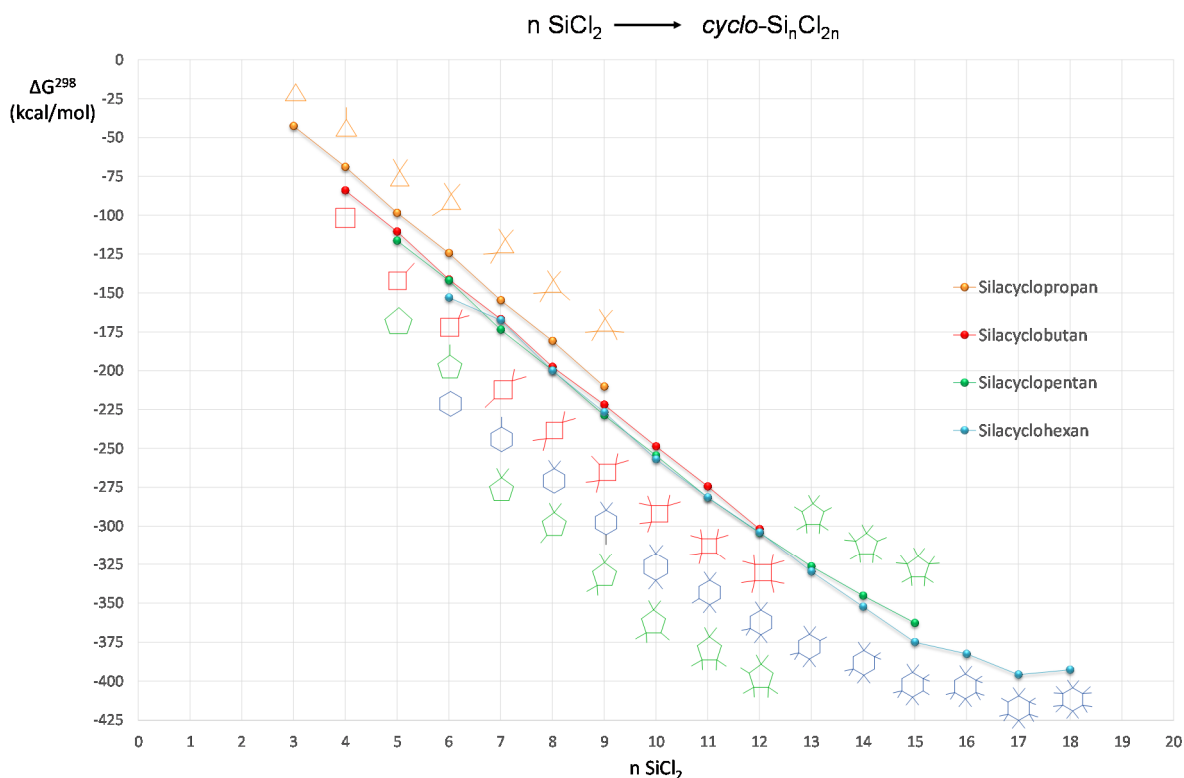
Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$ . Mögliche zwei Hauptreaktionswege ausgehend vom Disilan (**2a**) unterteilt in eine Reaktion über eine Cyclisierung mit  $\text{SiCl}_2$  zum *cyclo*-Chlortrisilan (**3a**) im blauen Feld und im roten Feld eine Cl-Wanderung zum Silylsilylen (**2-1**). Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  bei der Temperatur 970 K und einem Druck von 100 mbar. Verwendete Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ. Übergangszustände sind bezogen auf das vorhergehende Silan präkoordiniert von Dichlorsilylen (Details siehe Anhang Schema 46 Seite 187 bis Schema 51).



**Schema 37** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$ . Mögliche zwei Hauptreaktionswege ausgehend vom Disilan ( $\text{2a}$ ) unterteilt in eine Reaktion über eine Cyclisierung mit  $\text{SiCl}_2$  zum *cyclo*-Chlortrisilan ( $\text{3a}$ ) im blauen Feld und im roten Feld eine Cl-Wanderung zum Silylsilylen ( $\text{2-1}$ ). Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  bei der Temperatur 1473 K und einem Druck 100 mbar. Verwendete Rechenmethode M06-L/DIDZ.

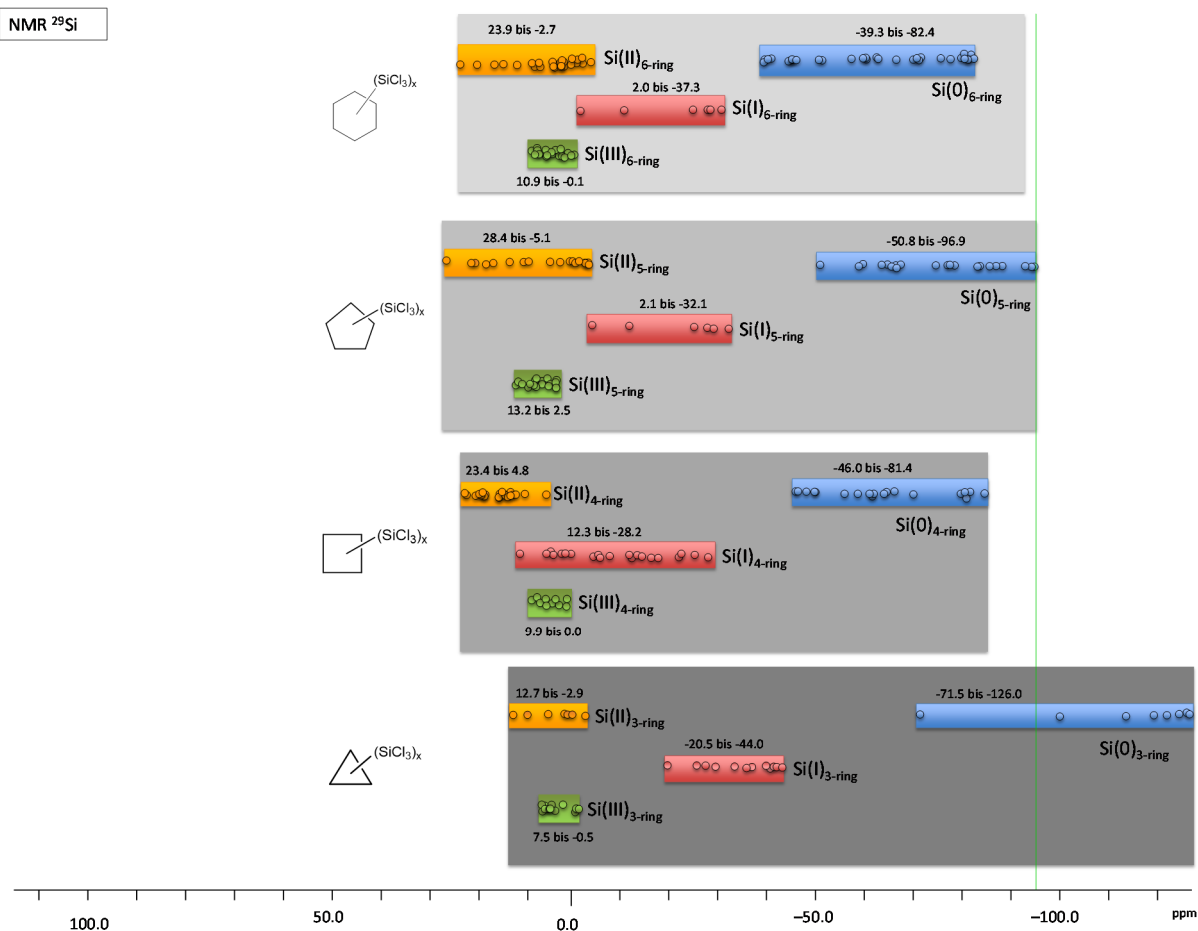
Übergangszustände sind bezogen auf das vorhergehende Silan präkoordiniert von Dichlorsilylen (Details siehe Anhang Schema 46 Seite 187 bis Schema 51).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in der thermodynamischen Betrachtung einige *cyclo*-Chlorpentasilane (je nach Substitutionsmuster) eine höhere Stabilität zu den *cyclo*-Chlorhexasilanen aufweisen (Abbildung 34 Seite 93). Die kinetische Betrachtung der Reaktionshyperfläche wurde bei den Temperaturen 298 K, 970 K und 1473 K durchgeführt, um dem experimentellen Temperaturgradient Rechnung zu tragen. Die Gesamtbetrachtung zeigt, dass der Aufbau der höheren Silane zunächst über eine barrierefreie Silylenaddition zu Silenen (Zwischenprodukte  $\text{3-2}$ ,  $\text{4-2}$ ,  $\text{5-2}$ ,  $\text{6-2}$ ) erfolgt mit der anschließenden Cl-Wanderung zu den jeweiligen Silylsilylenen ( $\text{3-1}$ ,  $\text{4-1}$ ,  $\text{5-1}$ ,  $\text{6-1}$ ). Allerdings ist eine vorrangige Bildung eines Produktes nicht zu erwarten, wie im Falle der *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  Bildung im Kapitel 3.1 Abbildung 24. Die berechneten thermodynamischen Unterschiede liegen innerhalb von 3 kcal/mol und damit im Rahmen der Genauigkeit der Rechenmethode (Abbildung 34 und Abbildung 36).



**Abbildung 36** Thermochemische Darstellung von silylsubstituierten *cyclo*-Chlorsilanen ausgehend von  $\text{SiCl}_2$ . Alle Werte entsprechen  $\Delta G$  bei der Temperaturen 298 K bei Normaldruck. Verwendete Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ.

Durch die Identifizierung einer geeigneten  $^{29}\text{Si}$  NMR-Rechenmethode in Kapitel 2.4 war es nun auch möglich die Substanzklasse der *cyclo*-Chlorsilane zu berechnen bzw. vorherzusagen. Leider ähneln sich die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen der Si(I, II, III)-Zentren von *cyclo*-Chlortri-, -tetra-, -penta und -Hexasilanen und können somit schwer im Gemisch unterschieden werden (siehe Abbildung 37). Allerdings haben hier die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen der Si(0) Zentren eine charakteristischere Verschiebungen (von  $-39.3$  bis  $-126.0$ ). Speziell die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebung der *cyclo*-Chlortrisilane sind unterhalb (negativer) von  $-96.9$  ppm und können in einem Gemisch von *cyclo*-Chlorsilanen eindeutig zu geordnet werden. Im Anhang Abbildung 59 (Seite 193) bis Abbildung 68 sind die Verschiebungen detailliert von allen berechneten  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen der *cyclo*-Chlorsilane aufgeführt. Diese  $^{29}\text{Si}$  NMR Daten (bezogen auf TMS) sind die ersten derartigen quantenchemischen Berechnungen von *cyclo*-Perchlorsilanen und können für weitere Betrachtungen herangezogen werden.



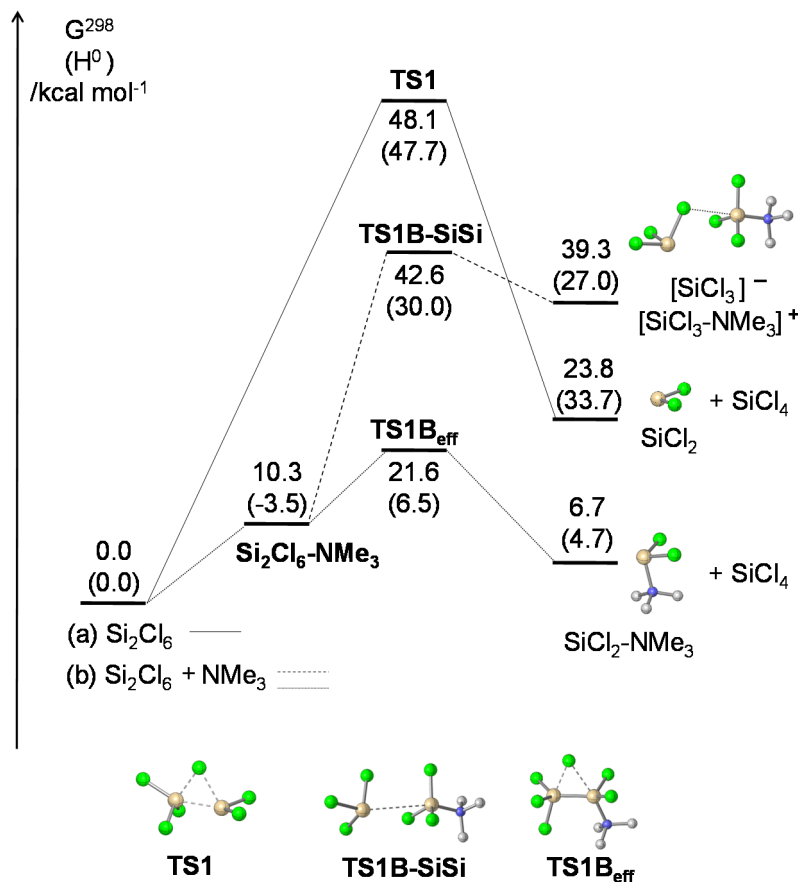
**Abbildung 37** Zusammenfassende Darstellung der  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen und Bereiche von *cyclo*-Chlortri-, -tetra-, -penta- und -Hexasilanen. Referenz ist hierbei TMS. Verwendete Methode COSMO-ZORA-RPBE/TZ2P(Toluol)//SMD-RI-M06-L/DIDZ(Toluol).

### 3.4 Reaktivität von $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ zu höheren Chlorsilanen in Lösung

Ein akzeptierter gültiger Mechanismus zum Aufbau von Chlorsilanen induziert durch  $\text{NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  war bislang noch nicht bekannt. In der Literatur war auch nicht klar, bis zu welcher Silankettenlänge der Aufbau erfolgt<sup>[57]</sup>. Wie im Kapitel 1.2 dargelegt, gibt es postulierte Mechanismen die teils von einem ionischen Mechanismus ausgehen, einem auf Silylen basierenden oder sogar von einem gemischten aus ionischen und Silylenmechanismus. Bis jetzt war es auch nicht möglich aufgrund der experimentellen Daten einen Mechanismus klar zu identifizieren. Wobei die zeitgleichen experimentellen Abfangreaktionen des Dichlorsilylens im Arbeitskreis *Wagner* den Silylenmechanismus favorisieren<sup>[32, 110]</sup>. Bei der umfangreichen Methodvalidierung in dieser Arbeit tat sich die Methodenkombinationen SMD-RI-M06-L/DIDZ (Solvens; Toluol) hervor. Die Performance dieser Methodenkombination ist favorisiert unter anderem durch die Rechengeschwindigkeit (Kapitel 2.3.2). Wenn man die CBS-QB3 Ergebnisse bezüglich der Übergangszustandshöhen zu Grunde legt, dann überschätzt SMD-RI-M06-L/DIDZ die Barrieren um  $\sim 5$  kcal/mol.

Gerade der erste Reaktionsschritt nach der Koordination der Base ( $\text{NMe}_3$ ) an das Disilan ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) wird immer intensiv diskutiert (Abbildung 38), da sich hier die essentielle Frage stellt, was die reaktive Spezies ist, die zum Aufbau der Silanstrukturen führt. In Abbildung 38 ist die Spaltung des Hexachlorsilans gezeigt: einmal mit und ohne Base. Der Übergangszustand **TS1** zeigt zunächst die unkatalysierte Disilan Spaltung (Disproportionierung) in ein Dichlorsilylen ( $\text{SiCl}_2$ ) und in das Monosilan  $\text{SiCl}_4$ . Dieser Übergangszustand ist mit 48.1 kcal/mol zu hoch für eine spontane Reaktion bei Raumtemperatur. Die basenkatalysierte Spaltungen von Disilan beginnen meist mit der Koordination von der Base an das Disilan zu  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{-NMe}_3$ . Der Übergangszustand **TS1B-SiSi** zeigt die heterolytische Spaltung des Disilans in ein Silylanion ( $\text{SiCl}_3^-$ ) und in ein basenstabilisiertes Silylkation ( $\text{SiCl}_3^+\text{-NMe}_3$ ). Auch diese Reaktion wird mit 42.6 kcal/mol nicht spontan bei Raumtemperatur erfolgen. Allgemein betrachtet verläuft die basenkatalysierte Silylenextrusion über mehrere Schritte: Zunächst eine Basenkoordination, dann eine Cl-Wanderung gepaart mit einer Berry-Pseudorotation (BPR) und zuletzt die Si-Si Bildungsspaltung zum Freisetzen des Silylens. Zur Übersichtlichkeit sind diese Schritte in der Abbildung 38 und in Schema 39 nicht explizit gezeigt, können aber im Anhang Schema 52 nachvollzogen werden. Es ist nur der höchste Übergangszustand zur Silylenfreisetzung berücksichtigt. Der Übergangszustand **TS1B<sub>eff</sub>** beschreibt schematisch den höchsten

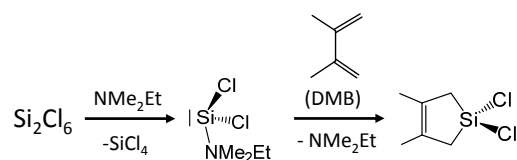
Übergangszustand zur Silylenextrusion. Mit  $\Delta G^\ddagger = 21.6$  kcal/mol kann diese Reaktion auch bei Raumtemperatur stattfinden.



**Abbildung 38** (a) Bildung von Dichlorsilylen ( $\text{SiCl}_2$ ) aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (TS1). (b) Die Bildung von einem basenstabilisierten Silylen ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  (TS1B). Alternativ zur Silylenbildung ist die die Bildung von  $\text{SiCl}_3\text{-NMe}_3^+$  und  $\text{SiCl}_3^-$  (TS1B-SiSi) aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{NMe}_3$  gezeigt. Angewendete Rechenmethode SMD-RI-M06-L/DIDZ (6-31+G(d,p) mit Solventsmodell SMD (Toluol). Schematische Darstellung der relevanten Reaktionsschritte; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in kcal/mol.

Wenn man die angenommene Überschätzung der Barriere für die Methode RI-M06-L/DIDZ von 5 kcal/mol annimmt, dann liegt der Übergangszustand tiefer bei etwa 16.6 kcal/mol.

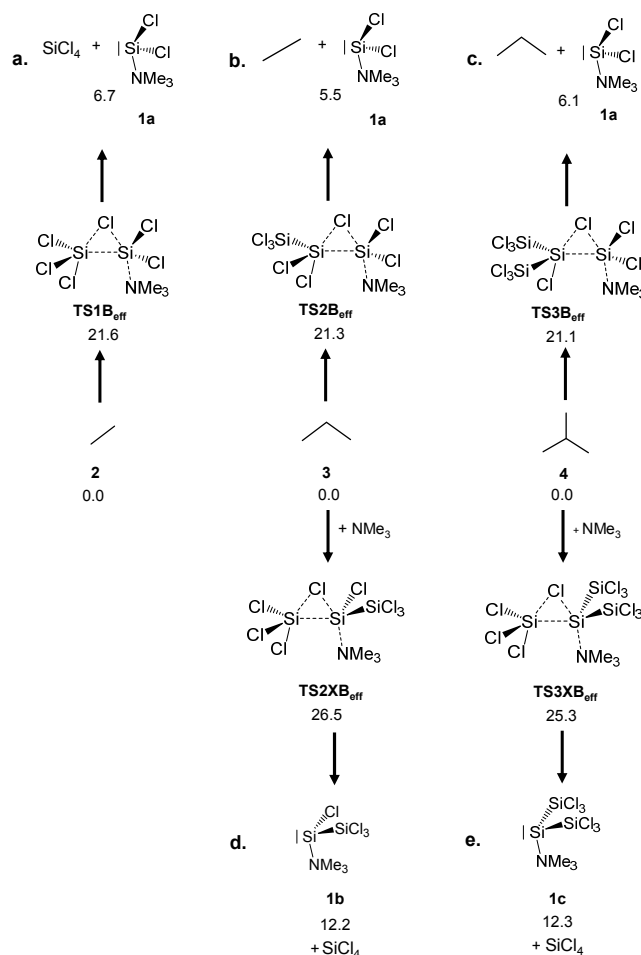
Das Dichlorsilylen konnte auch von den Kooperationspartnern aus dem Arbeitskreis *Wagner* indirekt als basenstabilisiertes Dichlorsilylen ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_2\text{Et}$ ) mittels  $^1\text{H}$   $^{29}\text{Si}$  HECTOR-NMR Spektrum identifiziert werden. Darüber hinaus konnte das Dichlorsilylen auch mit dem Abfangreagens Dimethylbutadien abgefangen werden<sup>[32]</sup> (Schema 38).



**Schema 38** Abfangreaktion des intermediär gebildeten Dichlorsilylens mit Dimethylbutadien (DMB) zum *cyclo*-Silapenten.

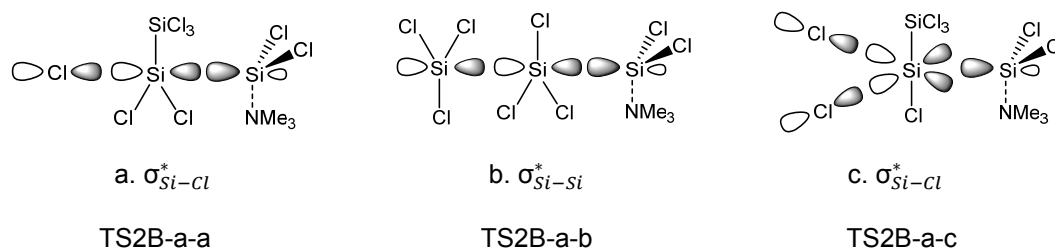
Die Chloratome im Abfangprodukt des *cyclo*-Silapentens wurden noch zusätzlich silyliert um Kristalle zu erhalten. Mit diesem Abfangprodukt konnte dann noch zusätzlich eine Diels-Alder Chemie aufgebaut werden<sup>[278]</sup>.

Im Zuge der Bildung von Chlorsilanen ist die Bildung von längerkettigen Silylenen oder von Silylsilylenen aus den Silanen  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  oder  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  denkbar. Aus diesem Grund wird die Silylbildung des basenstabilisierten Silylens ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) mit der Bildung höherer Silylene verglichen (1b, 1c in Schema 39).



**Schema 39** Vergleich der Bildung basenstabilisierter Dichlorsilylene ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  1a, oberer Teil der Abbildung) mit der Bildung basenstabilisierter Silylchlorosilylene ( $\text{SiClSiCl}_3\text{-NMe}_3$  1b) und Disilylsilylene ( $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_2\text{-NMe}_3$  1c unterer Teil der Abbildung). Schematische Darstellung der relevanten Reaktionsschritte; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in kcal/mol. Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

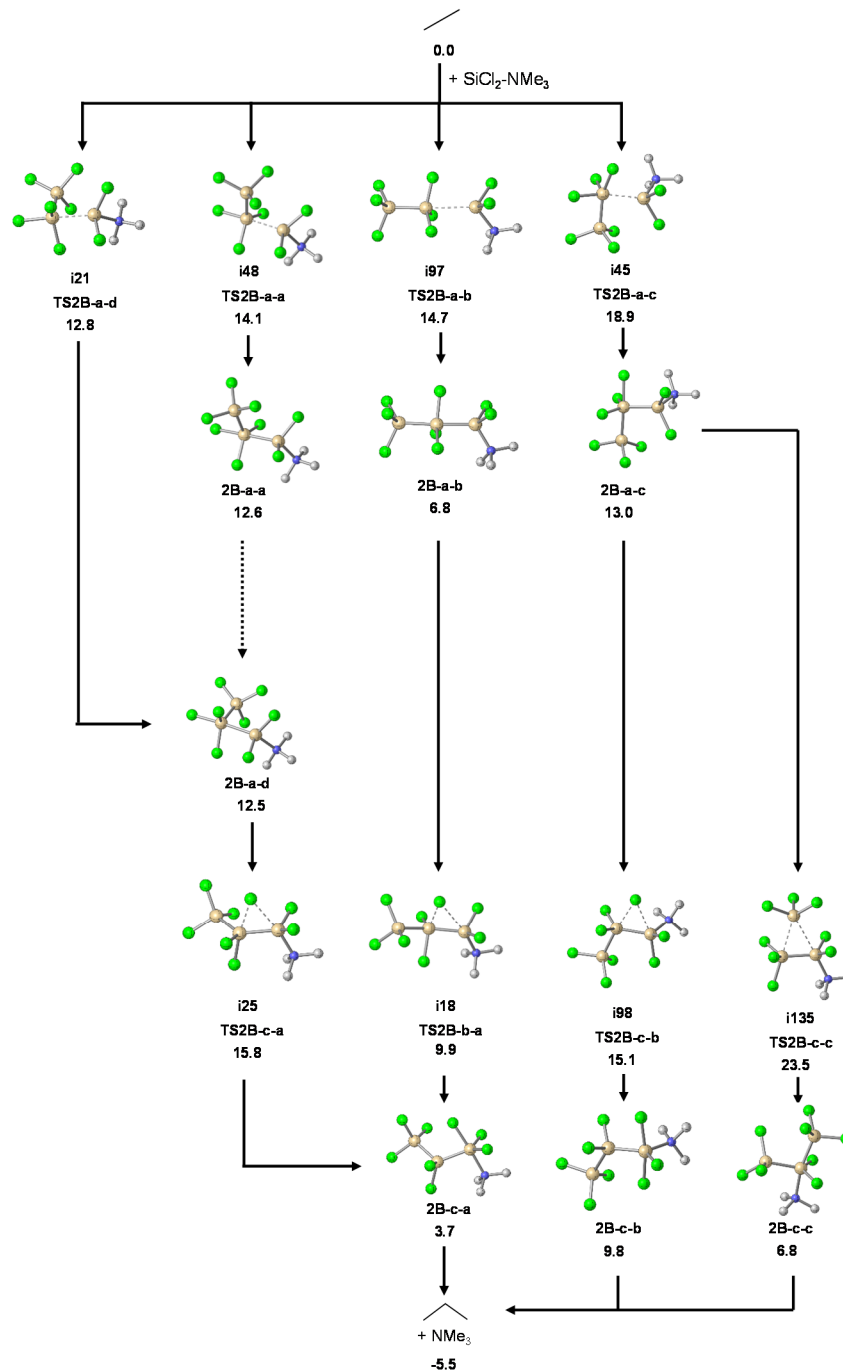
Der obere Teil von Schema 39 mit den Reaktionen **a**, **b**, und **c** zeigen jeweils die Bildung eines Dichlorsilylens  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ . Die Dichlorsilylenbildung aus den höheren Silanen ( $\text{TS2B}_{\text{eff}}$ ,  $\text{TS3B}_{\text{eff}}$ ) haben nahezu die gleiche Barriere von 21.1 kcal/mol wie die aus Disilan mit 21.6 kcal/mol). Der untere Teil in Schema 39 beschreibt die Entstehung eines Silylsilylens (1b) oder einem Disilylsilylens (1c). Die Barrieren für die Bildung dieser beiden Silylsilylene liegen mit 25.3 kcal/mol ( $\text{TSXB}_{\text{eff}}$ ) über den Barrieren für Dichlorsilylenextrusionen ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) mit 21.6 kcal/mol. Für eine detailliertere Darstellung mit den Einzelschritten sei auf Schema 52 (Seite 203) im Anhang verwiesen. Die Einzelschritte wurden zur Übersichtlichkeit hier vernachlässigt. Da die Bildung vom Dichlorsilylen vorherrschen sollte, wurde im Folgenden auch nur die Silylininsertion von Dichlorsilylen zum Aufbau höherer Silanstrukturen betrachtet. Die Silyleninsertion entspricht den Schritten der Silylenextrusion nur in umgekehrter Reihenfolge. Bei der Betrachtung des Aufbaus der Silane mit Silylenen sollen die einzelnen Schritte und Wechselwirkungen des basenstabilisierten Dichlorsilylene mit dem Silan erörtert werden.



**Abbildung 39** Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen vom  $\sigma$ -Orbital des basenstabilisierten Silylens (LP) mit antibindenden Orbitalen von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$

Grundsätzlich können drei Modi vom Angriff des Silylens am Disilan identifiziert werden (**a-c** in Abbildung 39). Die erste Anordnung kann verstanden werden als Wechselwirkung des besetzten Orbital des Silylens mit einem  $\sigma_{\text{Si-Cl}}^*$  Orbital am Silan (Abbildung 39 a.). Die Wechselwirkung **b** zeigt den Angriff des Silylens am  $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$  Orbital des Silans. Den am wenigsten favorisierte Angriff des Silylens zeigt **c.** in Abbildung 39. Hierbei kommt es zu einer Wechselwirkung zweier  $\sigma_{\text{Si-Cl}}^*$  Orbitalen mit dem besetzten  $\sigma$ -Orbital (LP) des Silylens. Die passenden Übergangszustände zu den Wechselwirkungen **a** und **b** aus Abbildung 39 sind enthalpisch bevorzugt. Der Angriff des Silylens an einem  $\sigma_{\text{Si-Cl}}^*$  Orbital ist ganz leicht favorisiert gegenüber dem Angriff an einem  $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$  Orbital (Abbildung 39), TS2B-a-a mit 14.1 kcal/mol und TS2B-a-b mit 14.7 kcal/mol).





**Schema 40** Reaktionshyperfläche für die Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zum Octachlorotrisilan ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ). Schematische Darstellung der Reaktionsschritte; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in kcal/mol. Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

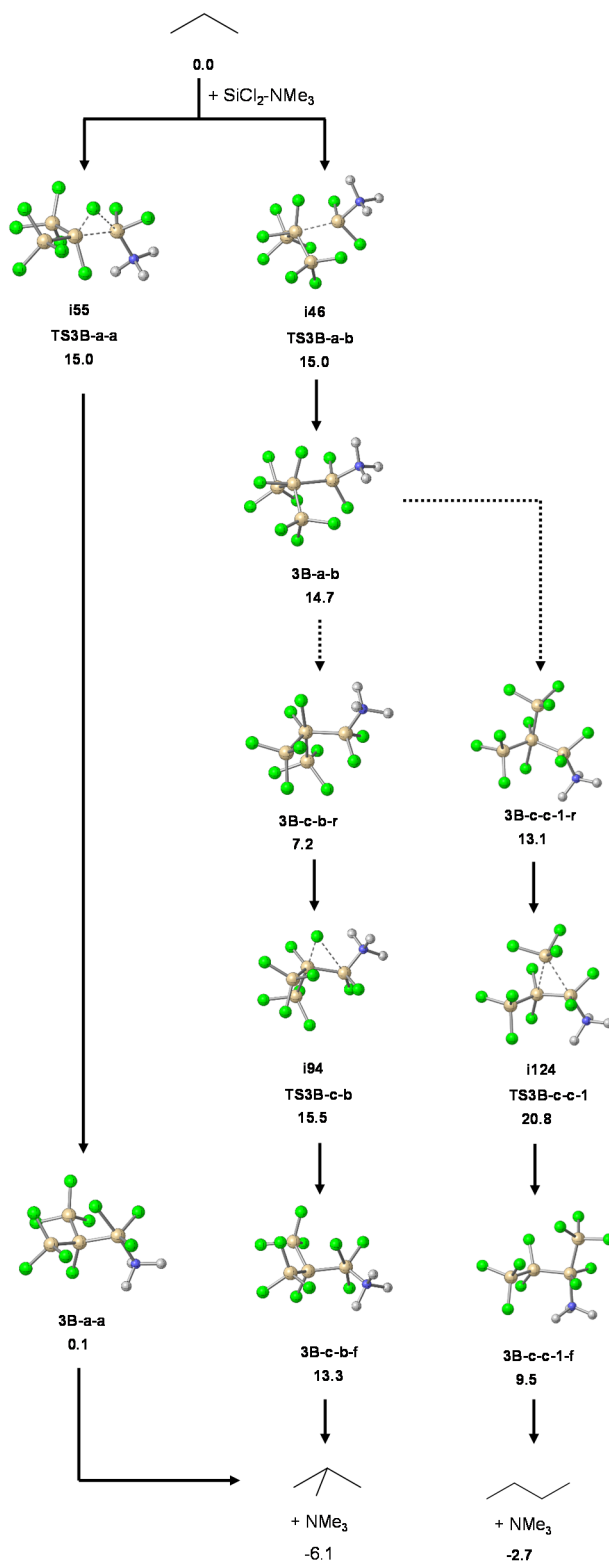
Beim ersten Schritt der Silyleninsertion wird die Si–Si-Bindung geknüpft. Im zweiten Schritt folgt dann eine Insertion in eine Si–Cl-Bindung. Die verschiedenen Anordnungen hierfür sind in **TS2B-c-a**, **TS2B-b-a** und **TS2B-c-b** (Schema 40) gezeigt. Zunächst scheinen die Übergangszustände **TS2B-c-a** und **TS2B-b-a** eine ähnliche Anordnung aufzuweisen und dennoch besitzen Sie eine Differenz in der freien Enthalpie von  $\sim 6$  kcal/mol. Bei genauerer Betrachtung des Übergangszustand **TS2B-b-a** lässt sich erkennen, dass

dieser produktähnlicher ist mit kürzerer Si–Si-Bindung (237 pm anstatt 243 pm aus TS2B-c-a). Damit liefert diese eine niedrige Barriere von 9.9 kcal/mol. Ein weiterer Übergangszustand für die Insertion in eine Si–Cl-Bindung zeigt **TS2B-c-b** bei dem das Silylen in verkippter Position vorliegt. Dieser Übergangszustand liegt energetisch äquivalent zu den anderen Si–Cl-Insertionen. Allerdings ist der vorgelagerte Übergangszustand **TS2B-a-c** um  $\sim 4$  kcal/mol höher als die anderen Übergangszustände zur Si–Si-Knüpfung. Dieser Anstieg der Energie erklärt sich, durch die schlechtere Überlappung der Grenzorbitale, wie es in Abbildung 39 unter c. für **TS2B-a-c** gezeigt ist.

Prinzipiell kann auch eine Silylgruppe wandern und so das Produkt  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  gebildet werden. Man kann solch einen Übergangszustand auch als intramolekulare Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  in die Si–Si-Bindung verstehen. Ein solcher Übergangszustand konnte identifiziert werden mit **TS2B-c-c** (23.5 kcal/mol). Dieser Übergangszustand liegt aber  $\sim 7.7$  kcal/mol höher als der höchste Übergangszustand für die Si–Cl-Insertion zur Bildung des Trisilans (TS2B-c-a). Damit liegt die Silylwanderung sogar 1.9 kcal/mol höher als die Silylenextrusion (TS1B) aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , die bis jetzt als die höchste Barriere mit  $\sim 21$  kcal/mol galt. Nach der Insertion muss noch die katalytisch wirkende Base  $\text{NMe}_3$  abgespalten werden. Es existieren drei Koordinationsmodi von  $\text{NMe}_3$  am Trisilan (2B-c-a, 2B-c-b und 2B-c-c). Dabei fällt auf, dass im ersten Fall ein *trans* stehendes Cl-Atom zur Base die Koordination von  $\text{NMe}_3$  begünstigt (2B-c-a).

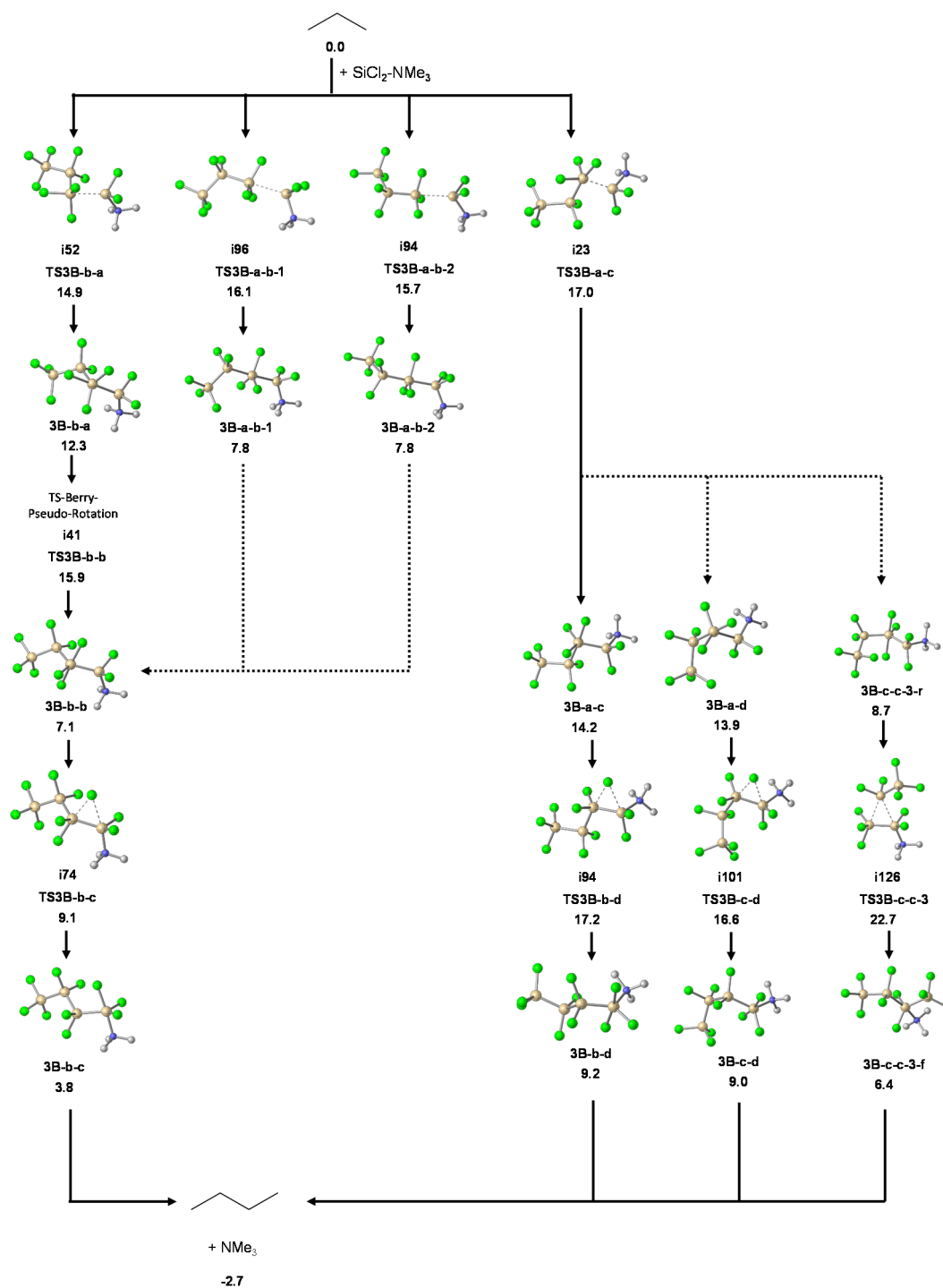
Ab dem Trisilan ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ) kann ein gebildetes Silylen entweder an einem Si-Zentrum mit der Oxidationszahl (II) angreifen (Si2 in der Mitte der Kette) oder an einem Si-Atom am Kettenende mit der Oxidationszahl (III). Im Folgenden soll der Angriff des Silylens an dem mittleren Si-Atom im  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  diskutiert werden. Danach erfolgte eine Betrachtung des Angriffs am Kettenende des Chlortrisilans.

In Schema 41 ist der Angriff des Silylens am mittleren Si-Atom (II) im Chlortrisilan gezeigt. Durch die beiden raumgreifenden Silylgruppen sind die verschiedenen Angriffsmöglichkeiten des Silylens am mittleren Si2-Atom der Kette auf zwei Übergangszustände **TS3B-a-a** und **TS3B-a-b** reduziert. Der Übergangszustand **TS3B-a-a** entspricht einer Wechselwirkung des  $\sigma^*_{\text{Si-Si}}$  Orbitals mit dem Silylen. (Abbildung 39 in b. schematisch dargestellt). Bei diesem Übergangszustand findet bei gleichzeitiger SiSi-Bindungsknüpfung auch eine Si–Cl-Insertion statt. Der alternative Pfad mit Übergangszustand **TS3B-a-b** ist äquivalent zu dem Pfad über **TS3B-a-a** in  $\Delta G$ . Eigentlich wäre zu erwarten, dass **TS3B-a-b** mit dem *trans* stehenden Cl-Atom der bevorzugte Pfad sein müsste.



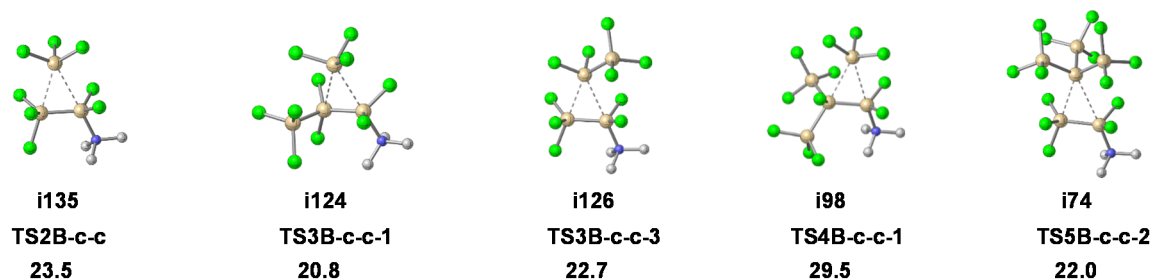
**Schema 41** Reaktionshyperfläche für die Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  mit  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  zum *iso*-Decachlortetrasilan (*iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ) oder zum *n*-Decachlortetrasilan (*n*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ). Schematische Darstellung der Reaktionsschritte; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in kcal/mol. Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

Diese bevorzugte Orbitalwechselwirkung scheint aber relativiert zu werden durch die sterische Abstoßung der raumgreifenden Silylgruppen.



**Schema 42** Reaktionshyperfläche für die Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  mit  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  zum  $n$ -Decachlorotetrasilan ( $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$ ). Schematische Darstellung der Reaktionschritte; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in kcal/mol. Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

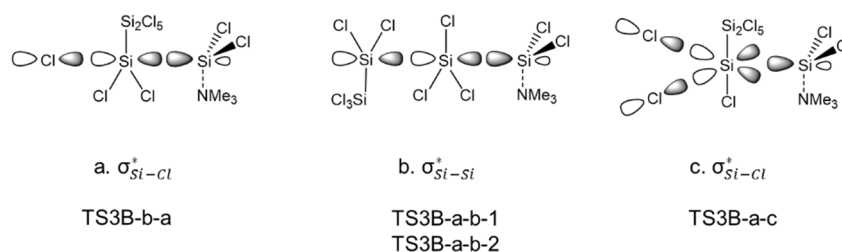
Interessanterweise ist der Übergangszustand **TS3B-c-c-1** in Schema 41 für die Silylwan-  
 derung bzw. intramolekulare Silyleninsertion in eine Si-Si-Bindung im Trisilan ener-  
 getisch niedriger als im Disilan (TS3B-c-c-1 vergl. TS2B-c-c; Abbildung 40).



**Abbildung 40** Vergleich der Silylwanderungen; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in kcal/mol. Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

Nichts desto trotz ist der Übergangszustand **TS3B-c-c-1** wie auch beim Disilan nicht konkurrenzfähig mit der direkten Si-Cl-Silyleninsertion **TS3B-a-a** (15.0 kcal/mol). Zusätzlich ist auch zu erwähnen, dass die Si-Si-Silyleninsertion in die thermochemische ungünstigere Silanstruktur  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  führen würde. Diese lineare Struktur ist um 3.4 kcal/mol ungünstiger als die verzweigte Struktur  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$ .

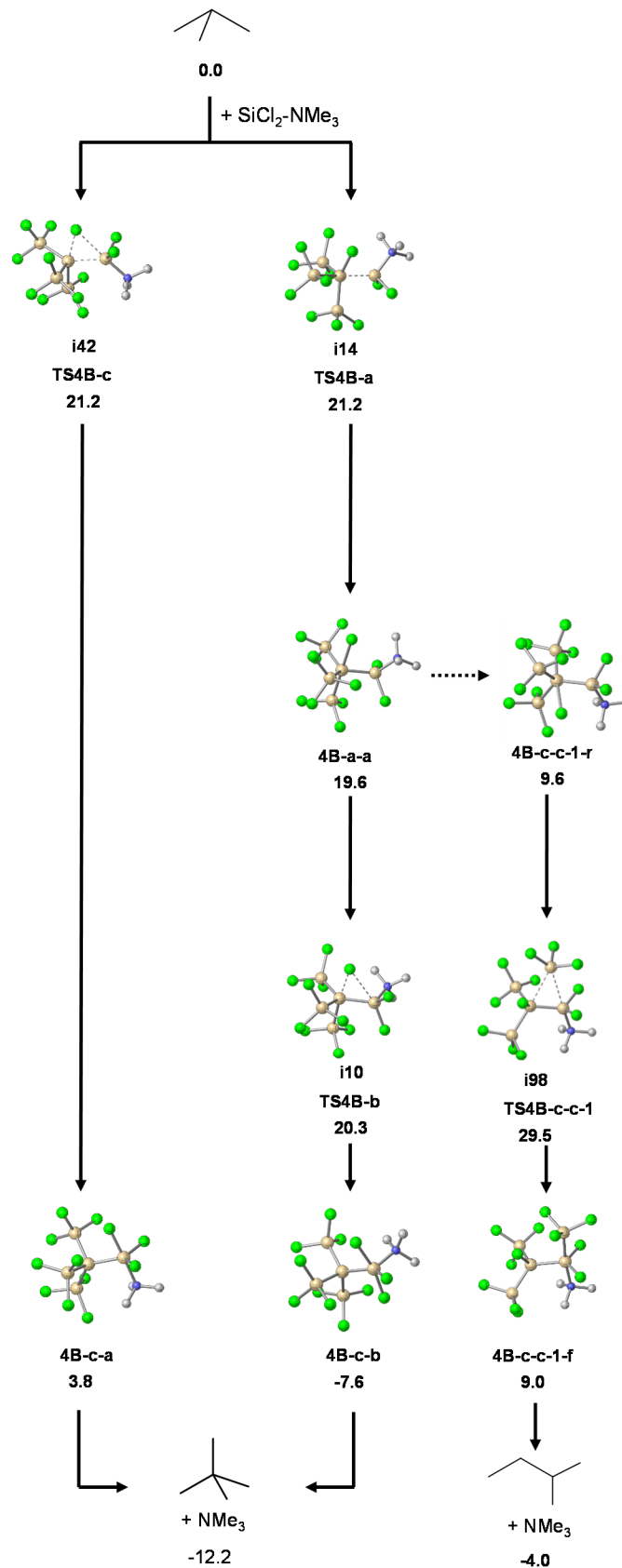
Als nächstes wird die Reaktion am Kettenende des Octachlortrisilans ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ) betrachtet. Das Si-Atom am Kettenende des Trisilans erlaubt wieder viele unterschiedliche Angriffsanordnungen des Silylens (**TS3B-b-a**, **TS3B-a-b-1**, **TS3B-a-b-2**, **TS3B-a-c**). Die Anordnungen der Übergangszustände für die Si-Si-Bindungsknüpfung lassen klassifizieren wie in Abbildung 41 dargestellt. **TS3B-b-a** kann als Orbitalwechselwirkung des Silylens mit einem  $\sigma^*_{\text{Si-Cl}}$  Orbitals in  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  verstanden werden. **TS3B-a-b-1** entspricht einer Orbitalwechselwirkung von dem  $\sigma^*_{\text{Si-Si}}$  Orbitals mit dem  $\sigma$ -Orbital (LP) des Silylens und **TS3B-a-c** mit zweier  $\sigma^*_{\text{Si-Cl}}$  Orbitale (Abbildung 41).



**Abbildung 41** Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen vom HOMO des basenstabilisierten Silylens mit antibindenden Orbitalen von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$

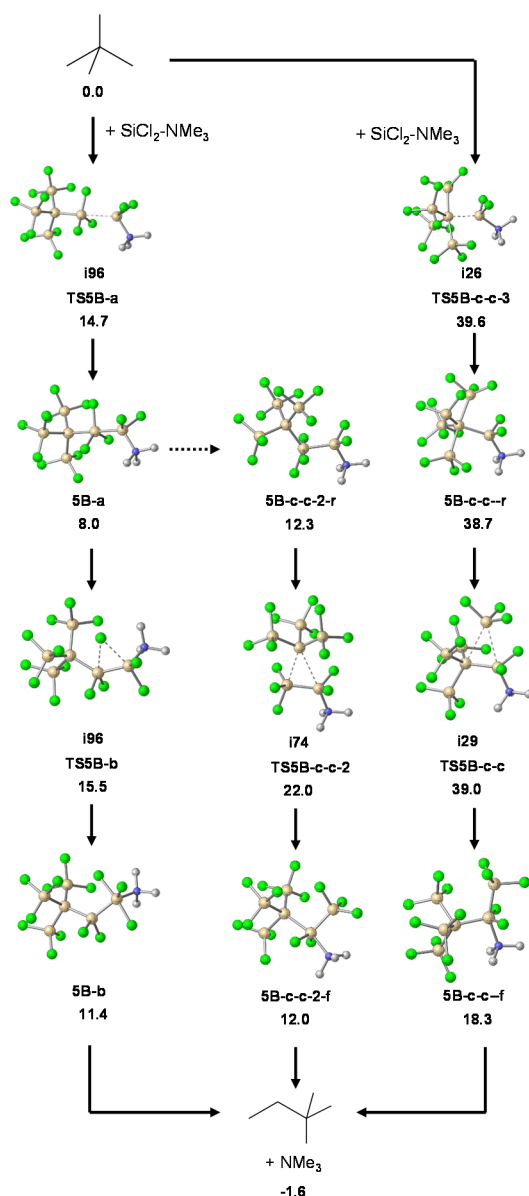
Der Übergangszustand **TS3B-b-a** besitzt die niedrigste Barriere mit 14.9 kcal/mol. Diese Anordnung mit dem Cl-Atom in *trans* Stellung zum Silylen ist auch schon bei der Reak-

tion von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit dem basenstabilisierten Silylen favorisiert gewesen. Die anschließende Si–Cl-Insertion erfolgt mit dem Übergangszustand **TS3B-b-c** (9.1 kcal/mol). Somit liegt die effektive Barriere bei 15.9 kcal/mol. Allerdings ist das resultierende Produkt  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  3.4 kcal/mol thermodynamisch ungünstiger als die verzweigte Struktur  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$ . Zur Ergänzung wurde auch die Si–Si-Insertion zum  $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  in **TS3B-c-c-3** untersucht. Dieser liegt mit 22.7 kcal/mol höher als der alternative Pfad mit 15.9 kcal/mol. Die Bildung von  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  ist aus thermochemisch favorisiert. Aus diesem Grund wird der Silanaufbau ausgehend von  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  weiter betrachtet (Schema 43). Der Angriff des Silylens an das zentrale Si-Atom (I) in  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  lässt wegen den drei raumgreifenden Silylgruppen nur zwei Angriffsanordnungen zu. Beide Übergangszustände **TS4B-c** und **TS4B-a** in Schema 43 liegen energetisch auf gleichem Niveau, wobei **TS4B-c** direkt zum  $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{10}$  Basenaddukt führt. Die Höhe der beiden Übergangszustände für die Silyleninsertion am  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  entspricht derjenigen für die Silylenextrusion aus dem Disilan (21.6 kcal/mol.). Eine Barriere von 21.2 kcal/mol ist recht hoch für eine Silyleninsertion im Vergleich zu den üblich  $\sim 15.0$  kcal/mol. Die etwas höhere Barriere geht konform mit dem Konzept, dass das HOMO des Silylens aus sterischen Gründen durch die raumgreifenden  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen im  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  mit den nicht favorisierten zwei  $\sigma^*_{\text{Si-Si}}$ -Orbitalen wechselwirken muss (Abbildung 41). Dies zeigte sich schon bei der vorherigen Analyse als unvorteilhafter. Nichts desto trotz stellt das  $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$  das globale Minimum dar (thermodynamische Senke). Aus diesem Grund ist von der Bildung des  $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$  auszugehen. Darüber hinaus wird auch wieder die Si–Si-Insertion über **TS4B-c-c-1** betrachtet. Diese ist aber mit 29.5 kcal/mol zum  $iso\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$  weitaus höher als die direkte Si–Cl-Silyleninsertion.



**Schema 43** Reaktionshyperfläche für die Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  mit  $i\text{-Si}_4\text{Cl}_{10}$  zum  $neo\text{-Dodecachlorpentasilan}$  ( $neo\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$ ) oder zum  $i\text{-Dodecachlorpentasilan}$  ( $i\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$ ). Schematische Darstellung der Reaktionsschritte; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in kcal/mol. Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

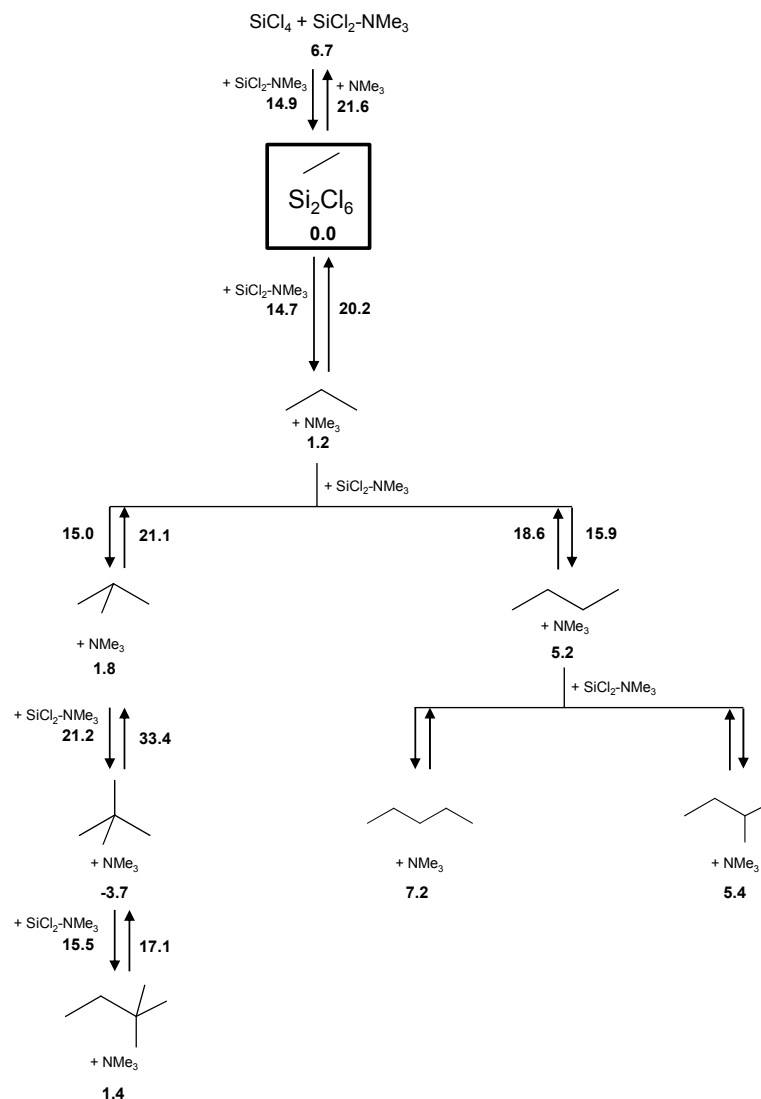
In der Literatur<sup>[57]</sup> wird auch die Bildung des  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  neben der Bildung von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  berichtet. Allerdings konnte es bei eigenen Experimenten nicht gefunden werden<sup>[32, 75, 279]</sup>. Die Silyleninsertion in eine  $\text{SiCl}$ -Bindung ausgehend von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  benötigt allgemeine  $\sim 15.0$  kcal/mol mit **TS5B-a** (14.7 kcal/mol) und **TS5B-b** (15.5 kcal/mol; Schema 44). Die Betrachtung der  $\text{Si-Si}$ -Insertion mit **TS5B-c-c-2** und **TS5B-c-c** zeigen höhere Barrieren als die  $\text{Si-Cl}$ -Insertion **TS5B-b**, aber es zeigt sich, dass diese an einer Supersilylgruppe ( $-\text{Si}(\text{SiCl}_3)_3$ ) wie im Falle von **TS5B-c-c-2** (22.0 kcal/mol) deutlich niedriger ist als bei einer kleineren Silylgruppe in **TS5B-c-c** (39.0 kcal/mol). Nichts desto trotz liegen die Barrieren für  $\text{SiSi}$ -Insertionen an Supersilyl- und Silylgruppen höher in der Barriere als die  $\text{Si-Cl}$ -Insertion **TS5B-b**.



**Schema 44** Reaktionshyperfläche für die Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  mit *neo*-Dodecachlorpentasilan (*neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ) zum *neo*-Tetradecachlorhexasilan (*neo*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ ). Schematische Darstellung der Reaktionsschritte; relative freie Enthalpie ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) in kcal/mol. Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

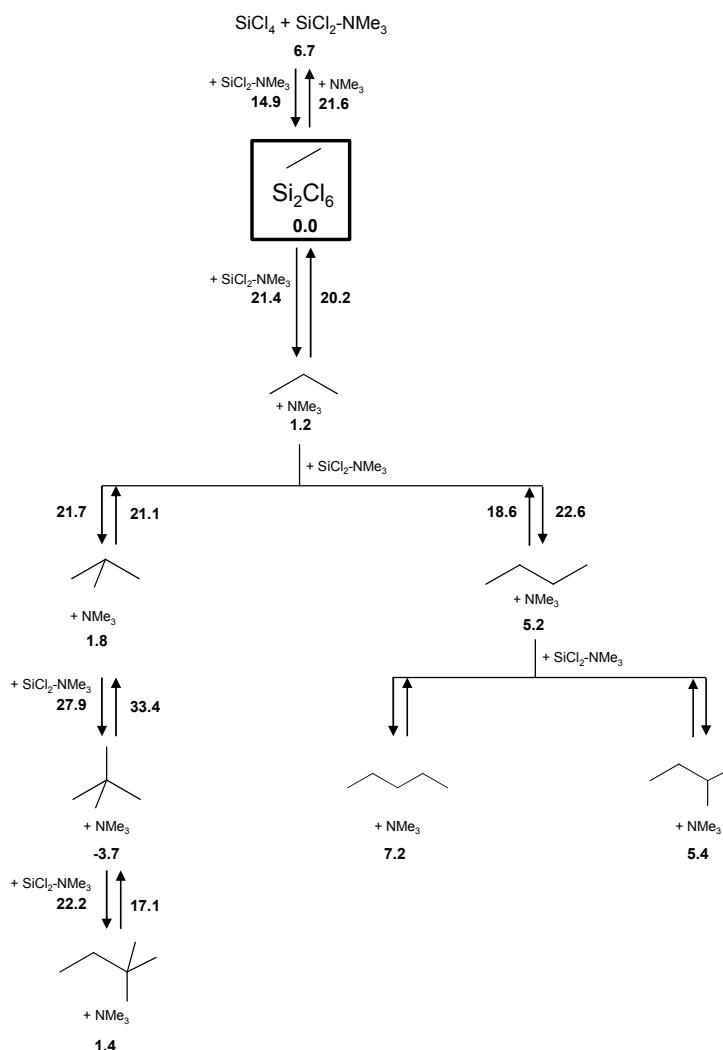


Im Folgenden soll nochmal zusammenfassend die Barrieren mit Vor- und Rückreaktion zum Silanaufbau und -abbau über das basenstabilisierte Silylen ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) diskutiert werden. Die Einzelschritte der Silyleninsertion werden betrachtet ohne die Bildung des basenstabilisierten Silylens  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  mit 6.7 kcal/mol und die Silylenextrusion mit 21.6 kcal/mol zu berücksichtigen. In Abbildung 42 sind an den Reaktionspfeilen die niedrigste effektive Reaktionsbarriere sowohl für die Silyleninsertion als auch die Silylenextrusion dargestellt. Auffällig hierbei ist, dass im Allgemeinen die Silyleninsertion 15-17 kcal/mol für  $\Delta G$  benötigt. Ausnahme hierbei stellt nur die Insertion an *i*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  zum *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  mit 21.2 kcal/mol dar.



**Abbildung 42** Zusammenfassende Darstellung der Reaktionshyperfläche von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  mit anschließender Silyleninsertion ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) zum Aufbau von Chlorsilanstrukturen ( $\text{Si}_n\text{Cl}_{(n+2)}$ ) mit bis zu sechs Si-Atomen ( $n=6$ ). Schematische Darstellung der Reaktionsbarrieren und Thermochemie, freie Enthalpie ( $G^{298}$ ) in kcal/mol.

Es scheint auch keinen großen Unterschied zu machen, ob es eine Si–Cl-Silyleninsertion an einem Silicium Zentrum mit der Oxidationszahl (IV) (Si–Cl-Insertion an  $\text{SiCl}_4$ ) oder einem Si-Zentrum mit Oxidationszahl (III) (Si-Cl Insertion am Kettenende  $\text{SiCl}_3$ ) stattfindet. Die Si–Cl-Insertion am mittleren Siliciumatom in  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  mit der Oxidationszahl (II) benötigt auch 15.0 kcal/mol.



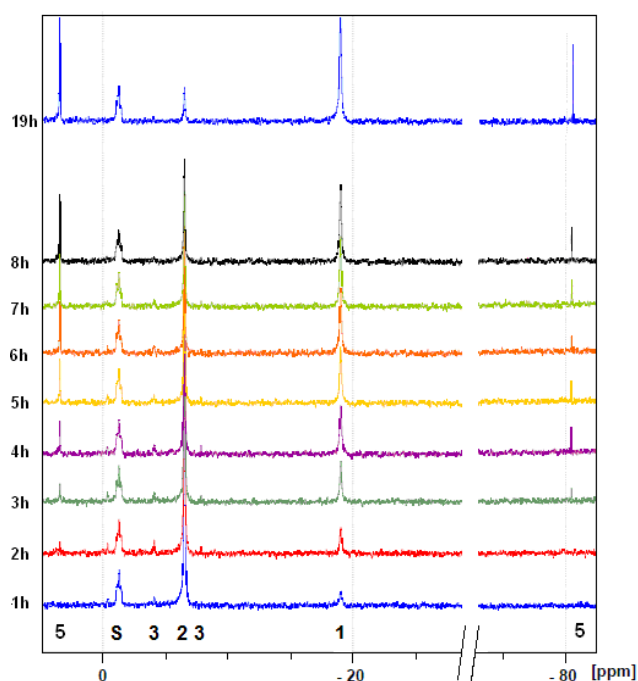
**Abbildung 43** Zusammenfassende Darstellung der Reaktionshyperfläche von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  mit anschließender Silyleninsertion ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) zum Aufbau von Chloresilanstrukturen ( $\text{Si}_n\text{Cl}_{(n+2)}$ ) mit bis zu sechs Si-Atomen ( $n=6$ ). Für die Silyleninsertionen ist auch die Bildung des basenstabilisierten Silylens von 6.7 kcal/mol mit berücksichtigt. Schematische Darstellung der Reaktionsbarrieren und Thermochemie, freie Enthalpie ( $G^{298}$ ) in kcal/mol.

Allerdings die Barriere zur Bildung des *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  aus *iso*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  mit 21.2 kcal/mol ist um ~6 kcal/mol höher als die üblichen Barrieren für den Silanaufbau.

Aufgrund dieser höheren Barriere und der hohen thermochemischen Stabilität des *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , liegt die Rückreaktion katalysiert mit  $\text{NMe}_3$  bei 33.4 kcal/mol. Somit ist eine spontane Rückreaktion bei Raumtemperatur auf diesem Wege nicht zu erwarten.

Durch die Vernachlässigung der Bildung von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit 6.7 kcal/mol, entsteht zunächst der Eindruck, dass die Barriere vom *i*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  zum *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und die Barriere für die Silylenextrusion aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gleich hoch seien (21.2 kcal/mol und 21.6 kcal/mol; Abbildung 42). Allerdings beträgt die Barriere 27.9 kcal/mol (Abbildung 43) wenn man die Bildung der reaktiven Spezies  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  für die Barriere zur Bildung des *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  berücksichtigt.

Somit ist der Aufbau vom *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  über  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  ungünstiger als die Silylenextrusion von  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . So war es auch möglich ein Reaktionsprofil einer Mischung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_2\text{Et}$  im Verhältnis von 1:1000 in einer  $^{29}\text{Si}$ -NMR Messung zu verfolgen (Abbildung 44).

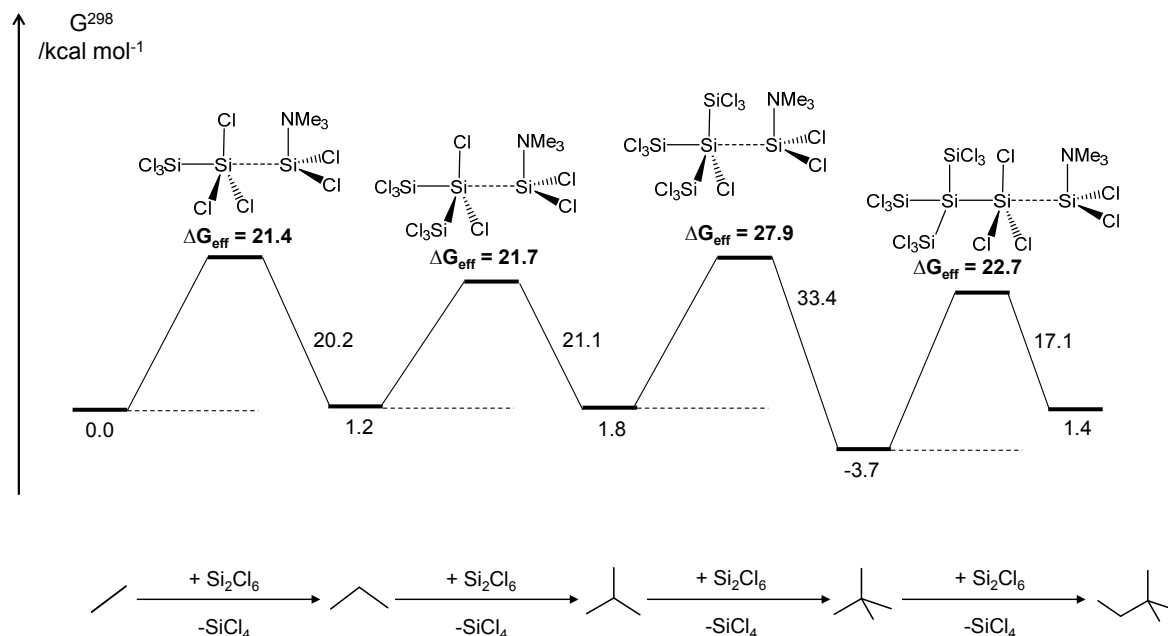


**Abbildung 44** Experimentelles  $^{29}\text{Si}$ -NMR von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_2\text{Et}$  im Verhältnis 1:1000. (1)  $\text{SiCl}_4$ , (2)  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , (3)  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ , (5) *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und (S) Trichlorphenylsilan<sup>[279]</sup>

Nach einer Stunde (1h) sind der Standard Trichlorphenylsilan (1.4 ppm),  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (−6.0 ppm) und  $\text{SiCl}_4$  (−18.5 ppm) zu detektieren. Des Weiteren sind auch schon ganz leicht die Signale für Octachlortrisilan ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ) mit −3.6 ppm (für  $\text{Si}_1$  und  $\text{Si}_3$ ) und mit −7.3 ppm (für  $\text{Si}_2$ ) zu erkennen.

Nach zwei Stunden sind zwei weitere Signale des *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  vom mittleren  $\text{Si}(0)$  Zentrum mit −80.1 ppm und den  $\text{SiCl}_3$ -Zentren ( $\text{Si}(\text{III})$ ) mit 3.9 ppm zu sehen. Und gleichzeitig lässt sich erkennen, dass alle Signale ((1)  $\text{SiCl}_4$ , (3)  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ , (5) *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ) bis auf des Eduktes  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gestiegen sind. Nach drei Stunden ist eine Abnahme der beiden Signale von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  bei −3.6 und −7.3 ppm festzustellen. Nach acht Stunden sind die Signale für  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  nicht mehr vorhanden. Nach 19 Stunden sind nur noch die Signale der Produkte

*neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{SiCl}_4$  und dem Edukt  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  wahrzunehmen. Die Signale für *i*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  konnten nicht detektiert werden. Dies kann man sich erklären, wenn man sich verdeutlicht, dass der Aufbau zum *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  bzw. zu den Silanstrukturen immer als Gleichgewicht zwischen der Aufbau- und Abbaureaktion (Rückreaktion) zu verstehen ist.



**Abbildung 45** Zusammenfassende Darstellung der Reaktionsbarrieren und thermo-chemischen Daten bis zum *iso*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  (i-6-1). Schematische Darstellung der Reaktions-schritte; freie Enthalpie ( $\Delta G^{298}$ ) in  $\text{kcal/mol}$ . Verwendete Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

Im Reaktionsprofil (Abbildung 45) stellt die höchste Barriere die Rückreaktion von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  zu *i*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  mit 33.4  $\text{kcal/mol}$  dar. Diese Barriere wird bei Raumtemperatur nicht stattfinden. Das heißt die Bildung vom *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  kann in diesem Szenario als irreversibel betrachtet werden. Hinzu kommt, dass die Barriere für die Abbaureaktion von *i*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  zum  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  leicht bevorzugt ist gegenüber der Aufbaureaktion (siehe 21.1 gegenüber 21.7  $\text{kcal/mol}$ ). Auch die Bildung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  ist thermochemisch leicht bevorzugt gegenüber *i*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  (1.2 gegenüber 1.8  $\text{kcal/mol}$ ), wobei ein Unterschied von 0.6  $\text{kcal/mol}$  unterhalb der Genauigkeit der Rechenmethode liegt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Chloresilanstrukturen der allgemeinen Formel  $\text{Si}_n\text{Cl}_{(n+2)}$  bis  $n=8$  betrachtet wurden. Es zeigte sich hierbei, dass die Silanstrukturen mit maximaler Verzweigung bzw. mit den meisten Silicium Zentren der Oxidationszahl 0 thermochemisch am stabilsten sind. Als thermochemische Senke wurde das *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  (mit  $-3.7$   $\text{kcal/mol}$ ) identifiziert. Folgend wurde der Initialschritt der Reaktion von

$\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{NMe}_3$  untersucht. Hierbei stellte sich die Frage (siehe auch Kapitel 3.4; Abbildung 38), ob es sich beim Initialschritt mit der Base  $\text{NMe}_3$  um eine Silylenextrusion oder eine ionische heterolytische Spaltung des Disilan handelt. Je nach Initialschritt konnte hierbei die reaktive Species  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  oder  $\text{SiCl}_3^-$  zum Aufbau der Chlorsilanstrukturen angenommen werden. Es zeigt sich aber, dass die Silylenextrusion mit einer Barriere von 21.6 kcal/mol unterhalb der Barriere von 42.6 kcal/mol für die ionische Spaltung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  erfolgt (Abbildung 38). Mit dieser Erkenntnis wurde die Silylenextrusion weiter untersucht, ob sich auch höhere Silylsilylene bilden können und ob diese der basenstabilisierten Dichlorsilylenbildung ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) vor zu ziehen sind (Schema 39). Allerdings sind die Barrieren zur Bildung des basenstabilisierten Dichlorsilylen immer niedriger um  $\sim 4$  kcal/mol als die Barrieren für die Silylsilylenextrusionen mit 25 kcal/mol.

Die Betrachtung der Reaktionskoordinaten für Silyleninsertionen zeigte, dass der Angriff vom Silylen an einem Si-Zentrum am Silan immer dann am günstigsten ist, wenn *trans* zum Silylen ein Cl-Atom steht. Das lässt sich verstehen als Wechselwirkung des Silylens (LP) mit einem antibindenden  $\sigma^*_{\text{Si-Cl}}$  Orbitales (Abbildung 39). Es zeigte sich ein Anstieg der Barriere, wenn aus sterischen Gründen ein Angriff des Silylens an einem Si-Zentrum erfolgt. Ein Beispiel hierfür stellt die Silyleninsertion am zentralen Si-Zentrum von *i*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  dar. Hierbei steigt die Barriere von üblichen  $\sim 21$  kcal/mol auf 27.9 kcal/mol. Somit ist die Barriere für den Aufbau zum *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  am höchsten. So war es auch möglich die einzelnen Schritte bis zum *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  mit der Analytik Methode  $^{29}\text{Si-NMR}$  zu verfolgen (Abbildung 44). Auch das Auftreten der zentralen Spezies Dichlorsilylen konnte durch die Abfangreaktion mit Dimethylbutadien bestätigt<sup>[32]</sup> werden. Das *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  ist das zu erwartende Hauptprodukt neben der Bildung von  $\text{SiCl}_4$ , welches neben dem Silylen ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gebildet wird. Das *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  stellt die thermochemische Senke dar und besitzt die höchste Barriere für die Rückreaktion mit  $\text{NMe}_3$  (Silylenextrusion). Man kann annehmen, dass aufgrund der thermochemischen Ergebnisse in Lösung (im Gleichgewicht) höhere Silane ( $\text{Si}_n\text{Cl}_{(n+2)}$ ) als *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  nicht gefunden werden sollten.



# 4

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Substanzklasse der Chlorsilane galt bisher als nicht ausführlich erforscht, da diese schwer zugänglich waren ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ). Durch das Verbundprojekt in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. Auner konnte mit Hilfe des beschriebenen Plasmaprozess in Kapitel 1.3 ein Zugang zu größeren Mengen der Edukte  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  geschaffen werden. Somit war es möglich die Untersuchungen an Chlorsilanen aufzunehmen. Die experimentellen Befunde wurden durch quantenchemische Rechnungen aus dieser Arbeit unterstützt. Diese Reaktionsmechanismen haben sich in der Betrachtung der Chlorsilane etabliert und wurden veröffentlicht. Die quantenchemischen Rechnungen aus dieser Arbeit umfassen Kalibrierungsrechnungen (Benchmarkrechnungen),  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Berechnungen und die Betrachtung von Reaktionsmechanismen des Dichlorsilylenes sowohl in der Gasphase und als auch in Lösung. Dabei wurden die Bildung von *cyclo*-Chlorsilanen, kettenförmigen und verzweigten Chlorsilanen betrachtet.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 2) wurden zunächst Kalibrierungsrechnungen an Chlorsilanen durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit der quantenchemischen Methoden zu testen. Hierbei wurden berechnete mit experimentellen Strukturen verglichen. Zusätzlich wurden Standardbildungsenthalpien berechnet, um diese auch mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Nach Prüfung der Validität der Referenzmethoden wurde die Tragfähigkeit der rechengünstigeren DFT-Methoden evaluiert.

Die Referenzmethode CCSD(T)-F12b zeigte mit dem double- $\zeta$ -Basissatz cc-pVDZ-F12 ein rasches Konvergenzverhalten in den Geometrieoptimierungen. Dabei erreichten die Geometrien auf double- $\zeta$ -Basissatz schon quadrupel- $\zeta$  Niveau, welche auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Bindungslängen war. Durch die Verwendung der CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 Methode war es sogar möglich das rechenaufwendige *neo*-Dodecachlorpentasilan (*neo*-Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>; T-Symmetrie) zu berechnen. Der Vergleich zwischen berechneter und Kristallstruktur zeigte, dass sich sowohl für die Si–Si- als auch Si–Cl-Bindungslängen nur eine Abweichung von 0.5 pm ergab. Diese Differenz liegt im Rahmen der Fehlergrenze für die Bestimmung der Bindungslängen im Kristall. Mit der CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 Methode war es auch möglich auf hohem Rechenniveau eine Referenzstruktur von SiCl<sub>2</sub>–NMe<sub>3</sub> (speziell für Si–N-Bindung) zu berechnen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnten in Anlehnung an die Referenzstrukturen die rechengünstigeren DFT Methoden bezüglich Genauigkeit und Performance qualifiziert werden. Dabei zeigte sich, dass die Si–N-Bindung (Donor-Akzeptor –Bindung) eine besondere Herausforderung für die DFT-Methoden darstellt. Hierbei lieferten die DFT-Funktionale von *Truhlar* MPW1K, M06-2X, M06-L und MN12-L die besten Ergebnisse. Ausgewählte Reaktionsenergien der Chlorsilane wurden zunächst mit den beiden Referenzmethoden CBS-QB3 und CCSD(T)-F12b/TQ verglichen. Diese zeigten eine maximale Abweichung von 1.8 kcal/mol (heterolytische Si–Si-Bindungsspaltung).

Nach der Feststellung wurde CBS-QB3 als Referenz für den Vergleich mit DFT-Methoden herangezogen. Mit dieser war es auch möglich die Schritte der Silylenextrusion von SiCl<sub>2</sub>–NMe<sub>3</sub> aus Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit NMe<sub>3</sub> zu berechnen. Es zeigte sich, dass RI-M06-L/DIDZ hierbei eine Überschätzung der Übergangszustandshöhe von ~ 5 kcal/mol aufweist und gleichzeitig wird auch das basenstabilisierte Silylen mit 3 kcal/mol zu instabil beschrieben.

In Kapitel 2.4 dieser Arbeit wurde die Berechnung der <sup>29</sup>Si NMR Verschiebungen von Chlorsilanen mit DFT-Methoden in Anlehnung an die Publikation *Zipse und Holthausen et al.*<sup>[264]</sup> angewendet. Dabei erwies sich die Methodenkombination COSMO-ZORA-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ(Toluol) als eine akzeptable Methode für <sup>29</sup>Si NMR-Rechnungen an Chlorsilanen mit einem maximalen Fehler für die Verschiebung von ~2 ppm. Im Zuge der Arbeit wurden auch die NMR-Verschiebungen von den basenstabilisierten Silylen SiCl<sub>2</sub>–NMe<sub>3</sub> ( $\delta^{\text{Exp}}(^{29}\text{Si})$  42.7 ppm) und SiCl<sub>2</sub>–NHC ( $\delta^{\text{Exp}}(^{29}\text{Si})$  19.1 ppm) berechnet.



**Teil veröffentlicht in Chem. Eur. J. 2017, 23, 12399:**

Im dritten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.1 und Kapitel 3.2) wurde zunächst die thermodynamische Stabilität der acyclischen Chlorsilane ( $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ) bis zu einer Kettenlänge von acht Siliciumatomen betrachtet. Es wurden die Reaktionspfade ausgehend von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit Dichlorsilylen ( $\text{SiCl}_2$ ) zu den höheren Chlorsilanen berechnet. Dabei zeigte sich, dass die Konstitutionsisomere der Chlorsilane mit maximalem Verzweigungsgrad thermodynamisch bevorzugt sind. Die thermodynamische Senke stellt hierbei das *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  dar. Die Berechnung der Übergangszustände für die Silyleninsertion von  $\text{SiCl}_2$  ergab, dass die Barrieren zwischen 19.7 und 24.8 kcal/mol liegen. Die niedrigste Barriere weist die zum *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  auf. Der Aufbau zum nächst höheren Chlorsilan *neo*- $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  dagegen stellt die höchste Barriere dar.

Die NBO-Analyse der Übergangszustände für die Silyleninsertionen zeigte, dass die Höhe des Übergangszustandes mit dem Betrag der Orbital-WW zwischen Silylen und Silan erklärt werden kann. Dabei kommt es auf die Position an, ob äquatorial oder axial zum Silylen im Übergangszustand sich eine mehr oder weniger elektronenziehende Gruppe befindet.

Im Kapitel 3.3 wurden in Anlehnung an experimentelle Befunde zur Reaktion von gasförmigem  $\text{SiCl}_4$  mit elementarem Silicium quantenchemische Rechnungen durchgeführt. In der experimentellen Gasphasenreaktion wurde eine Zusammensetzung unbekannter perchlorierter Polysilane erhalten (PCS).

Das gemessene  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des PCS lieferte eine Vielzahl von nicht eindeutig zu ordnerbarer Signale. So war zunächst der Ansatzpunkt in dieser Arbeit die quantenchemische Betrachtung des Aufbaus von Chlorsilanen ausgehend von  $\text{SiCl}_2$ . Die DFT-Rechnungen zeigten, dass die Bildung von cyclischen Chlorsilanen bevorzugt stattfindet. Der Vergleich der thermodynamischen Stabilitäten von *cyclo*-Chlor-tri-, -tetra-, -penta- und -hexasilan ergab, dass nicht immer die sechs gliedrige Ringgröße bevorzugt ist. Je nach Silylierung am *cyclo*-Chlorpentasilan zeigt sich eine höhere thermodynamische Stabilität gegenüber dem analogen *cyclo*-Chlorhexasilan. Die Betrachtung der thermodynamischen Stabilitäten zeigte auch, dass die Erzeugung von  $\text{Si}(0)$  Zentren am Ring zur größten Stabilität führt ähnlich den acyclischen Chlorsilanen ( $\text{Si}_n\text{Cl}_{n+2}$ ).

Zur Deutung der gemessenen des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von PCS wurde mit der vorher evaluierten NMR Methode SO-ZORA-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebungen der cyclischen Chlorsilane berechnet. Dabei konnte festgestellt werden, dass die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen der Si(I, II, III)-Zentren aus verschiedenen

*cyclo*-Chlortri-, -tetra-, -penta und -Hexasilanen sehr ähnlich sind und somit schwer unterschieden werden können. Allerdings haben die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen der Si(0) Zentren eine charakteristischere Verschiebung. Speziell die  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen der *cyclo*-Chlortrisilane sind oberhalb von 92.2 ppm und können in einem Gemisch aus *cyclo*-Chlorsilanen identifiziert werden.

***Teil veröffentlicht in Chem. Eur. J. 2016, 22, 14328:***

Im Kapitel 3.4 dieser Arbeit wurde der Aufbau von Chlorsilanen ( $\text{Si}_n\text{Cl}_{n+2}$ ) aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  induziert durch  $\text{NMe}_3$  untersucht. Es zeigte sich, dass die Silylenextrusion ( $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$ ) mit einer Barriere von 21.6 kcal/mol bevorzugt ist gegenüber der heterolytischen Spaltung zu  $\text{SiCl}_3^-$  und  $\text{SiCl}_3^+$  mit 42.6 kcal/mol. Das gebildete  $\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$  trägt dann zum Aufbau der Chlorsilane bei. Hierbei stellte sich eine Koordination des Silylens am Chlorsilanrückrad mit einem Cl-Atom in trans-Stellung als bevorzugt dar. Dies lässt sich verstehen als Wechselwirkung des besetzten  $\sigma$ -Orbitals Silylens (LP) mit einem antibindenden  $\sigma^*\text{Si-Cl}$  Orbitales. Die Barriere für den Aufbau der Chlorsilane liegt meist bei ~21 kcal/mol außer bei dem Insertionschritt zum neo- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  mit 27.9 kcal/mol. Der Aufbau des neo- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  konnte experimentell in  $^{29}\text{Si}$ -NMR Messungen verfolgt werden und nach 2h konnten die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale des neo- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  (3. NMR-Messung) detektiert werden. Das basenstabilisierte Silylen bietet aufgrund der Orbitalstruktur mit einem Akzeptor und einem Donororbital ( $\sigma$ -Orbitals LP) am selben Siliciumzentrum ein Reaktionsmotiv, welches viel Potential für weitere Untersuchungen liefert<sup>[75]</sup>. Mit den Ergebnissen und Methoden aus dieser Arbeit lassen sich in Zukunft experimentelle Reaktionen begleiten und mit den erlangten Erkenntnissen weiter aufklären.

# 5

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] J. P. Perdew, K. Schmidt, edited, by, V. van Doren, C. van Alsenoy, P. Geerlings, *Density Functional Theory and its Application to Materials, Vol. 577*, AIP, Antwerp (Belgium), **2001**.
- [2] S. F. Sousa, A. P. M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439.
- [3] G. Wenski, G. Hohl, P. Storck, I. Crößmann, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 198.
- [4] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie 102. Auflage* **2007**.
- [5] F. Bischoff, *Patent DE1102117* **1964**.
- [6] H. Buff, F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *104*, 94.
- [7] E. Sirtl, K. Reuschel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1964**, *332*, 113.
- [8] B. G. Gribov, K. V. Zinov'ev, *Inorg. Mater.* **2003**, *39*, 653.
- [9] N. Auner, G. Lippold, *Nachr. Chem.* **2007**, *55*, 627.
- [10] W. Beyer, R. Carius, M. Lejeune, J. Müller, B. Rech, U. Zastrow, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *338*, 147.
- [11] L. Luo, R. S. Iyer, J. A. Subramony, E. A. C. Sanchez, X. Jin, A. Chen, C. L. Yan, N. Tokai, Y. Maeda, R. P. S. Thakur, US 6884464 B2, **2005**.
- [12] A. Leith, A. Dip, S. Oh, WO 2006078354 A2, **2006**.
- [13] A. Dip, S. Oh, A. J. Leith, WO 2005036593 A3, **2006**.
- [14] M. Tanaka, S. Saida, Y. Tsunashima, US 20040259386 A1, **2004**.
- [15] *Explosive Silicon Gas Casts Shadow on Solar Power Industry*, Scientific American, **2010**.
- [16] K. H. Chung, N. Yao, J. Benziger, J. C. Sturm, K. K. Singh, D. Carlson, S. Kuppura, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 113506.
- [17] X. Lu, K. J. Anderson, P. Boudjouk, B. A. Korgel, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6053.
- [18] 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.

- [19] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takenchi, *Nature* **2006**, *440*, 783.
- [20] B. Kämpken, V. Wulf, N. Auner, M. Winhold, M. Huth, D. Rhinow, A. Terfort, *Beilstein J. Nanotech.* **2012**, *3*, 535.
- [21] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.* **1916**, *49*, 111.
- [22] F. Fehér, F. J. Ocklenburg, *ZAAC* **1985**, *530*, 187.
- [23] E. J. Spanier, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 432.
- [24] S. D. Gokhale, J. E. Drake, W. L. Jolly, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 1911.
- [25] M. Akhtar, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **1986**, *16*, 729.
- [26] H. Stueger, T. Mitterfellner, R. Fischer, C. Walkner, M. Patz, S. Wieber, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7662.
- [27] M. Haas, V. Christopoulos, J. Radebner, M. Holthausen, T. Lainer, L. Schuh, H. Fitzek, G. Kothleitner, A. Torvisco, R. Fischer, O. Wunnicke, H. Stueger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14071.
- [28] NanoBIC, <http://www.beilstein-institut.de/foerderung/abgeschlossene-aktivitaeten/nanobic> **2015**.
- [29] M. Wagner, J. Tillmann, N. Auner, L. Meyer, WO 2015090277 A1, **2015**.
- [30] J. Tillmann, J. Wender, U. Bahr, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Holthausen, H. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5429.
- [31] N. Auner, M. C. Holthausen, F. Neumeyer, WO 2016011993 A1, **2016**.
- [32] F. Meyer-Wegner, A. Nadj, M. Bolte, N. Auner, M. Wagner, M. Holthausen, H. W. Lerner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4715.
- [33] L. Gattermann, K. Weinlig, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.* **1894**, *27*, 1943.
- [34] G. Martin, *J. Chem. Soc., Trans.* **1914**, *105*, 2836.
- [35] R. Schwarz, A. Köster, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1952**, *270*, 2.
- [36] R. Schwarz, R. Thiel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1938**, *235*, 247.
- [37] R. Schwarz, G. Pietsoh, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1937**, *232*, 249.
- [38] R. Schwarz, H. Meckbach, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1937**, *232*, 241.
- [39] R. Schwarz, U. Gregor, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 395.
- [40] R. Schwarz, *Angew. Chem.* **1938**, *51*, 328.
- [41] R. Schwarz, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 117.
- [42] M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *334*, 50.
- [43] P. Schenk, H. Bloching, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1964**, *334*, 57.
- [44] R. Schwarz, C. Danders, *Chem. Ber.* **1947**, *80*, 444.
- [45] L. Troost, P. Hautefeuille, *Ann. Chim. Phys.* **1876**, *7*, 452.
- [46] H. Schafer, H. Bruderre, B. Morcher, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1967**, *352*, 122.
- [47] H. Schafer, B. Morcher, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1957**, *290*, 279.
- [48] R. Teichmann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1966**, *347*, 145.
- [49] R. Lesser, E. Erben, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1961**, *309*, 297.
- [50] H. Schafer, J. Nickl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1953**, *274*, 250.
- [51] H. Schafer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1953**, *274*, 265.
- [52] N. Auner, C. Bauch, S. Holl, R. Deltshew, S.-J. Mohsseni-Ala, G. Lippold, T. Gebel, WO 067331, **2011**.
- [53] C. Bauch, S. Holl, N. Auner, J. Mohsseni, DE102013111124-A1, **2015**.
- [54] C. Bauch, R. Deltshew, G. Lippold, S. J. Mohsseni-Ala, N. Auner, WO 143823 A2, **2009**.
- [55] C. Wilkins, J, *J. Chem.Soc.* **1953**, 3409.
- [56] A. Kaczmarczyk, M. Millard, J. W. Nuss, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 421.
- [57] G. Urry, J. Nuss, W, *J. Inorg.Nucl.Chem.* **1964**, *26*, 435.
- [58] G. Urry, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 306.
- [59] A. Kaczmarczyk, G. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 751.
- [60] A. Kaczmarczyk, M. Millard, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 186.
- [61] G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 409.
- [62] A. Kaczmarczyk, J. W. Nuss, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 427.
- [63] A. Kaczmarczyk, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 415.

- [64] D. Fleming, K, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1971**, 28, 1233.
- [65] A. Gilbert, G. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5042.
- [66] J. Tillmann, L. Meyer, J. I. Schweizer, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9234.
- [67] G. Roewer, U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 221.
- [68] U. Herzog, G. Roewer, *J. Org. Chem.* **1997**, 544, 217.
- [69] G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 85.
- [70] R. Richter, G. Roewer, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, 11, 71.
- [71] B. Engels, H. Hildebrandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 400.
- [72] R. S. Ghadwal, K. Pröpper, B. Dittrich, P. G. Jones, H. W. Roesky, *J. Inorg. Chem.* **2011**, 50, 358.
- [73] R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H. P. Martin, E. Müller, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, 11, 71.
- [74] J. Zhang, J. Xie, M. E. Lee, L. Zhang, Y. Zuo, S. Feng, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 5010.
- [75] J. Schweizer, M. Scheibel, M. Diefenbach, F. Neumeyer, C. Würterle, N. Kulminskaya, R. Linser, N. Auner, S. Schneider, M. Holthausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1782.
- [76] 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.
- [77] D. Kummer, H. Köster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, 10, 412.
- [78] E. H. Krenske, *J. Org. Chem.* **2011**, 77, 1.
- [79] A. Zanin, M. Karnop, J. Jeske, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 95.
- [80] S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, 292, 1901.
- [81] R. K. Asundi, M. Karim, R. Samuel, *Proc. Phys. Soc.* **1938**, 50, 581.
- [82] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 485.
- [83] S. A. Bashkirova, N. G. Komalenkova, E. Chernyshev, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 129.
- [84] I. Hargittai, G. Schultz, J. Tremmel, N. D. Kagramanov, A. K. Maltsev, O. M. Nefedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2895.
- [85] H. Bock, B. Solouki, G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 205.
- [86] H. Ottosson, P. G. Steel, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1576.
- [87] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 164.
- [88] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 295.
- [89] M. Denk, M. Wagner, N. Metzler, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691.
- [90] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9722.
- [91] A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organomet.* **2009**, 28, 378.
- [92] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organomet.* **2006**, 25, 3 802.
- [93] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931.
- [94] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 541.
- [95] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628.
- [96] P. Zark, T. Müller, R. West, K. Pravinkumar, J. Y. Becker, *Organomet.* **2010**, 29, 1603.
- [97] M. Kira, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2333.
- [98] N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1456.
- [99] W. Marco Boesveld, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. von Rague Schleyer, *Chem. Commun.* **1999**, 755.
- [100] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7562.
- [101] Y. Gao, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organomet.* **2010**, 29, 3063.

- [102] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1.
- [103] A. Filippou, C. O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687.
- [104] K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19710.
- [105] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444.
- [106] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85.
- [107] E. Rivard, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 8577.
- [108] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 1308.
- [109] R. Azhakar, G. Tavčar, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 475.
- [110] J. I. Schweizer, L. Meyer, A. Nadj, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14328.
- [111] F. Neumeyer, J. I. Schweizer, L. Meyer, A. G. Sturm, A. Nadj, M. C. Holthausen, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12399.
- [112] E. G. Lewars, *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Springer Science & Business Media, **2010**.
- [113] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: Theories and molecules*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [114] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126.
- [115] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 111.
- [116] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- [117] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [118] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [119] H. J. Werner, T. B. Adler, G. Knizia, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106.
- [120] K. Wim, L. B. Keld, J. Poul, O. Jeppe, T. Helgaker, *J. Phys. B* **1999**, *32*, R103.
- [121] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **1964**, *136*, 864.
- [122] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [123] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [124] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670.
- [125] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211.
- [126] F. London, *Angew. Phys.* **1930**, *63*, 245.
- [127] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [128] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 669.
- [129] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper, J. Olser, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243.
- [130] T. Helgaker, J. Gauss, J. Poul, J. Olsen, *J Chem Phys* **1997**, *106*, 6430.
- [131] M. Heckert, M. Kállay, D. Tew, W. Klopper, J. Gauss, *J Chem Phys* **2006**, *125*, 044108.
- [132] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, MOLPRO, version 2012.2011; Cardiff University: Cardiff, U. K.; Universität Stuttgart: Stuttgart, Germany, 2010.
- [133] H. Werner, J. P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schutz, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2*, 242.
- [134] K. A. Peterson, T. B. Adler, H. Werner, J., *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084102.
- [135] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [136] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [137] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [138] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. Petersson, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
- [139] T. H. Dunning, K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.

- [140] J. G. Hill, S. Mazumder, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 054108.
- [141] M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 330.
- [142] F. Jensen, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *113*, 267.
- [143] D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014107.
- [144] A. Karton, J. Martin, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 330.
- [145] M. Reiher, A. Wolf, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10945.
- [146] M. Reiher, A. Wolf, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2037.
- [147] M. Reiher, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 241.
- [148] S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6014.
- [149] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- [150] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532.
- [151] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phil. Trans. R. Soc.* **2014**, *A 372*, 20120476.
- [152] Gaussian 09, Revision D.01, 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, J. E. P. Jr., 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, and D. J. Fox, I. Gaussian, Wallingford CT, 2009.
- [153] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- [154] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [155] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [156] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- [157] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [158] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [159] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [160] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [161] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *10*, 13171.
- [162] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [163] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [164] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [165] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [166] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. J. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [167] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. J. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 4978.
- [168] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- [169] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
- [170] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.
- [171] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [172] D. G. Truhlar, N. E. Schultz, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
- [173] D. G. Truhlar, Y. Zhao, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [174] D. G. Truhlar, Y. Zhao, *J. Chem. Phys. A.* **2006**, *110*, 13126.
- [175] R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2810.
- [176] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16187.
- [177] D. G. Truhlar, M. Harris, P. L. Fast, B. J. Lynch, *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 4811.

- [178] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [179] O. A. Vydrov, J. Heyd, A. Krukau, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074106.
- [180] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
- [181] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154109.
- [182] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [183] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [184] R. Ahlrichs, A. Schäfer, H. Horn, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [185] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [186] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [187] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [188] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chimica Acta* **1973**, *28*, 213.
- [189] J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921.
- [190] 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.
- [191] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [192] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.
- [193] B. J. Lynch, S. H. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys. A* **2003**, *107*, 1384.
- [194] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175.
- [195] S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 395.
- [196] P. Hobza, P. Jurecka, M. Pitonak, K. E. Riley, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5023.
- [197] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- [198] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397.
- [199] J. M. L. Martin, A. Tarnopolsky, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3.
- [200] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *7*, 291.
- [201] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2*, 73.
- [202] H. Werner, J. F. R. Manby, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8149.
- [203] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
- [204] F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 167.
- [205] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 59.
- [206] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [207] M. Krykunov, T. Ziegler, E. v. Lenthe, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1676.
- [208] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606.
- [209] ADF, SCM, T. Chemistry, V. Universiteit, Amsterdam, Netherlands, <http://www.scm.com>, **2014**.
- [210] G. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [211] E. v. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [212] E. v. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [213] E. v. Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6506.
- [214] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. v. Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7689.
- [215] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.
- [216] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890.
- [217] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1996**, *116*, 5933.
- [218] M. Swart, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2467.
- [219] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403.
- [220] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612.
- [221] T. V. Russo, R. L. Martin, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7729.
- [222] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 242.
- [223] J. K. Kang, C. B. Musgrave, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11040.
- [224] A. J. Cohen, N. C. Handy, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 607.
- [225] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, K. H. Schwartz, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 205117.
- [226] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- [227] B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.
- [228] E. v. Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142.
- [229] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.



- [230] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396.
- [231] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [232] F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2*, 1.
- [233] <http://www.csc.uni-frankfurt.de/csc-cluster.html>, **2008**.
- [234] <http://www.hrz.tu-darmstadt.de/hhhr/doku/hw/nodes.html>, **2008**.
- [235] J. Haase, *Z. Naturforsch. A* **1973**, *A 28*, 3.
- [236] M. W. Chase, *J. Chem. Phys. Ref. Data* **1998**, *Monograph 9*, 902.
- [237] R. R. Ryan, J. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4986.
- [238] D. Swick, I. Karle, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1499.
- [239] Y. Morino, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 185.
- [240] O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1836.
- [241] M. Iwasaki, *J. chem. Soc. Jap.* **1948**, *69*, 104.
- [242] B. G. Janesko, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1825.
- [243] H. Jiao, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7429.
- [244] M. J. Ramos, S. F. Sousa, P. A. Fernandes, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439.
- [245] J. L. Bao, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10097.
- [246] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- [247] J. A. Plumley, J. D. Evanseck, *J. Chem. Theory. Comput.* **2008**, *4*, 1249.
- [248] M. Korth, S. Grimme, *J. Chem. Theory. Comput.* **2009**, *5*, 993.
- [249] H. Kruse, L. Goerigk, S. Grimme, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10824.
- [250] S. F. Boys, F. Bernadi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [251] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J Chem Phys* **1996**, *105*, 11024.
- [252] E. R. Johnson, A. D. Becke, D. Sherrill, G. A. DiLabio, *J Chem Phys* **2009**, *131*, 034111.
- [253] A. Karton, A. Tarnopolsky, J.-F. Lamère, G. C. Schatz, M. L. Martin, *J.Phys.Chem. A* **2008**, *112*, 12868.
- [254] J. Martin, M.L, D. Gruzman, A. Karton, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 8434.
- [255] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1918.
- [256] E. R. Fischer, P. B. Armentrout, *J.Phys.Chem.* **1991**, *95*, 4765.
- [257] D. Schröder, H. Schwarz, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 2087.
- [258] E. M. L. Fink, A. Schießer, R. Berger, M. C. Holthausen, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *354-355*, 378.
- [259] A. Karton, M. L. Martin, *J Chem Phys* **2012**, *136*, 124114.
- [260] U. C. N. Mayo, I. Rosenthal, R. Avni, R. Manory, A. Grill, *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 4404.
- [261] J. Tillmann, L. Meyer, J. Schweitzer, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, M. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1.
- [262] D. G. Truhlar, Y. Zhao, R. Li, *Chem. Commun.* **2011**, 2357.
- [263] H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35 b*, 35.
- [264] C. Zhang, P. Patschinski, D. Stephenson, R. Panisch, J. Wender, M. Holthausen, H. Zipse, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16642.
- [265] K. A. Chernyshev, L. B. Krivdin, *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *48*, 1518.
- [266] P. Pyykkö, A. Görling, N. Rösch, *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 195.
- [267] J. Autschbach, in *Calculation of NMR and EPR Parameters*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, pp. 227-247.
- [268] M. Bühl, T. van Mourik, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 634.
- [269] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118.
- [270] J. Tillmann, M. Moxter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg.Chem.* **2015**, *54*, 9611.
- [271] M. P. Clarke, I. M. T. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 149.
- [272] J. Heinicke, B. Gehrhus, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1994**, *28*, 81.
- [273] J. Heinicke, D. Vorwerk, G. Zimmermann, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1994**, *28*, 93.
- [274] M. Okamoto, *Res. Chem. Intermediat* **2006**, *32*, 317.
- [275] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 469.
- [276] M. Kira, X. Zheng, Z. Li, J. Jin, H. Qiu, J. Jiang, G. Lai, *Chem.Eur.J.* **2009**, *15*, 8605.
- [277] T. Uhlemann, R. Köppe, A. Schnepf, *ZAAC* **2014**, *640*, 1658.

- [278] F. Meyer-Wegner, J. Wender, K. Falahati, T. Porsch, T. Sinke, M. Bolte, M. Wagner, M. Holthausen, H. W. Lerner, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9234.
- [279] B. Kämpken, *Diplom Arbeit* **2009**.

# 6

## 6 Anhang

### 6.1 Zusätzliche Information zu den Berechnungen an den Chlorsilanen

<http://www.beilstein-institut.de/foerderung/abgeschlossene-aktivitaeten/nanobic>

#### CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12 Strukturen (XYZ Koordinaten):

```
3
SiCl2
Si 14.00 0.000000000 0.000000000 -1.778334137
Cl 17.00 0.000000000 3.024826853 0.704388957
Cl 17.00 0.000000000 -3.024826853 0.704388957
```

5

SiCl<sub>4</sub>

Si	0.000000000	0.000000000	0.000000000
Cl	3.113648532	0.000000000	2.201681991
Cl	-3.113648532	0.000000000	2.201681991
Cl	0.000000000	3.113648532	-2.201681991
Cl	0.000000000	-3.113648532	-2.201681991

8

Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>

Si	0.000000000	0.000000000	2.200882368
Si	0.000000000	0.000000000	-2.200882368
Cl	-3.617736539	0.000000000	3.473358916
Cl	1.808868269	3.133051747	3.473358916
Cl	1.808868269	-3.133051747	3.473358916
Cl	3.617736539	0.000000000	-3.473358916
Cl	-1.808868269	-3.133051747	-3.473358916
Cl	-1.808868269	3.133051747	-3.473358916

16

SiCl<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub>

Si	0.000000000	0.9419001851	0.4589406868
Cl	1.6348599297	-0.2008578718	1.2348511475
Cl	-1.6348599297	-0.2008578718	1.2348511475
N	0.000000000	-0.0574383219	-1.3266174259
C	0.000000000	-1.5363477171	-1.2688673415
H	0.000000000	-1.9354028703	-2.2865214694
H	-0.8872512978	-1.8687351013	-0.7362420409
H	0.8872512978	-1.8687351013	-0.7362420409
C	-1.2049370882	0.4015151524	-2.0547868710
H	-1.2128299644	1.4911800414	-2.0759516250
H	-1.1861687372	0.0121655904	-3.0752155689
H	-2.0902530929	0.0436725826	-1.5342971764
C	1.2049370882	0.4015151524	-2.0547868710
H	1.2128299644	1.4911800414	-2.0759516250
H	1.1861687372	0.0121655904	-3.0752155689
H	2.0902530929	0.0436725826	-1.5342971764

13

N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

N	0.000000000	0.000000000	-0.709661594
C	2.599947283	0.000000000	0.175438991
H	2.722707643	0.000000000	2.258205971
H	3.574874568	1.672743334	-0.530782997
H	3.574874568	-1.672743334	-0.530782997
C	-1.299973642	2.251620396	0.175438991
C	-1.299973642	-2.251620396	0.175438991
H	-1.361353822	2.357933986	2.258205971
H	-1.361353822	-2.357933986	2.258205971
H	-3.236075506	2.259560524	-0.530782997

H -3.236075506 -2.259560524 -0.530782997  
 H -0.338799063 3.932303858 -0.530782997  
 H -0.338799063 -3.932303858 -0.530782997

17

Si5Cl12

Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000  
 Si -2.549542380 2.549542380 2.549542380  
 Si 2.549542380 -2.549542380 2.549542380  
 Si -2.549542380 -2.549542380 -2.549542380  
 Si 2.549542380 2.549542380 -2.549542380  
 Cl -0.519425838 3.844424703 5.541020891  
 Cl 0.519425838 -3.844424703 5.541020891  
 Cl -0.519425838 -3.844424703 -5.541020891  
 Cl 0.519425838 3.844424703 -5.541020891  
 Cl -5.541020891 0.519425838 3.844424703  
 Cl 5.541020891 -0.519425838 3.844424703  
 Cl -5.541020891 -0.519425838 -3.844424703  
 Cl 5.541020891 0.519425838 -3.844424703  
 Cl -3.844424703 5.541020891 0.519425838  
 Cl 3.844424703 -5.541020891 0.519425838  
 Cl -3.844424703 -5.541020891 -0.519425838  
 Cl 3.844424703 5.541020891 -0.519425838

### CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12 Strukturen (XYZ Koordinaten):

3

SiCl2

Si 0.000000000 0.000000000 -0.9411042561  
 Cl 0.000000000 1.6014047175 0.3727665301  
 Cl 0.000000000 1.6014047175 0.3727665301

5

SiCl4

Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000  
 Cl 1.6484031942 0.000000000 1.1655970767  
 Cl -1.6484031942 0.000000000 1.1655970767  
 Cl 0.000000000 1.6484031942 -1.1655970767  
 Cl 0.000000000 -1.6484031942 -1.1655970767

8

Si2Cl6

Si 0.000000000 0.000000000 1.1645196167  
 Si 0.000000000 0.000000000 -1.1645196167  
 Cl -1.9149462221 0.000000000 1.8387243085  
 Cl 0.9574731110 1.6583920752 1.8387243085  
 Cl 0.9574731110 -1.6583920752 1.8387243085  
 Cl 1.9149462221 0.000000000 -1.8387243085  
 Cl -0.9574731110 -1.6583920752 -1.8387243085  
 Cl -0.9574731110 1.6583920752 -1.8387243085

16

SiCl<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub>

Si	0.0000000000	0.9409777705	0.4583277479
Cl	1.6350893921	-0.2004434260	1.2353166650
Cl	-1.6350893921	-0.2004434260	1.2353166650
N	0.0000000000	-0.0577254007	-1.3274275727
C	0.0000000000	-1.5362315072	-1.2686721291
H	0.0000000000	-1.9354352111	-2.2863677858
H	-0.8874173246	-1.8688052420	-0.7360575684
H	0.8874173246	-1.8688052420	-0.7360575684
C	-1.2047953433	0.4014938653	-2.0550328228
H	-1.2124245190	1.4912884365	-2.0762174271
H	-1.1858127854	0.0119672430	-3.0754751390
H	-2.0903727785	0.0436783856	-1.5344707677
C	1.2047953433	0.4014938653	-2.0550328228
H	1.2124245190	1.4912884365	-2.0762174271
H	1.1858127854	0.0119672430	-3.0754751390
H	2.0903727785	0.0436783856	-1.5344707677

**CCSD(T)-F12b/cc-pVQZ-F12 Strukturen (XYZ Koordinaten):**

3

SiCl<sub>2</sub>

Si	0.0000000000	0.0000000000	-0.9412715372
Cl	0.0000000000	1.6009809259	0.3728327893
Cl	0.0000000000	-1.6009809259	0.3728327893

5

SiCl<sub>4</sub>

Si	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
Cl	1.6481821316	0.0000000000	1.1654407619
Cl	-1.6481821316	0.0000000000	1.1654407619
Cl	0.0000000000	1.6481821316	-1.1654407619
Cl	0.0000000000	-1.6481821316	-1.1654407619

8

Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>

Si	0.0000000000	0.0000000000	1.1645485738
Si	0.0000000000	0.0000000000	-1.1645485738
Cl	-1.9147414516	0.0000000000	1.8387506096
Cl	0.9573707258	1.6582147387	1.8387506096
Cl	0.9573707258	-1.6582147387	1.8387506096
Cl	1.9147414516	0.0000000000	-1.8387506096
Cl	-0.9573707258	-1.6582147387	-1.8387506096
Cl	-0.9573707258	1.6582147387	-1.8387506096

**Tabelle S1:** Vergleich der Basissatzeinflüsse auf die Si-Cl Bindung in SiCl<sub>4</sub>. Exemplarisch gezeigt an den Funktionalen B3LYP und PBE. Darüber hinaus sind auch die Ergebnisse von A. K. Wilson mit der Methode CCSD(T) aufgeführt. Alle Werte in pm.

	R <sub>Si-Cl</sub> (SiCl <sub>4</sub> ) 201.9 pm		
	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV(Q+d)Z	MG3SXP
B3LYP	1.9	1.5	1.5
PBE	2.4	2.4	2.1
CCSD(T) <sup>a</sup>	0.9	0.5	-

<sup>a</sup>A.K. Wilson, *Chem. Phys.* **2009**, 359,1-3.

**Tabelle S2:** Vergleich zwischen den berechneten Geometrien mit DFT-Methoden unter Verwendung des Basissatzes def2-SVP und den Referenzstrukturen mit CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12. Einfluss der Dispersionskorrekturen von Prof. Grimme auf DFT-Geometrien.

	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{SiCl}_4)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-N}}(\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3)/\text{pm}$
<b>CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12</b>	<b>201.8</b>	<b>202.9</b>	<b>203.2</b>	<b>232.9</b>	<b>233.7</b>	<b>204.6</b>	
B97D2	4.3	4.3	4.2	1.8	1.0	16.5	
B97D3	4.0	4.1	4.0	1.6	1.3	15.8	
BP86	3.9	4.1	4.0	2.4	2.9	12.3	
BP86-D2	3.9	4.1	3.9	0.8	-0.5	11.2	
BP86-D3	4.1	4.2	4.0	1.9	0.4	12.6	
BLYP	5.0	5.3	5.2	3.8	4.9	18.5	
BLYP-D2	5.0	5.2	5.1	1.8	0.7	15.9	
BLYP-D3	5.3	5.4	5.2	3.2	2.0	18.5	
PBE	3.5	3.7	3.6	1.8	1.8	11.9	
PBE-D2	3.5	3.7	3.5	0.7	-0.5	11.0	
PBE-D3	3.5	3.8	3.6	1.7	0.9	12.3	
TPSS	3.2	3.5	3.3	1.4	1.7	9.2	
TPSS-D2	3.4	3.4	3.3	0.2	-1.2	8.4	
TPSS-D3	3.4	3.5	3.4	1.2	0.2	9.3	
M06-L	1.6	1.9	1.8	-1.5	-1.4	9.0	
M06-L-D3	1.6	1.9	1.8	-1.5	-1.4	9.0	
MN12-L	0.9	1.1	1.0	0.1	-2.1	1.9	
B3LYP	3.2	3.4	3.3	1.7	2.7	12.3	
B3LYP-D2	3.4	3.3	3.2	0.5	-0.6	11.1	
B3LYP-D3	3.4	3.5	3.3	1.3	0.4	12.3	
BPBE	3.6	4.0	3.8	2.5	3.2	12.6	
BPBE-D3	4.1	4.1	3.9	1.9	-0.1	13.1	



---

PBE0	1.8	2.0	1.8	0.3	0.4	7.0
PBE0-D3	1.9	2.1	1.8	0.3	-0.7	7.1
B3PW91	2.3	2.5	2.4	1.1	1.6	8.8
B3PW91-D3	2.6	2.6	2.4	0.7	-0.6	9.0
BMK	2.0	2.3	2.0	0.4	0.0	4.9
BMK-D3	2.2	2.4	2.1	-0.3	-2.4	5.4
M05	2.1	2.3	2.1	0.3	0.4	15.7
M05-D3	2.2	2.3	2.1	0.2	-0.4	15.7
M06	2.1	2.2	2.2	-1.4	-1.2	9.0
M06-D3	2.1	2.2	2.1	-1.3	-1.1	9.1
M05-2X	1.9	2.0	2.0	-1.0	-1.3	4.6
M05-2X-D3	1.9	2.1	2.0	-1.0	-1.2	4.6
M06-2X	1.4	1.6	1.5	-1.1	-1.6	4.5
M06-2X-D3	1.4	1.6	1.5	-1.1	-1.6	4.5
M06-HF	1.0	1.0	0.9	-1.5	-2.0	-1.7
M06-HF-D3	1.0	1.0	0.9	-1.5	-2.0	-1.6
M11	2.0	2.1	2.0	-0.3	-1.2	2.8
N12-SX	1.4	1.5	1.3	-0.3	-0.6	5.5
MN12-SX	1.0	1.2	1.1	-1.0	-2.7	6.0
MPW1K	0.8	1.0	0.8	-0.5	-0.2	4.2
BH&HLYP	1.5	1.7	1.5	0.0	0.9	7.1
CAM-B3LYP	1.7	1.9	1.8	-0.1	0.4	7.4
CAM-B3LYP-D3	1.9	2.0	1.8	-0.2	-1.2	7.4
LC-wPBE	0.5	0.6	0.4	-1.2	-1.4	3.2
LC-wPBE-D3	0.7	0.7	0.5	-1.4	-2.7	3.5
wB97XD	2.1	2.1	1.9	0.4	0.2	7.5

**Tabelle S3:** Vergleich zwischen den berechneten Geometrien mit DFT-Methoden unter Verwendung des Basissatzes def2-TZVP und den Referenzstrukturen mit CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12. Einfluss der Dispersionskorrekturen von Prof. Grimme auf DFT-Geometrien.

CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{SiCl}_4)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-N}}(\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3)/\text{pm}$
	<b>201.8</b>	<b>202.9</b>	<b>203.2</b>	<b>232.9</b>	<b>233.7</b>	<b>204.6</b>		
B97D2	2.9	2.8	2.8	2.1	1.7	13.2		
B97D3	2.7	2.6	2.6	1.9	1.9	12.4		
BP86	2.4	2.6	2.5	2.6	3.3	9.4		
BP86-D2	2.6	2.6	2.5	1.2	-0.2	8.0		
BP86-D3	2.7	2.7	2.6	2.1	0.7	9.2		
BLYP	3.6	3.8	3.8	4.1	5.8	16.3		
BLYP-D2	3.8	3.8	3.7	2.4	1.6	13.3		
BLYP-D3	4.0	3.9	3.8	3.6	2.7	15.8		
PBE	2.2	2.3	2.2	2.1	2.6	8.9		
PBE-D2	2.3	2.2	2.2	1.2	0.1	7.8		
PBE-D3	2.3	2.3	2.2	2.1	1.6	8.7		
TPSS	1.8	1.9	1.9	1.9	2.3	5.2		
TPSS-D2	2.0	2.0	1.8	0.7	-0.7	4.4		
TPSS-D3	2.0	2.0	1.9	1.7	0.8	5.5		
M06-L	-0.1	0.1	0.1	-0.5	-1.1	5.6		
M06-L-D3	0.0	0.1	0.1	-0.5	-1.1	5.7		
MN12-L	-0.6	-0.5	-0.4	1.0	-1.6	-2.5		
B3LYP	1.8	1.9	1.8	2.2	3.4	9.5		
B3LYP-D2	2.0	1.9	1.8	0.9	0.1	7.8		
B3LYP-D3	2.0	2.0	1.9	1.7	1.1	9.0		
BPBE	2.3	2.5	2.3	2.8	3.6	9.5		
BPBE-D3	2.7	2.6	2.4	2.2	0.2	9.4		
PBE0	0.4	0.5	0.4	0.8	1.1	3.3		

PBE0-D3	0.6	0.6	0.4	0.7	0.0	3.5
B3PW91	0.9	1.0	0.9	1.4	2.1	5.3
B3PW91-D3	1.2	1.1	0.9	1.1	-0.2	5.5
BMK	0.4	0.5	0.4	0.9	0.1	1.7
BMK-D3	0.6	0.5	0.4	0.3	-2.4	2.0
M05	0.7	0.8	0.7	1.2	1.8	12.1
M05-D3	0.8	0.8	0.7	1.2	1.2	11.8
M06	0.5	0.6	0.6	-1.0	-0.8	5.2
M06-D3	0.5	0.7	0.6	-0.9	-0.7	5.4
M05-2X	0.7	0.8	0.8	-0.9	-1.0	1.7
M05-2X-D3	0.7	0.8	0.8	-0.8	-0.9	1.8
M06-2X	0.2	0.3	0.3	-0.8	-0.9	1.9
M06-2X-D3	0.3	0.3	0.3	-0.8	-0.9	1.9
M06-HF	0.1	-0.1	-0.1	-1.1	-1.1	-3.4
M06-HF-D3	0.1	-0.1	-0.1	-1.1	-1.0	-3.3
M11	0.6	0.6	0.6	0.4	-0.6	0.2
N12-SX	0.1	0.1	0.0	0.3	0.1	2.0
MN12-SX	-0.4	-0.3	-0.3	-0.4	-1.8	2.0
MPW1K	-0.6	-0.5	-0.6	0.0	0.4	0.3
BH&HLYP	0.1	0.2	0.1	0.6	1.7	3.4
CAM-B3LYP	0.5	0.5	0.4	0.4	1.2	4.2
CAM-B3LYP-D3	0.6	0.6	0.5	0.2	-0.4	4.4
LC-wPBE	-0.7	-0.7	-0.8	-0.5	-0.6	-0.1
LC-wPBE-D3	-0.5	-0.6	-0.7	-0.6	-2.0	0.1
wB97XD	0.6	0.6	0.5	0.8	0.6	4.7
B2GP-PLYP-D2	0.3	0.2	0.2	-0.6	-1.1	2.3
B2GP-PLYP-D3	0.3	0.3	0.3	-0.4	-0.9	2.6
B2PLYP-D2	0.8	0.8	0.8	-0.2	-0.7	4.0
B2PLYP-D3	0.9	0.9	0.8	0.1	-0.5	4.5

**Tabelle S4:** Vergleich zwischen den berechneten Geometrien mit DFT-Methoden unter Verwendung des Basissatzes def2-QZVP und den Referenzstrukturen mit CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12. Einfluss der Dispersionskorrekturen von Prof. Grimme auf DFT-Geometrien.

CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{SiCl}_4)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-N}}(\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3)/\text{pm}$
	201.8	202.9	203.2	232.9	233.7	204.6		
B97D2	2.8	2.7	2.6	2.2	1.8	12.8		
B97D3	2.5	2.5	2.4	2.0	2.0	12.1		
BP86	2.3	2.5	2.4	2.8	3.5	8.8		
BP86-D2	2.5	2.4	2.3	1.3	-0.1	7.5		
BP86-D3	2.6	2.6	2.4	2.3	0.8	9.0		
BLYP	3.5	3.7	3.7	4.3	6.0	15.6		
BLYP-D2	3.8	3.6	3.6	2.6	1.8	13.2		
BLYP-D3	3.9	3.8	3.7	3.7	3.0	15.0		
PBE	2.1	2.2	2.1	2.3	2.7	8.5		
PBE-D2	2.2	2.1	2.0	1.3	0.3	7.6		
PBE-D3	2.2	2.2	2.1	2.3	1.8	8.6		
TPSS	1.7	1.8	1.8	2.0	2.4	4.9		
TPSS-D2	1.9	1.8	1.7	0.8	-0.6	4.1		
TPSS-D3	1.9	1.9	1.8	1.8	0.9	5.1		
M06-L	-0.2	-0.1	-0.1	-0.4	-1.1	4.8		
M06-L-D3	-0.2	0.0	-0.1	-0.4	-1.1	4.9		
MN12-L	-0.6	-0.5	-0.5	1.3	-1.6	-2.9		
B3LYP	1.7	1.8	1.7	2.3	3.6	8.9		
B3LYP-D2	1.9	1.8	1.7	1.0	0.3	7.4		
B3LYP-D3	1.9	1.9	1.7	1.9	1.3	8.6		
BPBE	2.2	2.3	2.2	3.0	3.8	9.1		
BPBE-D3	2.6	2.4	2.3	2.3	0.4	9.1		
PBE0	0.3	0.4	0.3	0.9	1.2	2.9		

PBE0-D3	0.5	0.4	0.3	0.8	0.1	3.1
B3PW91	0.8	0.9	0.8	1.6	2.2	4.9
B3PW91-D3	1.1	1.0	0.8	1.2	-0.1	5.1
BMK	0.2	0.3	0.2	1.1	0.3	1.5
BMK-D3	0.5	0.4	0.3	0.4	-2.2	1.9
M05	0.7	0.7	0.6	1.5	1.9	11.4
M05-D3	0.8	0.7	0.6	1.4	1.3	11.2
M06	0.4	0.5	0.5	-0.8	-0.6	4.5
M06-D3	0.4	0.5	0.5	-0.7	-0.5	4.6
M05-2X	0.7	0.7	0.7	-0.8	-0.9	1.5
M05-2X-D3	0.7	0.7	0.7	-0.7	-0.8	1.5
M06-2X	0.2	0.2	0.3	-0.7	-0.9	1.6
M06-2X-D3	0.2	0.2	0.3	-0.7	-0.9	1.6
M06-HF	0.2	0.0	-	-1.4	-	-3.8
M06-HF-D3	0.2	0.0	-	-1.3	-	-3.8
M11	0.7	0.6	0.7	0.4	-0.6	-0.4
N12-SX	0.1	0.0	-0.1	0.4	0.2	1.6
MN12-SX	-0.4	-0.3	-0.3	-0.2	-1.7	1.4
MPW1K	-0.7	-0.7	-0.7	0.2	0.5	-0.1
BH&HLYP	0.0	0.0	0.0	0.7	1.8	2.9
CAM-B3LYP	0.4	0.4	0.3	0.6	1.4	3.8
CAM-B3LYP-D3	0.5	0.5	0.4	0.4	-0.2	3.8
LC-wPBE	-0.8	-0.8	-0.9	-0.3	-0.5	-0.5
LC-wPBE-D3	-0.6	-0.7	-0.9	-0.5	-1.9	-0.2
wB97XD	0.5	0.5	0.4	0.9	0.7	4.3
B2GP-PLYP-D2	0.0	0.2	0.0	-0.2	-1.5	2.3
B2GP-PLYP-D3	0.0	0.2	0.0	-0.2	-1.5	2.4
B2PLYP-D2	0.6	0.7	0.6	0.0	-1.2	3.7
B2PLYP-D3	0.6	0.7	0.6	0.3	-0.8	4.3

**Tabelle S5:** Vergleich d zwischen den berechneten Geometrien mit DFT-Methoden unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d,p) (DIDZ) und den Referenzstrukturen mit CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12. Einfluss der Dispersionskorrekturen von Prof. Grimme auf DFT-Geometrien.

	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{SiCl}_4)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-N}}(\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3)/\text{pm}$
<b>CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12</b>	<b>201.8</b>	<b>202.9</b>	<b>203.2</b>	<b>232.9</b>	<b>233.7</b>	<b>232.9</b>	<b>233.7</b>	<b>204.6</b>
B97D2	4.1	4.0	3.9	2.6	1.8	2.6	1.8	14.5
B97D3	3.9	3.8	3.7	2.4	2.1	2.4	2.1	13.8
BP86	3.6	3.8	3.7	3.1	3.5	3.1	3.5	11.0
BP86-D2	3.8	3.6	3.6	1.6	0.1	1.6	0.1	9.6
BP86-D3	4.0	3.8	3.7	2.6	1.0	2.6	1.0	11.0
BLYP	5.0	5.1	5.1	5.0	6.2	5.0	6.2	16.9
BLYP-D2	5.2	5.0	4.9	3.2	2.1	3.2	2.1	14.4
BLYP-D3	5.3	5.2	5.1	4.3	3.2	4.3	3.2	16.3
PBE	3.4	3.4	3.4	2.7	2.8	2.7	2.8	10.8
PBE-D2	3.4	3.4	3.3	1.6	0.4	1.6	0.4	9.9
PBE-D3	3.4	3.5	3.4	2.6	1.9	2.6	1.9	10.9
TPSS	2.9	3.0	3.0	2.4	2.4	2.4	2.4	7.5
TPSS-D2	3.2	3.1	2.9	1.1	-0.6	1.1	-0.6	6.6
TPSS-D3	3.2	3.1	3.0	2.2	1.0	2.2	1.0	7.7
M06-L	0.8	1.0	1.0	-0.4	-1.3	-0.4	-1.3	6.9
M06-L-D3	0.8	1.0	1.0	-0.4	-1.3	-0.4	-1.3	6.9
MN12-L	0.3	0.3	0.4	0.3	-1.9	0.3	-1.9	0.0
B3LYP	2.9	3.0	3.0	2.7	3.7	2.7	3.7	10.9
B3LYP-D2	3.2	3.0	2.9	1.5	0.4	1.5	0.4	9.3
B3LYP-D3	3.2	3.2	3.0	2.1	1.5	2.1	1.5	10.5
BPBE	3.4	3.6	3.5	3.3	3.7	3.3	3.7	11.5
BPBE-D3	3.8	3.7	3.5	2.7	0.4	2.7	0.4	11.3
PBE0	1.4	1.4	1.4	1.2	1.1	1.2	1.1	5.5

---

PBE0-D3	1.5	1.5	1.4	1.0	0.1	5.6
B3PW91	1.9	2.0	1.9	1.9	2.2	7.4
B3PW91-D3	2.2	2.1	1.9	1.5	-0.1	7.5
BMK	1.1	1.2	1.2	1.2	0.7	3.0
BMK-D3	1.3	1.3	1.2	0.6	-1.7	3.3
M05	1.5	1.5	1.5	1.4	1.8	12.6
M05-D3	1.6	1.6	1.4	1.3	1.3	12.5
M06	1.6	1.7	1.7	-0.8	-0.7	6.5
M06-D3	1.6	1.7	1.7	-0.7	-0.6	6.6
M05-2X	1.8	1.8	1.9	-0.4	-0.8	3.9
M05-2X-D3	1.8	1.8	1.8	-0.4	-0.7	3.9
M06-2X	1.2	1.2	1.2	-0.5	-0.9	3.7
M06-2X-D3	1.2	1.2	1.2	-0.5	-0.9	3.8
M06-HF	1.3	1.2	1.2	-0.6	-0.6	-0.9
M06-HF-D3	1.3	1.2	1.2	-0.6	-0.6	-0.9
M11	1.5	1.5	1.5	0.5	-0.5	2.5
N12-SX	1.1	1.0	1.0	0.6	0.3	4.0
MN12-SX	0.5	0.6	0.6	-0.4	-1.8	4.4
MPW1K	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4	2.7
BH&HLYP	1.0	1.1	1.0	0.9	1.7	5.4
CAM-B3LYP	1.5	1.5	1.5	0.9	1.4	6.0
CAM-B3LYP-D3	1.7	1.6	1.5	0.7	-0.1	6.0
LC-wPBE	0.2	0.1	0.0	-0.3	-0.7	2.0
LC-wPBE-D3	0.3	0.1	0.0	-0.4	-2.0	2.2
wB97XD	1.6	1.4	1.4	0.9	0.7	6.4

**Tabelle S6:** Vergleich zwischen den berechneten Geometrien mit DFT-Methoden unter Verwendung des Basissatzes MG3SXP (6-311+G(4d2f)) und den Referenzstrukturen mit CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12. Einfluss der Dispersionskorrekturen von Prof. Grimme auf DFT-Geometrien.

	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{SiCl}_4)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Cl}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{Si}_2\text{Cl}_6)/\text{pm}$	$R_{\text{Si-Si}}(\text{neo-Si}_5\text{Cl}_{12})/\text{pm}$	$R_{\text{Si-N}}(\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3)/\text{pm}$
<b>CCSD(T)-F12b/cc-pVDZ-F12b</b>	<b>201.8</b>	<b>202.9</b>	<b>203.2</b>	<b>232.9</b>	<b>233.7</b>	<b>204.6</b>		
B97D2	2.8	2.7	2.6	2.2	1.7	12.8		
B97D3	2.5	2.5	2.4	1.9	1.9	11.9		
BP86	2.3	2.4	2.4	2.6	3.3	8.7		
BP86-D2	2.5	2.3	2.3	1.3	-0.2	7.6		
BP86-D3	2.6	2.5	2.4	2.2	0.7	8.7		
BLYP	3.5	3.7	3.7	4.3	5.8	15.7		
BLYP-D2	3.6	3.6	3.5	2.6	1.6	12.8		
BLYP-D3	3.8	3.8	3.7	3.8	2.8	15.3		
PBE	2.0	2.1	2.1	2.3	2.6	8.5		
PBE-D2	2.2	2.1	2.0	1.3	0.1	7.6		
PBE-D3	2.2	2.2	2.1	2.2	1.7	8.2		
TPSS	1.6	1.8	1.7	2.0	2.3	4.6		
TPSS-D2	1.9	1.8	1.7	0.7	-0.7	3.9		
TPSS-D3	1.8	1.9	1.8	1.7	0.8	5.0		
M06-L	-0.2	-0.1	-0.1	-0.4	-1.2	5.3		
M06-L-D3	-0.2	-0.1	-0.1	-0.3	-1.2	5.3		
MN12-L	-0.7	-0.6	-0.5	1.1	-1.7	-2.7		
B3LYP	1.6	1.7	1.7	2.2	3.5	8.8		
B3LYP-D2	1.8	1.7	1.6	1.0	0.1	7.4		
B3LYP-D3	1.9	1.9	1.7	1.8	1.2	8.3		
BPBE	2.2	2.3	2.2	2.9	3.6	9.0		
BPBE-D3	2.5	2.4	2.2	2.2	0.2	8.7		
PBE0	0.3	0.3	0.3	0.9	1.1	2.8		



---

PBE0-D3	0.4	0.4	0.3	0.8	0.0	3.0
B3PW91	0.7	0.8	0.7	1.5	2.1	4.8
B3PW91-D3	1.0	0.9	0.8	1.1	-0.2	5.1
BMK	0.2	0.3	0.2	1.2	1.2	1.7
BMK-D3	0.5	0.4	0.2	0.6	-1.2	2.1
M05	0.6	0.6	0.5	1.4	1.8	11.7
M05-D3	0.6	0.7	0.6	1.3	1.3	11.4
M06	0.3	0.4	0.4	-0.9	-0.8	4.9
M06-D3	0.3	0.4	0.4	-0.8	-0.7	5.0
M05-2X	0.6	0.6	0.6	-1.0	-1.2	1.4
M05-2X-D3	0.6	0.6	0.6	-1.0	-1.1	1.5
M06-2X	0.1	0.1	0.2	-0.9	-1.1	1.6
M06-2X-D3	0.1	0.1	0.2	-0.8	-1.0	1.6
M06-HF	-0.1	-0.3	-	-2.0	-	-4.5
M06-HF-D3	-0.1	-0.3	-	-1.9	-	-4.5
M11	0.4	0.4	0.5	0.0	-1.0	-0.4
N12-SX	0.0	-0.1	-0.2	0.3	0.1	1.7
MN12-SX	-0.6	-0.5	-0.4	-0.4	-1.8	1.8
MPW1K	-0.7	-0.7	-0.8	0.1	0.4	-0.2
BH&HLYP	-0.1	0.0	0.0	0.6	1.6	2.9
CAM-B3LYP	0.3	0.3	0.3	0.5	1.2	3.7
CAM-B3LYP-D3	0.5	0.4	0.3	0.3	-0.4	3.9
LC-wPBE	-0.8	-0.8	-0.9	-0.4	-0.6	-0.6
LC-wPBE-D3	-0.6	-0.8	-0.9	-0.6	-2.0	-0.3
wB97XD	0.5	0.4	0.3	0.8	0.5	4.2

**Tabelle S7:** Vergleich der Berechnung für Atomisierungsenergien und Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung des Basissatzes def2-QZVP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol). Gezeigt ist auch der Einfluss der Berücksichtigung von skalar relativistischen Effekten (DKH) und experimentellen Spin-Bahn-Kopplungseffekten der Atome (SO).

	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2 \text{Si}\cdot + 6 \text{Cl}\cdot$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0 + \text{SO} + \text{DKH}$
<b>CCSD(T)-F12b/TQ</b>	635.2		-234.3
B97-D2	-40.8	33.2	36.7
B97-D3	-37.7	30.1	33.6
BP86	-16.4	8.7	12.2
BP86-D2	-7.6	0.0	3.5
<b>BP86-D3</b>	<b>-5.5</b>	<b>-2.1</b>	<b>1.4</b>
BLYP	-52.6	44.8	48.3
BLYP-D2	-42.6	34.9	38.4
BLYP-D3	-41.1	33.3	36.8
PBE	-5.4	-2.2	1.3
PBE-D2	0.9	-8.4	-4.9
<b>PBE-D3</b>	<b>-0.5</b>	<b>-7.1</b>	<b>-3.6</b>
TPSS	-18.7	11.1	14.6
TPSS-D2	-10.3	2.8	6.3
TPSS-D3	-11.3	3.7	7.2
M06-L	15.4	-22.7	-19.2
<b>M06-L-D3</b>	<b>15.5</b>	<b>-22.8</b>	<b>-19.3</b>
<b>MN12-L</b>	<b>19.7</b>	<b>-26.9</b>	<b>-23.4</b>
B3LYP	-43.7	36.2	39.7
B3LYP-D2	-34.9	27.5	31.0
B3LYP-D3	-33.8	26.4	29.9
BPBE	-23.8	16.1	19.6
BPBE-D3	-10.3	2.6	6.1
PBE0	-11.4	4.1	7.6
<b>PBE0-D3</b>	<b>-5.9</b>	<b>-1.4</b>	<b>2.1</b>
B3PW91	-24.4	17.0	20.5
B3PW91-D3	-13.5	6.2	9.7
BMK	0.9	-8.2	-4.7
BMK-D3	12.5	-19.7	-16.2
M05	0.2	-7.5	-4.0
M05-D3	0.5	-11.0	-7.5
M06	0.8	-8.1	-4.6
M06-D3	1.2	-8.6	-5.1
<b>M05-2X</b>	<b>-4.6</b>	<b>-2.7</b>	<b>0.8</b>
<b>M05-2X-D3</b>	<b>-4.3</b>	<b>-3.0</b>	<b>0.5</b>
<b>M06-2X</b>	<b>-4.0</b>	<b>-3.3</b>	<b>0.2</b>
<b>M06-2X-D3</b>	<b>-3.9</b>	<b>-3.3</b>	<b>0.2</b>
M06HF	-10.3	3.2	6.7
M06HF-D3	-10.1	3.0	6.5

M11	-13.3	6.1	9.6
N12SX	16.2	-23.4	-19.9
<b>MN12SX</b>	<b>-3.1</b>	<b>-4.1</b>	<b>-0.6</b>
<b>MPW1K</b>	<b>-20.6</b>	<b>13.5</b>	<b>17.0</b>
BH&HLYP	-52.4	45.2	48.7
CAM-B3LYP	-34.6	27.3	30.8
CAM-B3LYP-D3	-27.8	20.6	24.1
LC-wPBE	-19.5	12.5	16.0
LC-wPBE-D3	-12.4	5.3	8.8
wB97XD	-9.5	2.2	5.7
B2GP-PLYP-D2	-10.2	2.7	6.2
<b>B2GP-PLYP-D3</b>	<b>-9.5</b>	<b>1.9</b>	<b>5.4</b>
B2PLYP-D2	-16.3	8.8	12.3
B2PLYP-D3	-15.4	7.8	11.3

**Tabelle S8:** Vergleich der Berechnung für Atomisierungsenergien und Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung des Basissatzes MG3SXP (6-311+G(4d2f)) und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol). Gezeigt ist auch der Einfluss der Berücksichtigung von skalar relativistischen Effekten (DKH) und experimentellen Spin-Bahn-Kopplungseffekten der Atome (SO).

	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 2 \text{Si}\cdot + 6 \text{Cl}\cdot$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0 + \text{SO} + \text{DKH}\cdot$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	635.2		-234.3
B97-D2	-37.0	29.4	32.9
B97-D3	-33.9	26.2	29.7
BP86	-12.5	4.8	8.3
BP86-D2	-3.7	-3.9	-0.4
<b>BP86-D3</b>	<b>-1.7</b>	<b>-6.0</b>	<b>-2.5</b>
BLYP	-48.4	40.6	44.1
BLYP-D2	-38.4	30.7	34.2
BLYP-D3	-36.9	29.1	32.6
PBE	-1.9	-5.8	-2.3
PBE-D2	4.4	-12.0	-8.5
<b>PBE-D3</b>	<b>3.0</b>	<b>-10.6</b>	<b>-7.1</b>
TPSS	-15.6	8.0	11.5
TPSS-D2	-7.2	-0.3	3.2
<b>TPSS-D3</b>	<b>-8.2</b>	<b>0.6</b>	<b>4.1</b>
M06-L	21.4	-28.7	-25.2
M06-L-D3	21.4	-28.8	-25.3
MN12-L	38.9	-46.1	-42.6
B3LYP	-40.5	32.9	36.4
B3LYP-D2	-31.7	24.2	27.7
B3LYP-D3	-30.6	23.2	26.7
BPBE	-20.1	12.4	15.9
BPBE-D3	-6.6	-1.0	2.5
PBE0	-8.8	1.5	5.0

<b>PBE0-D3</b>	<b>-3.2</b>	<b>-4.1</b>	<b>-0.6</b>
B3PW91	-13.7	6.3	9.8
B3PW91-D3	-10.4	3.1	6.6
BMK	9.0	-16.2	-12.7
BMK-D3	20.5	-27.7	-24.2
M05	4.8	-12.2	-8.7
M05-D3	5.1	-15.6	-12.1
M06	8.2	-15.6	-12.1
M06-D3	8.7	-16.1	-12.6
<b>M05-2X</b>	<b>-1.2</b>	<b>-6.1</b>	<b>-2.6</b>
<b>M05-2X-D3</b>	<b>-1.0</b>	<b>-6.3</b>	<b>-2.8</b>
<b>M06-2X</b>	<b>-1.0</b>	<b>-6.2</b>	<b>-2.7</b>
<b>M06-2X-D3</b>	<b>-1.0</b>	<b>-6.3</b>	<b>-2.8</b>
M06HF	-11.9	4.8	8.3
M06HF-D3	-11.7	4.6	8.1
<b>M11</b>	<b>-4.5</b>	<b>-2.6</b>	<b>0.9</b>
N12SX	32.3	-39.6	-36.1
MN12SX	16.6	-23.9	-20.4
MPW1K	-20.2	13.1	16.6
BH&HLYP	-50.4	43.2	46.7
CAM-B3LYP	-31.1	23.8	27.3
CAM-B3LYP-D3	-24.3	17.0	20.5
LC-wPBE	-15.9	8.8	12.3
LC-wPBE-D3	-8.7	1.7	5.2
<b>wB97XD</b>	<b>-6.1</b>	<b>-1.2</b>	<b>2.3</b>

**Tabelle S9:** Vergleich der Berechnung für Atomisierungsenergien und Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung des Basissatzes def2-SVP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol). Gezeigt ist auch der Einfluss der Berücksichtigung von skalar relativistischen Effekten (DKH) und und experimentellen Spin-Bahn-Kopplungseffekten der Atome (SO).

	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2 \text{Si}\cdot + 6 \text{Cl}\cdot$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0 + \text{SO} + \text{DKH}$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	635.2		-234.3
B97-D2	-44.7	37.2	40.7
B97-D3	-41.6	34.1	37.6
BP86	-23.3	15.7	19.2
BP86-D2	-14.5	7.0	10.5
BP86-D3	-12.4	4.9	8.4
BLYP	-53.8	46.1	49.6
BLYP-D2	-43.8	36.2	39.7
BLYP-D3	-42.2	34.5	38.0
PBE	-10.2	2.7	6.2

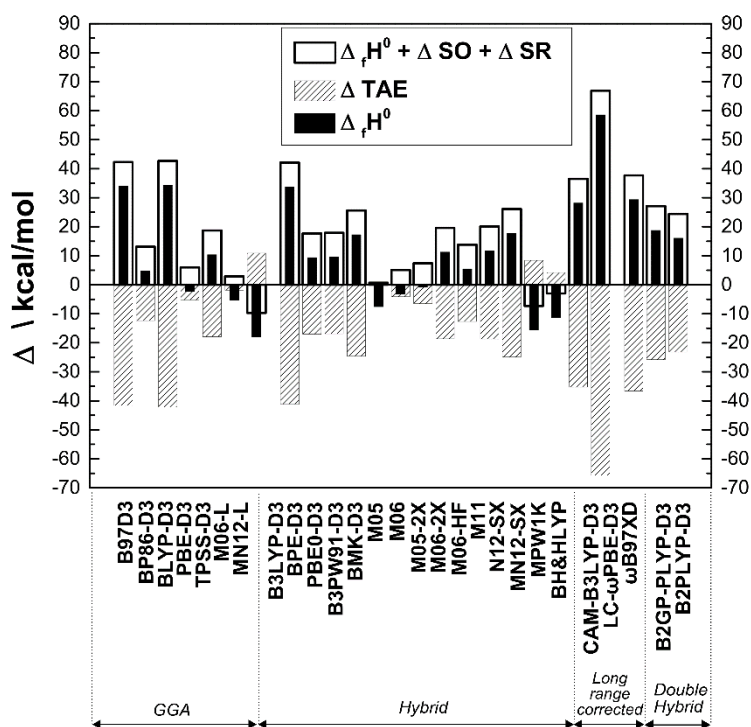
---

PBE-D2	-3.9	-3.5	0.0
<b>PBE-D3</b>	<b>-5.3</b>	<b>-2.2</b>	<b>1.3</b>
TPSS	-25.4	17.9	21.4
TPSS-D2	-17.0	9.6	13.1
TPSS-D3	-17.9	10.5	14.0
<b>M06-L</b>	<b>-1.9</b>	<b>-5.3</b>	<b>-1.8</b>
<b>M06-L-D3</b>	<b>-1.8</b>	<b>-5.4</b>	<b>-1.9</b>
MN12-L	10.9	-17.9	-14.4
B3LYP	-51.1	43.7	47.2
B3LYP-D2	-42.3	35.0	38.5
B3LYP-D3	-41.2	33.9	37.4
BPBE	-30.6	23.1	26.6
BPBE-D3	-17.0	9.5	13.0
PBE0	-22.5	15.3	18.8
<b>PBE0-D3</b>	<b>-16.9</b>	<b>9.7</b>	<b>13.2</b>
B3PW91	-35.5	28.2	31.7
B3PW91-D3	-24.6	17.4	20.9
BMK	-11.2	4.0	7.5
BMK-D3	0.4	-7.5	-4.0
M05	-4.1	-3.1	0.4
M05-D3	-3.8	-6.6	-3.1
M06	-6.5	-0.8	2.7
M06-D3	-6.0	-1.3	2.2
M05-2X	-18.6	11.4	14.9
M05-2X-D3	-18.3	11.2	14.7
M06-2X	-12.7	5.6	9.1
M06-2X-D3	-12.6	5.5	9.0
M06HF	-18.7	11.9	15.4
M06HF-D3	-18.5	11.7	15.2
M11	-24.9	17.9	21.4
N12SX	8.4	-15.5	-12.0
MN12SX	4.2	-11.2	-7.7
MPW1K	-35.3	28.3	31.8
BH&HLYP	-65.7	58.7	62.2
CAM-B3LYP	-43.4	36.3	39.8
CAM-B3LYP-D3	-36.6	29.5	33.0
LC-wPBE	-33.0	26.1	29.6
LC-wPBE-D3	-25.8	18.9	22.4
wB97XD	-23.2	16.2	19.7

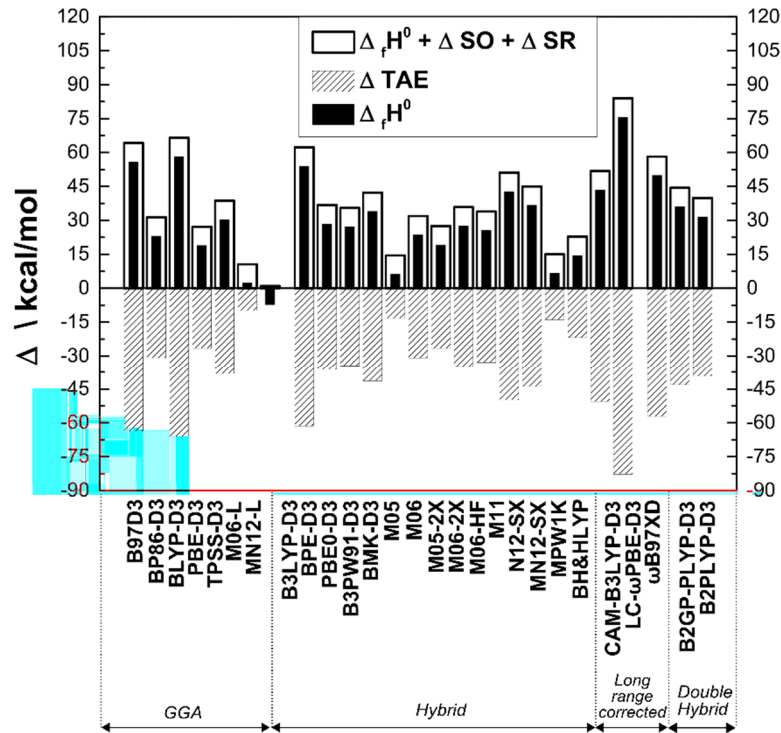
**Tabelle S10:** Vergleich der Berechnung für Atomisierungsenergien und Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d,p) (DIDZ) und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol). Gezeigt ist auch der Einfluss der Berücksichtigung von skalar relativistischen Effekten (DKH) und und experimentellen Spin-Bahn-Kopplungseffekten der Atome (SO).

	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2 \text{Si}\cdot + 6 \text{Cl}\cdot$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0 + \text{SO} + \text{DKH}\cdot$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	635.2		-234.3
B97-D2	-66.7	59.1	67.4
B97-D3	-63.6	56.0	64.3
BP86	-41.7	34.1	42.4
BP86-D2	-32.9	25.4	33.7
BP86-D3	-30.8	23.2	31.5
BLYP	-77.6	69.8	78.1
BLYP-D2	-67.7	60.0	68.3
BLYP-D3	-66.1	58.3	66.6
PBE	-31.5	23.9	32.2
PBE-D2	-25.2	17.7	26.0
PBE-D3	-26.6	19.0	27.3
TPSS	-45.5	37.9	46.2
TPSS-D2	-37.1	29.6	37.9
TPSS-D3	-38.1	30.5	38.8
<b>M06-L</b>	<b>-9.9</b>	<b>2.4</b>	<b>10.7</b>
M06-L-D3	-9.9	2.6	10.9
<b>MN12-L</b>	<b>0.1</b>	<b>-7.2</b>	<b>1.1</b>
B3LYP-D2	-71.3	63.9	72.2
B3LYP-D3	-62.5	55.2	63.5
B3LYP-D3	-61.5	54.1	62.4
BPBE	-49.7	42.1	50.4
BPBE-D3	-36.2	28.6	36.9
PBE0	-40.0	32.8	41.1
PBE0-D3	-34.5	27.3	35.6
B3PW91	-52.3	44.9	53.2
B3PW91-D3	-41.4	34.1	42.4
BMK	-25.0	17.8	26.1
<b>BMK-D3</b>	<b>-13.4</b>	<b>6.3</b>	<b>14.6</b>
M05	-30.9	23.7	32.0
M05-D3	-30.6	20.2	28.5
M06	-26.6	19.3	27.6
M06-D3	-26.2	18.9	27.2
M05-2X	-35.0	27.7	36.0
M05-2X-D3	-34.7	27.5	35.8
M06-2X	-32.9	25.7	34.0
M06-2X-D3	-32.8	25.6	33.9
M06HF	-49.8	42.9	51.2

M06HF-D3	-49.6	42.6	50.9
M11	-43.9	36.8	45.1
<b>N12SX</b>	<b>-13.9</b>	<b>6.8</b>	<b>15.1</b>
MN12SX	-21.8	14.6	22.9
MPW1K	-50.6	43.6	51.9
BH&HLYP	-82.8	75.8	84.1
CAM-B3LYP	-64.0	56.8	65.1
CAM-B3LYP-D3	-57.2	50.0	58.3
LC-wPBE	-50.3	43.4	51.7
LC-wPBE-D3	-43.1	36.2	44.5
wB97XD	-39.3	31.7	40.0



**Abbildung 46** Vergleich von Atomisierungsenergien (TAE), Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-SVP und CCSD(T)-F12b als Referenz. DFT-Daten wurden mit und ohne Spin-Orbit Korrekturen (SO), Skalar-relativistische Korrekturen (DKH) betrachtet.



**Abbildung 47** Vergleich von Atomisierungsenergien(TAE), Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ) von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz DIDZ (6-31+G(d,p)) und CCSD(T)-F12b als Referenz. DFT-Daten wurden mit und ohne Spin-Orbit Korrekturen (SO), Skalar-relativistische Korrekturen (DKH) betrachtet.

**Tabelle S11** Abweichungen der berechneten Standardbildungsenthalpien für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit den DFT-Methoden unter Verwendung der Basissätze def2-SVP und DIDZ zu der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ in kcal/mol. Spin-Orbit Korrektur der Atome ( $\Delta\text{SO}$ ), Skalar relativistische Beiträge ( $\Delta\text{SR}$ ).

$\Delta_f H^0_{\text{Calc}}$ Referenz	CCSD(T)-F12b/TQ+ $\Delta\text{SO}$ + $\Delta\text{CV}$ + $\Delta\text{SR}$ -234.3 kcal/mol					
	def2-SVP			DIDZ		
DFT-Methoden	$\Delta_f H^0_{\text{Calc}}$	$\Delta_f H^0_{\text{Calc}}$ + $\Delta\text{SO}$	$\Delta_f H^0_{\text{Calc}}$ + $\Delta\text{SO}$ + $\Delta\text{SR}$	$\Delta_f H^0_{\text{Calc}}$	$\Delta_f H^0_{\text{Calc}}$ + $\Delta\text{SO}$	$\Delta_f H^0_{\text{Calc}}$ + $\Delta\text{SO}$ + $\Delta\text{SR}$
B97D3	34.0	39.9	42.3	55.9	61.8	64.2
BP86-D3	4.8	10.7	13.1	23.1	29.0	31.4
BLYP-D3	34.4	40.3	42.7	58.2	64.1	66.5
PBE-D3	-2.3	3.6	6.0	18.9	24.8	27.2
TPSS-D3	10.4	16.3	18.7	30.4	36.3	38.7
M06-L	-5.4	0.5	2.9	2.3	8.4	10.6
MN12-L	-18.0	-12.1	-9.7	-7.3	-1.4	1.0
B3LYP-D3	33.8	39.7	42.1	54.0	59.9	62.3
BPBE-D3	9.4	15.3	17.7	28.5	34.4	36.8
PBE0-D3	9.6	15.5	17.9	27.2	33.1	35.5
B3PW91-D3	17.3	23.2	25.6	34.0	39.9	42.3
BMK-D3	-7.6	-1.7	0.7	6.2	12.1	14.5



---

M05	-3.2	2.7	5.1	23.6	29.5	31.9
M06	-0.9	5.0	7.4	19.2	25.1	27.5
M05-2X	11.3	17.2	19.6	27.6	33.5	35.9
M06-2X	5.5	11.4	13.8	25.6	31.5	33.9
M06-HF	11.8	17.7	20.1	42.8	48.7	51.1
M11	17.8	23.7	26.1	36.7	42.6	45.0
N12-SX	-15.6	-9.7	-7.3	6.7	12.6	15.0
MN12-SX	-11.3	-5.4	-3.0	14.5	20.4	22.8
MPW1K	28.2	34.1	36.5	43.5	49.4	51.8
BH&HLYP	58.6	64.5	66.9	75.7	81.6	84.0
CAM-B3LYP-D3	29.4	35.3	37.7	49.9	55.8	58.2
LC- $\omega$ PBE-D3	18.8	24.7	27.1	36.1	42.0	44.4
$\omega$ B97XD	16.1	22.0	24.4	31.6	37.5	39.9

---

Im nächsten Schritt sind die ökonomischen Basissätze def2-SVP und DIDZ (6-31+G(d,p)) getestet worden. Das übergeordnete Ziel ist hierbei mit einem kleinen Basissatz möglichst genaue Standardbildungsenthalpien größerer Chlorsilane zu berechnen.

In der Betrachtung mit dem Basissatz def2-SVP liefern M06-L und BMK-D3 akzeptable Abweichungen mit 2.9 und 0.7 kcal/mol. Mit dem DIDZ Basissatz zeigt nur MN12-L eine akzeptable Abweichung mit 1.0 kcal/mol.

**Tabelle S12** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ) von  $\text{SiCl}_4$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung der Basissätze def2-SVP, def2-TZVP, def2-QZVP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).

$\Delta E_i^{298} \text{ SiCl}_4$	def2-SVP	def2-TZVP	def2-QZVP
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>		272.6	
<b>B97D3</b>	-23.5	-23.7	<b>-23.2</b>
BP86-D3	-21.5	-20.8	-19.3
BLYP-D3	-30.6	-27.4	-26.8
PBE-D3	-24.3	-21.9	-21.6
TPSS-D3	-18.9	-20.5	-20.5
M06L	-10.9	-16.4	-16.7
MN12L	-6.3	-12	-12.2
B3LYP-D3	-15.4	-14.4	<b>-14.3</b>
BPBE-D3	-23.1	-23.4	-21.8
PBE0-D3	-12.1	-14	-14.2
B3PW91-D3	-12	-13.8	-14.1
BMK-D3	-7.9	-8.8	-9.5
M05	-11.6	-13.5	-12.6
M06	-11.8	-13.1	-13
M05-2X	-8.5	-8.3	-8.9
M06-2X	-6.3	-8	-8.7
<b>M06-HF</b>	<b>-3.8</b>	<b>-5.2</b>	<b>-4.5</b>
M11	-2.8	-7.2	-7.4
N12SX	-14	-14.7	-14.9
MN12SX	-6.2	-11	-11
MPW1K	-5	-8.7	<b>-9.1</b>
BH&HLYP	-9.3	-10.3	-10.5
CAM-B3LYP-D3	-10.5	-9.8	-9.8
<b>LC-wPBE-D3</b>	<b>-1.9</b>	<b>-5.3</b>	<b>-5.7</b>
wB97XD	-7.7	-10.1	-10.3
B2GP-PLYP-D3	-	-10.4	-9.4
B2PLYP-D3	-	-12.4	-11.8

**Tabelle S13** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ) von  $\text{SiCl}_4$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung der Basissätze DIDZ, MG3SXP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).

$\Delta E_i^{298} \text{ SiCl}_4$	DIDZ	MG3SXP
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>		272.6
B97D3	-20.5	-23.5
BP86-D3	-17.7	-21.5
BLYP-D3	-24.3	-30.6
PBE-D3	-19.8	-24.3

TPSS-D3	-17.9	-18.9
M06L	-11.4	-10.9
MN12-L	-6.1	-6.3
B3LYP-D3	-9.7	-15.4
BPBE-D3	-20.1	-23.1
PBE0-D3	-8.3	-12.1
B3PW91-D3	-8.6	-12
<b>BMK-D3</b>	<b>-2.7</b>	<b>-7.9</b>
M05	-7.7	-11.6
M06	-8.2	-11.8
<b>M05-2X</b>	<b>-2.8</b>	-8.5
<b>M06-2X</b>	<b>-2.3</b>	-6.3
M06-HF	0.8	-3.8
<b>M11</b>	<b>-1.7</b>	-2.8
N12SX	-9.2	-14
MN12SX	-6.1	-6.2
<b>MPW1K</b>	<b>-2.3</b>	-5
BH&HLYP	-4.4	-9.3
CAM-B3LYP-D3	-4.2	-10.5
<b>LC-wPBE-D3</b>	<b>1.8</b>	<b>-1.9</b>
wB97XD	-4.2	-7.7

**Tabelle S14** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ), Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz def2-QZVP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).

	$\Delta E_i^{298} \text{SiCl}_4$	$\Delta_f H^{298} \text{SiCl}_4$	$\Delta_f H^{298} \text{SiCl}_4^+$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	272.6	159.9	112.7
B97D3	-23.2	20.2	-3
BP86-D3	-19.3	1.2	-18.1
BLYP-D3	-26.8	22.4	-4.4
PBE-D3	-21.6	-2.8	-24.4
TPSS-D3	-20.5	4.2	-16.3
M06L	-16.7	-14.2	-30.9
MN12L	-12.2	-18.5	-30.7
B3LYP-D3	-14.3	17.8	3.4
BPBE-D3	-21.8	4.5	-17.3
PBE0-D3	-14.2	0.5	13.6
B3PW91-D3	-14.1	6.0	-8.1
BMK-D3	-9.5	-11.3	-20.8
M05	-12.6	-5.3	-17.9
M06	-13	-4.8	-17.8
M05-2X	-8.9	-1.1	-10.1
M06-2X	-8.7	-2.3	-11

M06-HF	-4.5	2.5	-2
M11	-7.4	3.3	-4.1
N12SX	-14.9	-14.0	-28.9
MN12SX	-11	-5.0	-16
MPW1K	-9.1	7.9	-1.1
BH&HLYP	-10.5	26.8	16.3
CAM-B3LYP-D3	-9.8	13.3	3.5
LC-wPBE-D3	-5.7	4.8	-0.9
wB97XD	-10.3	1.9	-8.4
B2GP-PLYP-D3	-9.4	20.2	-8.5
B2PLYP-D3	-11.8	1.2	-7.1

**Tabelle S15** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ), Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz MG3SXP (6-311+G(4d2f)) und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).

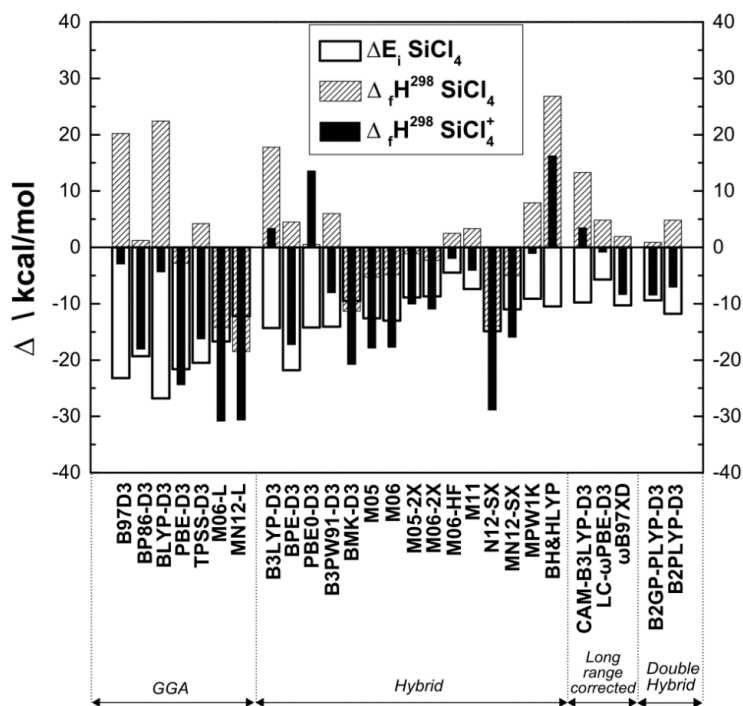
	$\Delta E_i^{298} \text{SiCl}_4$	$\Delta_f H^{298} \text{SiCl}_4$	$\Delta_f H^{298} \text{SiCl}_4^+$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	272.6	159.9	112.7
B97D3	-16.8	18.3	1.5
BP86-D3	-20.6	-0.6	-21.3
BLYP-D3	-26.7	20.4	-6.4
PBE-D3	-21.5	-4.5	-26
TPSS-D3	-20.3	2.7	-17.7
M06L	-17.4	-17.2	-34.7
MN12L	-12.9	-28.7	-41.6
B3LYP-D3	-14.2	16.3	2
BPBE-D3	-21.8	2.7	-19.1
PBE0-D3	-14.1	-0.7	-14.8
B3PW91-D3	-14	4.5	-9.5
BMK-D3	-9.7	-15.4	-25
M05	-12.9	-7.6	-20.5
M06	-13.7	-8.7	-22.4
M05-2X	-8.9	-2.6	-11.5
M06-2X	-8.4	-3.7	-12.1
M06-HF	-5	3.8	-1.3
M11	-7.3	-1	-8.3
N12SX	-15.1	-22.2	-37.3
MN12SX	-11.2	-15.4	-26.7
MPW1K	-9	7.8	-1.2
BH&HLYP	-10.4	25.9	15.6
CAM-B3LYP-D3	-9.7	11.7	2
LC-wPBE-D3	-5.6	3.1	-2.5
wB97XD	-10.3	0.2	-10.1

**Tabelle S16** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ), Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz def2-SVP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).

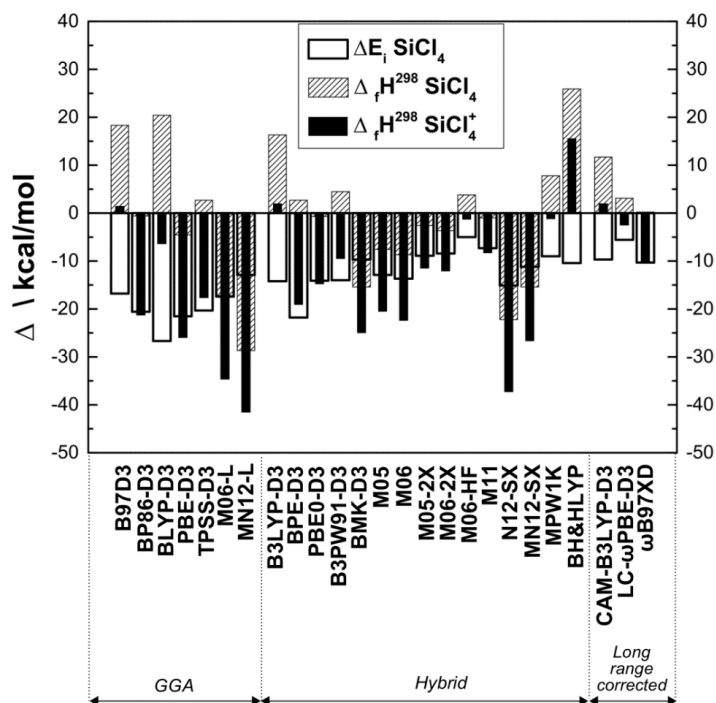
	$\Delta E_i \text{ SiCl}_4$	$\Delta_f H^{298} \text{ SiCl}_4$	$\Delta_f H^{298} \text{ SiCl}_4^+$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	272.6	159.9	112.7
B97D3	-23.5	23.3	-0.2
BP86-D3	-21.5	6.0	-15.5
BLYP-D3	-30.6	23.7	-6.9
PBE-D3	-24.3	0.6	-23.6
TPSS-D3	-18.9	8.5	-10.3
M06L	-10.9	-2.7	-13.6
MN12L	-6.3	-12.7	-19
B3LYP-D3	-15.4	22.9	7.4
BPBE-D3	-23.1	9.2	-13.9
PBE0-D3	-12.1	7.7	-4.5
B3PW91-D3	-12.0	13.3	1.3
BMK-D3	-7.9	-3.8	-11.7
M05	-11.6	-2.3	-14
M06	-11.8	0.1	-11.7
M05-2X	-8.5	7.9	-0.6
M06-2X	-6.3	3.3	-3.0
M06-HF	-3.8	7.2	3.5
M11	-2.8	10.2	7.4
N12SX	-14	-8.9	-22.9
MN12SX	-6.2	-8.5	-14.7
MPW1K	-5.0	17.3	12.4
BH&HLYP	-9.3	35.5	26.2
CAM-B3LYP-D3	-10.5	19.1	8.6
LC-wPBE-D3	-1.9	13.2	11.2
wB97XD	-7.7	10.8	3.1

**Tabelle S17** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ). Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz 6-31+G(d,p) (DIDZ) und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).

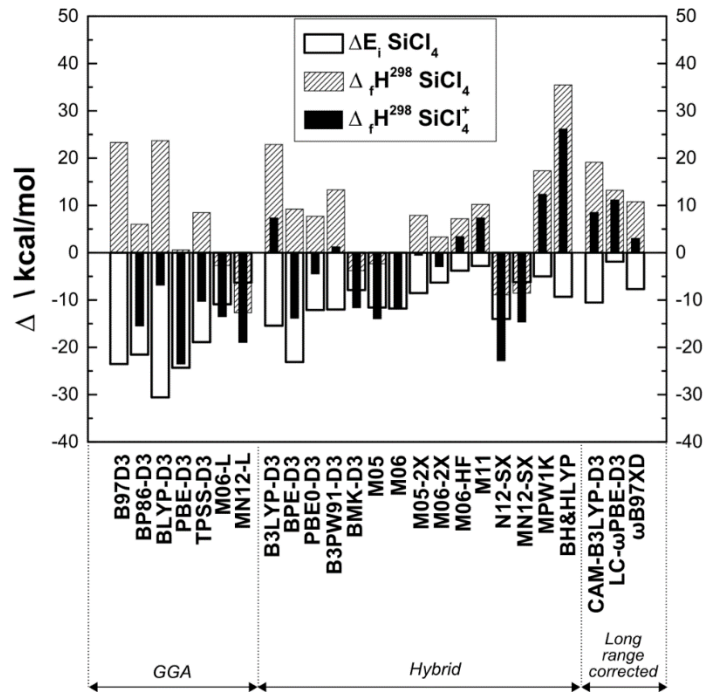
	$E_i^{298} \text{SiCl}_4$	$fH^{298} \text{SiCl}_4$	$fH^{298} \text{SiCl}_4^+$
CCSD(T)-F12/TQ	272.6	159.9	112.7
	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
B97D3	-20.5	37.8	17.4
BP86-D3	-17.7	18.6	0.8
BLYP-D3	-24.3	39.4	15.1
PBE-D3	-19.8	15.1	-4.7
TPSS-D3	-17.9	22.4	4.5
M06L	-11.4	3.8	-7.6
MN12L	-6.1	-3.5	-9.6
B3LYP-D3	-9.7	36.5	26.8
BPBE-D3	-20.1	22.2	2.1
PBE0-D3	-8.3	20	11.7
B3PW91-D3	-8.6	25	16.4
<b>BMK-D3</b>	<b>-2.7</b>	<b>6.5</b>	<b>3.8</b>
M05	-7.7	15.8	8.1
M06	-8.2	14.6	6.3
M05-2X	-2.8	19.6	16.9
M06-2X	-2.3	17.7	15.4
M06-HF	0.8	28	28.8
M11	-1.7	23.8	22
N12SX	-9.2	6.4	-2.8
MN12SX	-6.1	9.1	3.8
MPW1K	-2.3	28.3	26
BH&HLYP	-4.4	47.4	43
CAM-B3LYP-D3	-4.2	33.2	29
LC-wPBE-D3	1.8	25.8	27.6
wB97XD	-4.2	22.2	18



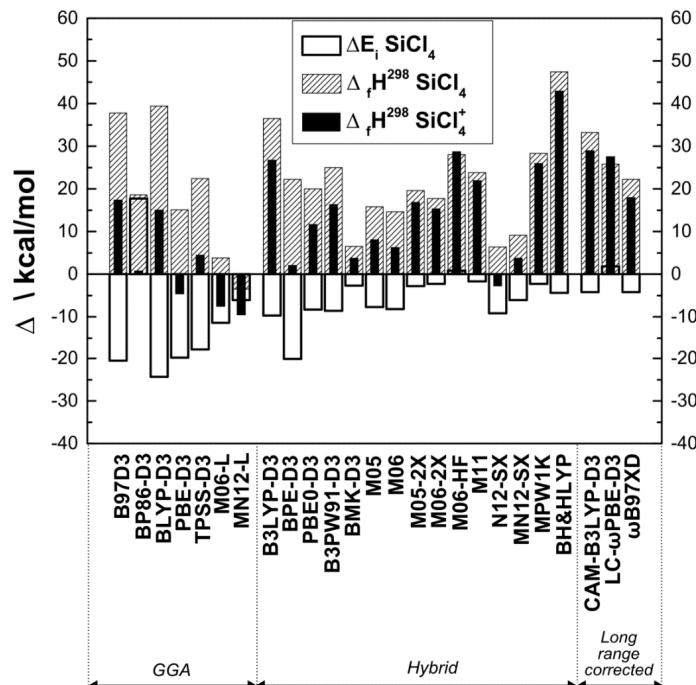
**Abbildung 48** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ), Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz def2-QZVP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).



**Abbildung 49** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ), Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz MG3SXP (6-311+G(4d2f)) und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).



**Abbildung 50** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ), Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz def-2-SVP und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).



**Abbildung 51** Vergleich der Berechnung der Ionisierungsenergie ( $\Delta E_i^{298}$ ), Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^{298}$  von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4^+$  zwischen DFT Methoden unter Verwendung dem Basissatz 6-31+G(d,p) (DIDZ) und der Referenzmethode CCSD(T)-F12b/TQ (kcal/mol).



**Tabelle S18** Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-QZVP und Referenzrechnungen mit CBS-QB3. (kcal/mol)

	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{Cl}^-$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 2 \text{SiCl}_3^{\cdot}$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6^{\cdot}$	$\text{SiCl}_3^+ + \text{SiCl}_3^{\cdot}$	$\text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4$	$\text{Cl}^- + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_3^{\cdot}$	$\text{SiCl}_2 + \text{NMe}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$	neo $\rightarrow$ n-Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub>	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NMe}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3 + \text{SiCl}_4$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	112.5	209.4	79.8	194.1	36.3	-51.6	-31.5	-	5.4	
<b>CBS-QB3 (Referenz)</b>	113.0	208.1	81.6	194.8	37.1	-50.4	-31.4	14.9	5.7	
	$\Delta$									
B97D3	-12.9	-7.1	-14.0	-10.2	-5.0	1.9	6.3	-6.9	1.3	
BP86-D3	-7.8	-4.3	-9.5	-7.0	-1.8	-0.9	3.0	-5.1	1.2	
BLYP-D3	-13.3	-9.1	-13.6	-13.7	-7.3	2.7	7.4	-7.4	0.1	
PBE-D3	-7.0	-2.6	-10.9	-7.2	-2.3	-2.3	4.7	-5.5	2.4	
TPSS-D3	-8.8	-2.0	-11.4	-5.3	-1.0	-2.3	2.6	-5.6	1.6	
M06L	-1.7	-3.2	-7.7	-5.1	-1.8	0.0	4.5	-2.9	2.7	
MN12L	1.5	0.5	-5.5	0.6	1.3	-1.3	0.8	0.1	2.1	
B3LYP-D3	-10.2	-4.8	-9.7	-7.4	-4.0	1.4	5.6	-6.6	1.6	
BPBE-D3	-8.5	-3.7	-9.0	-4.8	-0.1	-0.9	3.0	-4.6	2.9	
PBE1PBE-D3	-5.8	1.2	-7.6	-0.7	1.2	-3.1	2.2	-4.4	3.4	
B3PW91-D3	-7.3	-1.1	-7.2	-1.3	1.1	-1.3	2.5	-4.4	3.6	
BMK-D3	0.1	0.7	-1.2	-0.6	0.5	-1.8	-2.5	-3.3	-2.0	
M05	-4.0	-4.8	-9.7	-8.9	-5.1	1.0	11.9	-7.6	6.7	
M06	-3.5	-2.5	-6.9	-8.4	-5.6	-0.3	4.4	-4.3	-1.1	
M05-2X	-3.5	0.9	-4.9	-5.0	-3.5	-2.4	0.3	-4.8	-3.2	
M06-2X	-5.0	1.8	-9.7	-5.0	-4.3	-2.5	0.5	-3.9	-3.8	
M06HF	-6.7	6.6	-9.8	-1.3	-2.9	-4.9	-5.9	-	-8.8	
M11	-4.8	0.2	-7.5	-3.3	-1.8	-1.7	-0.6	-5.4	-2.4	
N12SX	-2.1	2.0	-7.2	-0.3	1.3	-3.5	5.7	-5.8	7.0	
MN12SX	-0.8	-1.4	-5.9	-4.4	-3.4	0.3	5.5	-3.3	2.2	
MPW1K	-7.2	2.1	-10.4	-0.9	-0.8	-2.3	5.7	-6.4	5.0	
BH&HLYP	-11.2	-2.3	-12.3	-6.5	-5.9	1.7	9.3	-8.7	3.5	
CAM-B3LYP-D3	-7.6	-1.6	-7.4	-3.6	-2.4	0.4	3.6	-5.9	1.2	

LC-wPBE-D3	-5.2	4.0	-4.4	6.1	5.4	-3.4	-1.0	-2.8	4.4
wB97XD	-4.9	-1.7	-6.5	-3.2	-1.7	0.1	4.5	-4.4	2.7
B2GP-PLYP-D3	-3.3	0.7	-4.3	-1.2	-0.8	-1.1	1.7	-3.5	0.9
B2PLYP-D3	-4.6	-1.0	-5.4	-3.4	-2.0	-0.4	2.8	-4.2	0.8

**Tabelle S19**

Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-QZVP und Referenzrechnungen mit CBS-QB3. Mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSE), Mittlerer absoluter Fehler (MAE), Maximaler Fehler (max. error) in kcal/mol.

	RMSE	MAE	Max. error (Min.)	Max. error (Max.)
B97D3	8.4	7.3	-14.0	6.3
BP86-D3	5.4	4.5	-9.5	3.0
BLYP-D3	9.4	8.3	-13.7	7.4
PBE-D3	5.7	5.0	-10.9	4.7
TPSS-D3	5.6	4.5	-11.4	2.6
M06L	3.9	3.3	-7.7	4.5
MN12L	2.2	1.5	-5.5	2.1
B3LYP-D3	6.4	5.7	-10.2	5.6
BPBE-D3	5.1	4.2	-9.0	3.0
PBE1PBE-D3	3.9	3.3	-7.6	3.4
B3PW91-D3	4.1	3.3	-7.3	3.6
BMK-D3	1.7	1.4	-3.3	0.7
M05	7.3	6.6	-9.7	11.9
M06	4.8	4.1	-8.4	4.4
M05-2X	3.5	3.1	-5.0	0.9
M06-2X	4.7	4.0	-9.7	1.8
M06HF	6.1	5.2	-9.8	6.6
M11	3.8	3.1	-7.5	0.2
N12SX	4.6	3.9	-7.2	7.0
MN12SX	3.6	3.0	-5.9	5.5

MPW1K	5.5	4.5	-10.4	5.7
BH&HLYP	7.7	6.8	-12.3	9.3
CAM-B3LYP-D3	4.5	3.7	-7.6	3.6
LC-wPBE-D3	4.3	4.1	-5.2	6.1
wB97XD	3.8	3.3	-6.5	4.5
B2GP-PLYP-D3	2.4	2.0	-4.3	1.7
B2PLYP-D3	3.2	2.7	-5.4	2.8

**Tabelle S20** Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz MG3XP (6-311+G(4d2f)) und Referenzrechnungen mit CBS-QB3. (kcal/mol)

	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{Cl}^-$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}^-$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_2$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^-$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{NMe}_3$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$	neo $\rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NMe}_3$	$n\text{-Si}_5\text{Cl}_{12}$	$\text{SiCl}_2\text{-NMe}_3 + \text{SiCl}_4$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	112.5	209.4	79.8	194.1	36.3	-51.6	-31.5	-	-	5.4	
<b>CBS-QB3 (Referenz)</b>	113.0	208.1	81.6	194.8	37.1	-50.4	-31.4	14.9	14.9	5.7	
	$\Delta$										
B97D3	-12.9	-9.4	-13.9	-11.0	-5.0	3.4	6.2	-6.9	-6.9	1.2	
BP86-D3	-7.7	3.1	-9.1	-7.4	-1.5	-8.9	2.7	-5.0	-5.0	1.2	
BLYP-D3	-13.3	-5.4	-13.4	-8.1	-7.1	4.5	7.2	-7.3	-7.3	0.1	
PBE-D3	-6.9	-4.9	-10.6	-7.8	-2.1	-0.7	4.4	-5.4	-5.4	2.3	
TPSS-D3	-8.7	-3.9	-11.1	-5.8	-0.9	-1.1	2.2	-5.6	-5.6	1.3	
M06L	-1.6	-4.0	-7.5	-5.6	-1.8	0.3	5.0	-2.6	-2.6	3.2	
MN12L	2.9	0.1	-4.2	1.2	2.3	-1.1	0.9	0.3	0.3	3.1	
B3LYP-D3	-10.2	-6.8	-9.4	-7.8	-3.8	2.8	5.4	-6.5	-6.5	1.6	
BPBE-D3	-8.4	-5.7	-8.7	-5.2	0.1	0.4	2.7	-4.4	-4.4	2.9	
PBE1PBE-D3	-5.7	-0.5	-7.2	-1.0	1.5	-2.0	1.9	-4.3	-4.3	3.4	
B3PW91-D3	-7.2	-2.7	-6.8	-1.6	1.3	-0.2	2.2	-4.3	-4.3	3.6	
BMK-D3	0.6	-0.5	-0.3	-0.3	1.2	-1.1	-2.5	-3.0	-3.0	-1.3	
M05	-3.8	-6.0	-9.2	-9.2	-5.1	1.8	12.0	-7.5	-7.5	6.9	
M06	-3.1	-3.7	-6.4	-8.6	-5.2	0.2	4.7	-4.0	-4.0	-0.4	

M05-2X	-3.2	-0.1	-4.0	-4.6	-2.8	-1.6	-0.1	-4.6	-3.0
M06-2X	-4.8	0.2	-9.2	-5.2	-3.9	-1.5	0.1	-3.8	-3.8
M06HF	-6.5	7.1	-8.5	-0.5	-2.0	-5.5	-7.6	-	-9.5
M11	-4.2	-0.3	-6.2	-2.7	-0.8	-1.7	-1.6	-5.1	-2.3
N12SX	-1.5	0.3	-6.3	-0.3	1.8	-2.4	5.5	-5.4	7.3
MN12SX	0.7	-2.4	-4.1	-4.3	-2.6	0.7	5.4	-3.0	2.8
MPW1K	-7.1	0.8	-10.0	-1.1	-0.5	-1.4	5.4	-6.3	4.9
BH&HLYP	-11.2	-3.8	-12.0	-6.7	-5.7	2.7	9.2	-8.6	3.5
CAM-B3LYP-D3	-7.5	-3.4	-7.0	-3.8	-2.1	1.7	3.4	-5.8	1.3
LC-wPBE-D3	-4.9	2.7	-3.7	6.2	5.9	-2.4	-1.4	-2.7	4.5
wB97XD	-4.7	-3.4	-6.0	-3.5	-1.4	1.3	4.3	-4.3	2.9

**Tabelle S21**

Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz MG3SXP (6-311+G(4d2f)) und Referenzrechnungen mit CBS-QB3. Mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSE), Mittlerer absoluter Fehler (MAE), Maximaler Fehler (max. error) in kcal/mol.

	RMSE	MAE	Max. error (Min.)	Max. error (Max.)
B97D3	8.8	7.8	-13.9	6.2
BP86-D3	6.0	5.2	-9.1	3.1
BLYP-D3	8.4	7.4	-13.4	7.2
PBE-D3	5.8	5.0	-10.6	4.4
TPSS-D3	5.6	4.5	-11.1	2.2
M06L	4.1	3.5	-7.5	5.0
MN12L	2.2	1.8	-4.2	3.1
B3LYP-D3	6.6	6.0	-10.2	5.4
BPBE-D3	5.2	4.3	-8.7	2.9
PBE1PBE-D3	3.7	3.0	-7.2	3.4
B3PW91-D3	4.0	3.3	-7.2	3.6
BMK-D3	1.5	1.2	-3.0	1.2

M05	7.4	6.8	-9.2	12.0
M06	4.8	4.0	-8.6	4.7
M05-2X	3.1	2.7	-4.6	-0.1
M06-2X	4.5	3.6	-9.2	0.2
M06HF	6.2	5.2	-9.5	7.1
M11	3.4	2.8	-6.2	-0.3
N12SX	4.3	3.4	-6.3	7.3
MN12SX	3.2	2.9	-4.3	5.4
MPW1K	5.2	4.2	-10.0	5.4
BH&HLYP	7.7	7.0	-12.0	9.2
CAM-B3LYP-D3	4.5	4.0	-7.5	3.4
LC-wPBE-D3	4.1	3.8	-4.9	6.2
wB97XD	3.8	3.5	-6.0	4.3

**Tabelle S22** Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-SVP und Referenzrechnungen mit CBS-QB3. (kcal/mol)

	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 2 \text{SiCl}_3^+$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{SiCl}_3^-$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4$	$\text{Cl}^- + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_3^-$	$\text{SiCl}_2 + \text{NMe}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$	neo $\rightarrow$ n-Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub>	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NMe}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3 + \text{SiCl}_4$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	112.5	209.4	79.8	194.1	36.3	-51.6	-31.5	-	5.4
<b>CBS-QB3 (Referenz)</b>	113.0	208.1	81.6	194.8	37.1	-50.4	-31.4	14.9	5.7
$\Delta$									
B97D3	-13.0	21.4	-12.0	0.9	-4.3	-16.2	2.4	-3.5	-1.9
BP86-D3	-7.8	25.0	-7.1	4.6	-0.9	-19.5	-0.7	-1.9	-1.6
BLYP-D3	-12.6	22.0	-10.8	-0.8	-5.5	-17.2	2.9	-3.6	-2.6
PBE-D3	-6.6	26.4	-8.3	4.1	-1.4	-20.9	0.7	-1.7	-0.7
TPSS-D3	-8.5	25.7	-8.9	5.0	-0.5	-20.2	-1.4	-1.8	-1.9
M06L	-3.5	23.0	-5.6	4.4	-1.9	-16.7	1.8	0.9	0.0
MN12L	1.9	26.0	-2.1	10.7	2.2	-17.5	-2.0	3.4	0.2
B3LYP-D3	-10.3	24.5	-7.1	4.2	-2.8	-17.5	1.2	-2.7	-1.6

BPBE-D3	-8.4	24.6	-6.5	6.1	0.6	-19.1	-0.7	-1.1	0.0
PBE1PBE-D3	-6.2	28.3	-5.3	9.3	1.6	-20.6	-1.9	-0.3	-0.3
B3PW91-D3	-7.8	26.1	-4.9	8.8	1.5	-18.8	-1.4	-0.7	0.1
BMK-D3	-0.4	29.8	0.6	10.1	0.8	-20.5	-7.0	-0.1	-6.2
M05	-3.7	24.2	-7.6	2.3	-4.4	-17.5	7.7	-2.8	3.3
M06	-3.8	25.8	-5.2	2.4	-4.9	-18.5	1.9	0.8	-3.1
M05-2X	-4.4	29.6	-2.8	6.3	-2.6	-20.7	-4.1	-0.3	-6.7
M06-2X	-4.6	29.5	-6.6	5.8	-3.4	-20.3	-4.4	0.3	-7.8
M06HF	-5.3	37.1	-6.2	9.7	-2.5	-24.9	-13.2	-1.0	-15.7
M11	-4.7	30.1	-5.2	7.3	-1.8	-21.0	-5.9	0.0	-7.7
N12SX	-1.8	29.4	-4.2	10.0	2.1	-21.5	1.7	-1.1	3.9
MN12SX	1.0	26.1	-2.2	6.9	-2.0	-17.2	1.8	0.8	-0.2
MPW1K	-8.1	27.7	-8.3	8.1	-0.7	-18.9	1.6	-2.1	0.9
BH&HLYP	-12.0	25.2	-10.1	3.7	-5.2	-16.2	4.9	-4.3	-0.2
CAM-B3LYP-D3	-7.5	27.8	-4.8	7.9	-1.2	-18.8	-1.1	-1.4	-2.3
LC-wPBE-D3	-5.4	30.8	-1.9	15.5	5.7	-21.0	-5.5	2.1	0.2
wB97XD	-5.9	26.3	-4.6	7.1	-1.3	-17.9	0.3	-0.5	-1.0

**Tabelle S23**

Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz def2-SVP und Referenzrechnungen mit CBS-QB3. Mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSE), Mittlerer absoluter Fehler (MAE), Maximaler Fehler (max. error) in kcal/mol.

	RMSE	MAE	Max. error (Min.)	Max. error (Max.)
B97D3	10.9	8.4	-16.2	21.4
BP86-D3	11.3	7.7	-19.5	25.0
BLYP-D3	11.1	8.7	-17.2	22.0
PBE-D3	11.9	7.9	-20.9	26.4
TPSS-D3	11.8	8.2	-20.2	25.7
M06L	9.9	6.4	-16.7	23.0

---

MN12L	11.2	7.3	-17.5	26.0
B3LYP-D3	11.0	8.0	-17.5	24.5
BPBE-D3	11.2	7.5	-19.1	24.6
PBE1PBE-D3	12.4	8.2	-20.6	28.3
B3PW91-D3	11.6	7.8	-18.8	26.1
BMK-D3	12.9	8.4	-20.5	29.8
M05	10.9	8.2	-17.5	24.2
M06	11.0	7.4	-18.5	25.8
M05-2X	12.6	8.6	-20.7	29.6
M06-2X	12.8	9.2	-20.3	29.5
M06HF	16.9	12.8	-24.9	37.1
M11	13.1	9.3	-21.0	30.1
N12SX	12.8	8.4	-21.5	29.4
MN12SX	10.8	6.5	-17.2	26.1
MPW1K	12.2	8.5	-18.9	27.7
BH&HLYP	11.7	9.1	-16.2	25.2
CAM-B3LYP-D3	11.9	8.1	-18.8	27.8
LC-wPBE-D3	13.9	9.8	-21.0	30.8
wB97XD	11.2	7.2	-17.9	26.3

---

**Tabelle S24** Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz DIDZ (6-31+G(d,p)) und Referenzrechnungen mit CBS-QB3.  
(kcal/mol)

	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{Cl}^-$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 2 \text{SiCl}_3^*$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{SiCl}_3^+ + \text{SiCl}_3^-$	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4$	$\text{Cl}^- + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_3^-$	$\text{SiCl}_2 + \text{NMe}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3$	neo $\rightarrow$ n-Si <sub>5</sub> Cl <sub>12</sub>	$\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NMe}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{-NMe}_3 + \text{SiCl}_4$
<b>CCSD(T)-F12/TQ</b>	112.5	209.4	79.8	194.1	36.3	-51.6	-31.5	-	5.4
<b>CBS-QB3 (Referenz)</b>	113.0	208.1	81.6	194.8	37.1	-50.4	-31.4	14.9	5.7
	$\Delta$								
B97D3	-17.8	-8.2	-14.3	-10.3	-5.0	3.0	3.5	-7.4	-1.5
BP86-D3	-12.1	-5.3	-8.7	-6.3	-1.2	0.3	0.0	-5.2	-1.2
BLYP-D3	-17.8	-10.9	-13.7	-13.9	-7.2	4.1	4.5	-7.7	-2.6
PBE-D3	-11.3	-4.3	-10.0	-6.7	-1.7	-0.7	1.7	-5.6	0.0
TPSS-D3	-13.2	-3.2	-10.7	-4.9	-0.7	-1.0	-0.3	-5.4	-1.0
M06L	-6.2	-1.9	-6.1	-3.0	-0.5	-0.6	1.9	-2.9	1.3
MN12L	-1.5	0.1	-1.3	3.8	4.3	-0.6	-2.2	1.5	2.1
B3LYP-D3	-15.0	-5.6	-9.4	-6.9	-3.6	2.3	2.5	-6.8	-1.2
BPBE-D3	-12.8	-4.9	-8.2	-4.3	0.3	0.3	0.0	-4.4	1.6
PBE1PBE-D3	-10.4	0.8	-6.4	0.7	2.0	-2.1	-1.2	-4.3	0.9
B3PW91-D3	-11.9	-1.4	-6.2	-0.2	1.7	-0.5	-0.8	-4.3	0.9
BMK-D3	-4.0	2.1	0.4	2.4	2.1	-1.7	-6.7	-2.7	-4.6
M05	-9.3	-4.5	-9.2	-7.0	-4.2	1.6	8.3	-7.4	4.2
M06	-8.5	-2.7	-5.6	-6.6	-3.8	-0.2	1.3	-4.6	-2.5
M05-2X	-9.0	1.0	-4.9	-3.6	-2.5	-2.1	-3.4	-4.4	-6.0
M06-2X	-9.8	2.1	-8.3	-3.2	-3.1	-2.2	-3.1	-3.7	-6.1
M06HF	-12.4	7.8	-9.8	-0.4	-3.3	-4.9	-9.9	-5.7	-13.2
M11	-9.7	2.3	-7.0	-1.5	-1.0	-2.7	-3.9	-3.8	-5.0
N12SX	-7.1	1.5	-6.4	1.4	2.3	-2.4	2.6	-5.5	4.8
MN12SX	-3.9	-1.4	-2.6	-1.9	-0.9	0.4	2.0	-2.2	1.1
MPW1K	-12.0	2.3	-9.2	0.7	0.1	-1.7	2.2	-6.2	2.3



BH&HLYP	-16.3	-2.1	-11.9	-5.2	-5.3	2.2	6.1	-8.9	0.7
CAM-B3LYP-D3	-12.5	-1.7	-6.9	-2.3	-1.6	1.1	0.3	-6.0	-1.4
LC-wPBE-D3	-9.9	4.9	-2.7	8.6	6.8	-3.1	-4.8	-2.4	2.0
wB97XD	-9.9	-1.2	-5.8	-1.1	-0.5	0.6	0.8	-4.1	0.3

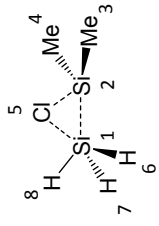
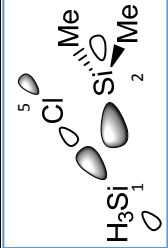
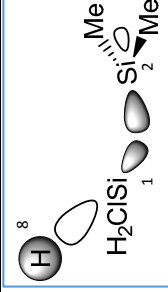
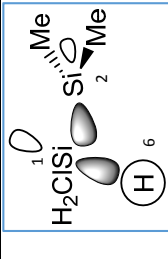
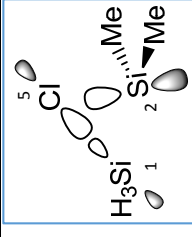
**Tabelle S25**

Vergleich von Reaktionsenergien zwischen DFT-Methoden mit dem Basissatz DIDZ (6-31+G(d,p)) und Referenzrechnungen mit CBS-QB3. Mittlerer quadratischer Gesamtfehler (RMSE), Mittlerer absoluter Fehler (MAE), Maximaler Fehler (max. error) in kcal/mol.

	RMSE	MAE	Max. error (Min.)	Max. error (Max.)
B97D3	9.4	7.9	-17.8	3.5
BP86-D3	6.0	4.5	-12.1	0.3
BLYP-D3	10.4	9.2	-17.8	4.5
PBE-D3	6.0	4.7	-11.3	1.7
TPSS-D3	6.3	4.5	-13.2	-0.3
M06L	3.2	2.6	-6.2	1.9
MN12L	2.8	2.3	-2.2	5.7
B3LYP-D3	7.2	5.9	-15.0	2.5
BPBE-D3	5.7	4.1	-12.8	1.6
PBE1PBE-D3	4.5	3.2	-10.4	2.0
B3PW91-D3	4.8	3.1	-11.9	1.7
BMK-D3	3.4	3.0	-6.7	2.4
M05	6.7	6.2	-9.3	8.3
M06	4.7	4.0	-8.5	1.3
M05-2X	4.7	4.1	-9.0	1.0
M06-2X	5.3	4.6	-9.8	2.1
M06HF	8.5	7.5	-13.2	7.8
M11	4.9	4.1	-9.7	2.3
N12SX	4.3	3.8	-7.1	4.8

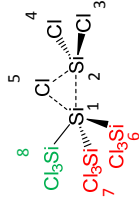
MN12SX	2.1	1.8	-3.9	2.0
MPW1K	5.6	4.1	-12.0	2.3
BH&HLYP	8.1	6.5	-16.3	6.1
CAM-B3LYP-D3	5.3	3.8	-12.5	1.1
LC-wPBE-D3	5.7	5.0	-9.9	8.6
wB97XD	4.1	2.7	-9.9	0.8

**Tabelle S26** NBO-Analyse der relevanten Orbitalwechselwirkungen und der Barrieren im Übergangszustand der Silyleninsertion. Verwendete Methode B3LYP/6-311++G(d,p) in kcal/mol. Mit der verwendeten Programmversion NBO 3.1./Gaussian03 D.01 und NBO 6.0./Gaussian09 D.01.

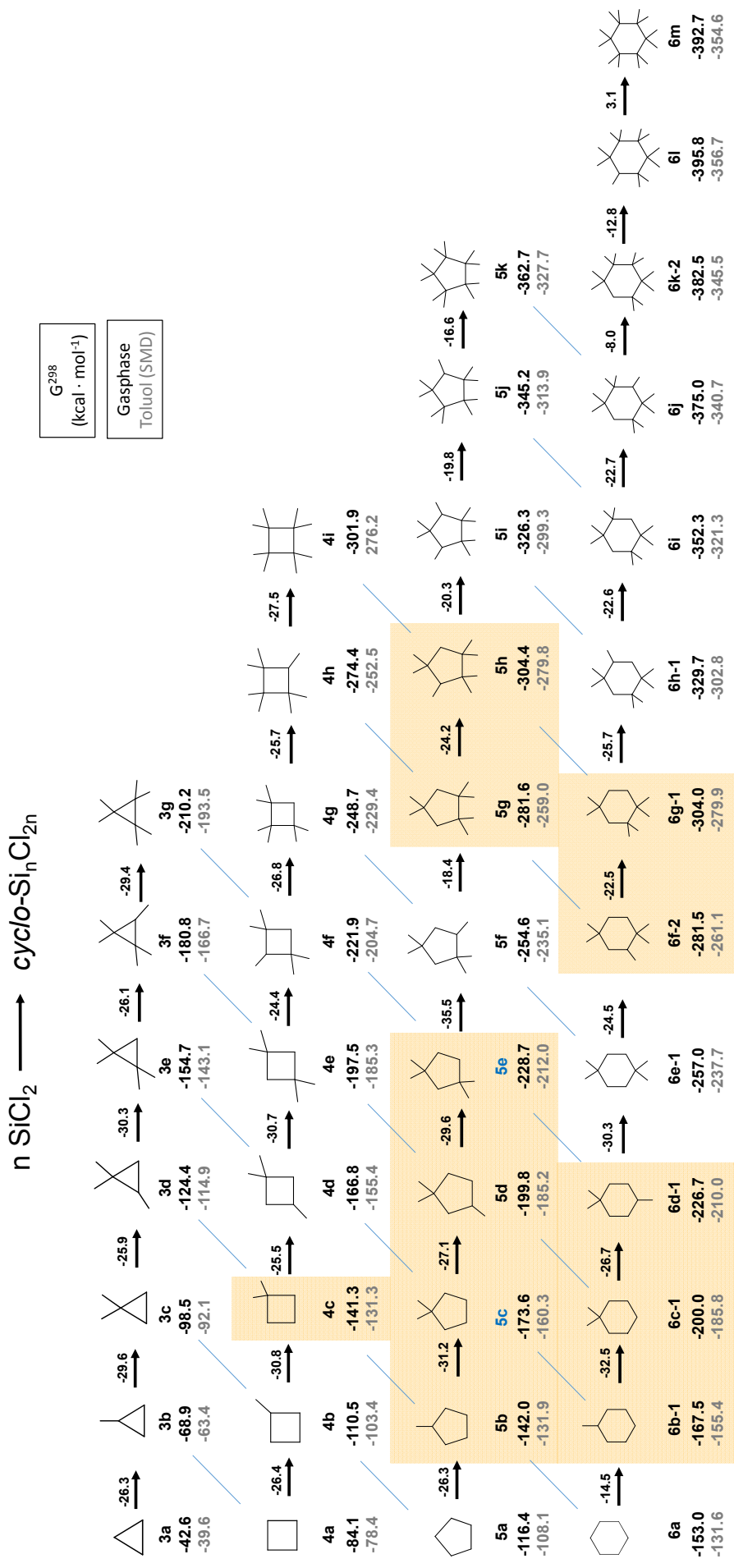
B3LYP/ 6-11++G(d,p)	 (H <sub>3</sub> SiCl + SiMe <sub>2</sub> )			
	NI1	NI2	NI3	EI1
	 LP Si2 – Si1-Cl5*	 LP Si2 – Si1-H8*	 LP Si2 – Si1-H6,7*	 Si1-Cl5 – Si2 LP*
NBO-WW (kcal/mol)	NI1	NI2	NI3	EI2
	LP Si2 – Si1-Cl5*	LP Si2 – Si1-H8*	LP Si2 – Si1-H6,7*	LP3 Cl5 – Si2 LP*
Gaussian03 D.01/NBO 3.1[a]	29.1	20.4	13.0	74.0
Gaussian09 D.01/NBO 6.0	29.2	20.3	13.8	73.4

**Tabelle S27** NBO Analyse der relevanten Orbitalwechselwirkungen und der Barrieren im Übergangszustand der Silyleninsertion. Verwendete Methode M06-2X/DIDZ in kcal/mol. Die Barrieren von M06-L/DIDZ sind lediglich zum Vergleich angegeben.

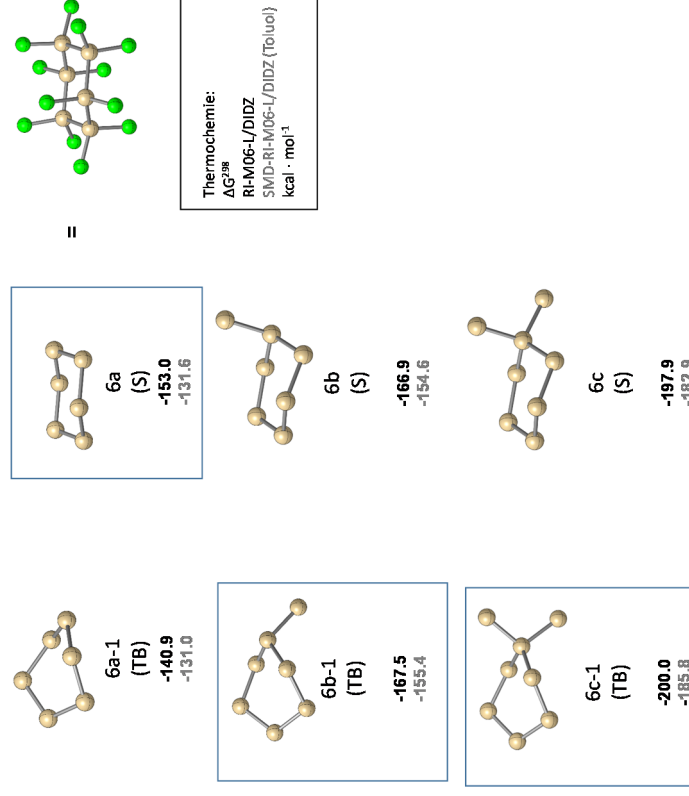
$\Delta G$	TS1	TS2	TS3	TS8	TS10
(kcal/mol)	( $\text{SiCl}_4 + \text{SiCl}_2$ )	( $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{SiCl}_2$ )	( $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{SiCl}_2$ )	( $\text{Si}_3\text{Cl}_8 + \text{SiCl}_2$ )	( $n\text{-Si}_4\text{Cl}_{10} + \text{SiCl}_2$ )
M06-L/DIDZ	23.1	22.1	19.9	19.0	18.2
M06-2X/DIDZ	27.9	25.2	23.6	22.6	21.1
<b>N11</b>	54.6	56.9	75.3	71.9	80.7
	LP Si2 – Si1-C15*	LP Si2 – Si1-C15*	LP Si2 – Si1-C15*	LP Si2 – Si1-C15*	LP Si2 – Si1-C15*
<b>N12</b>	44.3	34.3	48.7	35.5	34.1
	LP Si2 – Si1-C18*	LP Si2 – Si1-Si8*	LP Si2 – Si1-C18*	LP Si2 – Si1-Si8*	LP Si2 – Si1-Si8*
<b>N13</b>	2 x 19.3	2 x 21.4	11.0 + 13.8	8.6 + 21.8	7.8 + 20.1
	LP Si2 – Si1-C16,7*	LP Si2 – Si1-C16,7*	LP Si2 – Si1-Si6,C17*	LP Si2 – Si1-Si6,C17	LP Si2 – Si1-Si6,C17
<b>E11</b>	11.8	6.1	15.0	14.0	13.7
	Si1-C15 – Si2 LP*	Si1-C15 – Si2 LP*	Si1-C15 – Si2 LP*	Si1-C15 – Si2 LP*	Si1-C15 – Si2 LP*
<b>E12</b>	117.2	89.5	147.5	118.4	130.1
	LP3 Cl5 – Si2 LP*	LP3 Cl5 – Si2 LP*	LP3 Cl5 – Si2 LP*	LP3 Cl5 – Si2 LP*	LP3 Cl5 – Si2 LP*
<b>Summe WW</b>	266.5	229.6	311.3	270.2	286.5



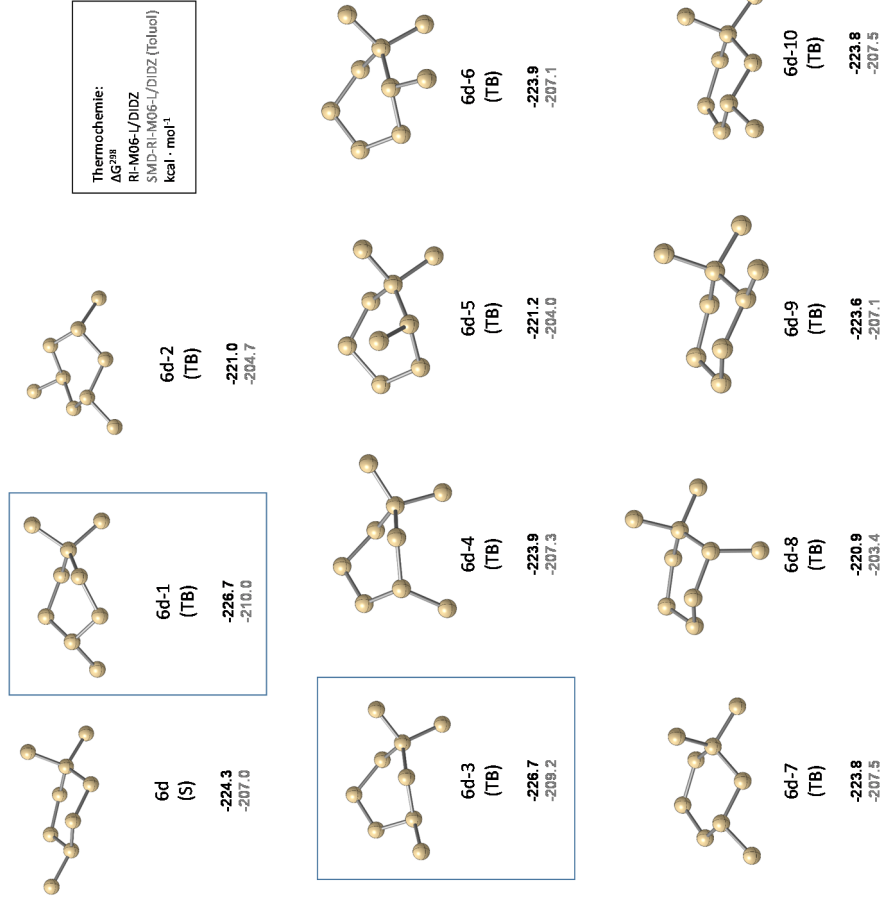
$\Delta G$	TS12
(kcal/mol)	( <i>t</i> -Si <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub> + SiCl <sub>2</sub> )
M06-L/DIDZ	18.4
M06-2X/DIDZ	20.4
<b>NI1</b>	71.5
	LP Si2 – Si1-Cl5*
<b>NI2</b>	34.9
	LP Si2 – Si1-Si8*
<b>NI3</b>	5.2 + 10.2
	LP Si2 – Si1-Si6,7
<b>EI1</b>	12.2
	Si1-Cl5 – Si2 LP*
<b>EI2</b>	116.7
	LP3 Cl5 – Si2 LP*
<b>Summe WW</b>	<b>250.7</b>



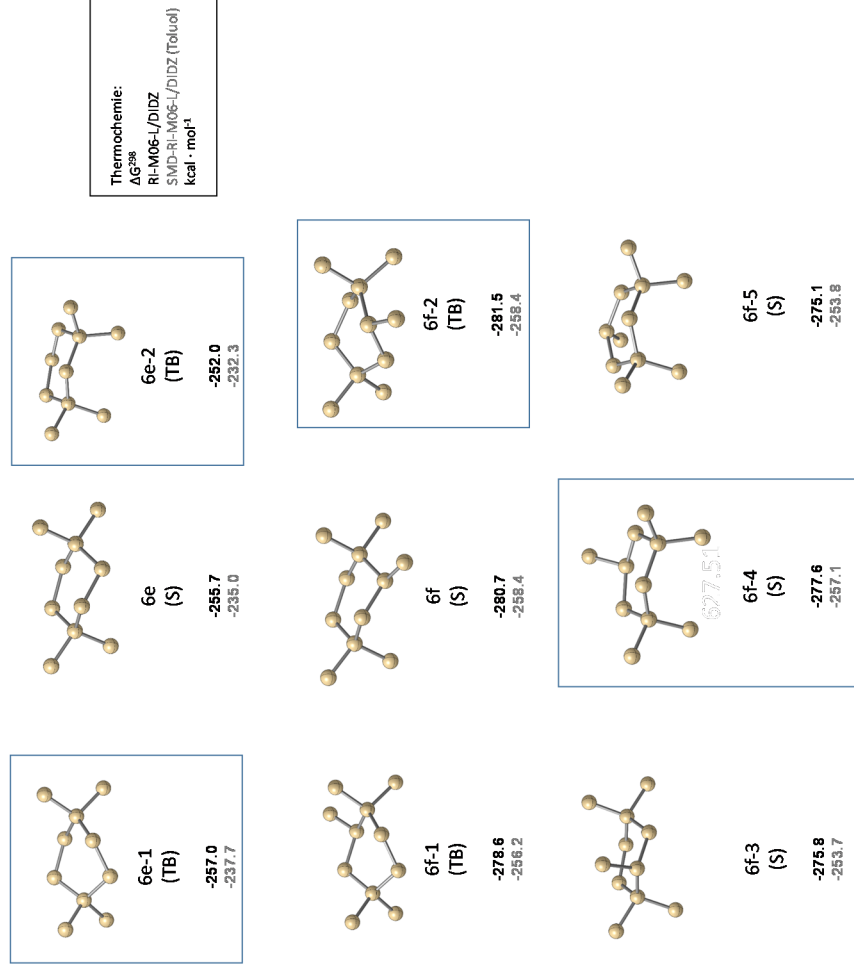
**Abbildung 52** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der *cyclo*-Chlorsilane in G<sup>298</sup> in kcal/mol. Verwendete Methode (SMD-)RI-M06-L/DIDZ (Toluol). Ausgegangen wurde von den *cyclo*-Chlorsilanen mit den maximalen Si(0) Zentren.



**Abbildung 53** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der verschiedenen Konformationen der *cyclo*-Chlorsilane in  $G^{298}$  in kcal/mol. Substitutionen am *cyclo*-Chlorhexasilan durch  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen können zu einer höheren Stabilität der Twist-Boot-Konformation (TB) gegenüber der im Sessel (S) führen.

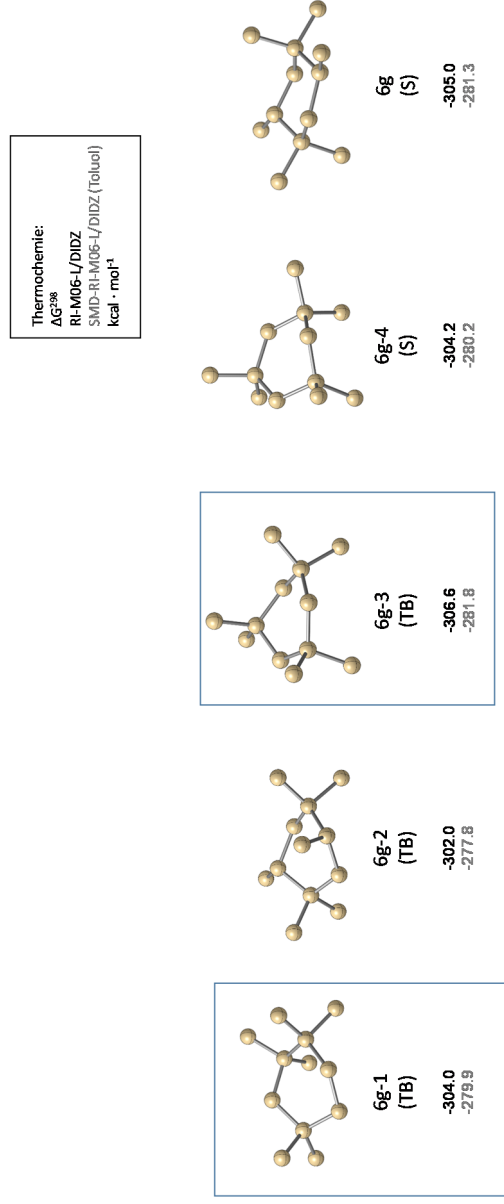


**Abbildung 54** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der verschiedenen Konformationen der *cyclo*-Chlorsilane in G<sup>298</sup> in kcal/mol. Substitutionen am *cyclo*-Chlorhexasilan durch SiCl<sub>3</sub>-Gruppen können zu einer höheren Stabilität der Twist-Boot-Konformation (TB) gegenüber der im Sessel (S) führen. In der Gasphasenbetrachtung liegen 6d-1 und 6d-3 energetisch äquivalent. In der Solvenzbehandlung ist 6d-1 ganz leicht bevorzugt gegenüber 6d-3.

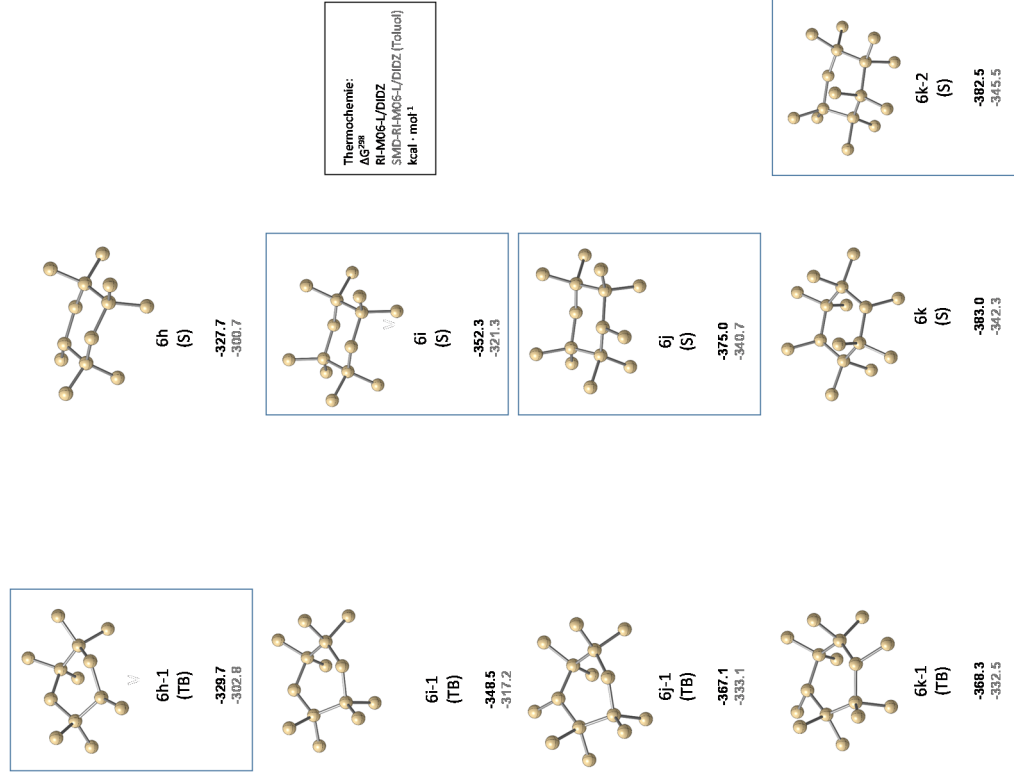


**Abbildung 55** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der verschiedenen Konformationen der *cyclohexane* in  $G^{298}$  in kcal/mol. Substitutionen am *cyclohexane* durch  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen können zu einer höheren Stabilität der Twist-Boot-Konformation (TB) gegenüber der im Sessel (S) führen.

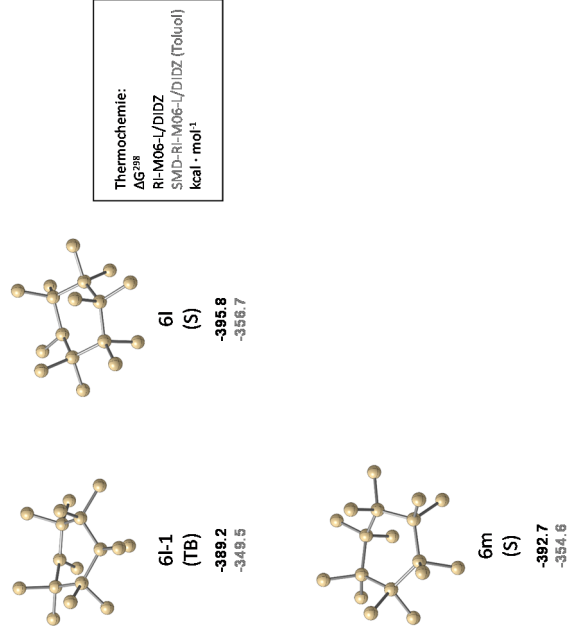




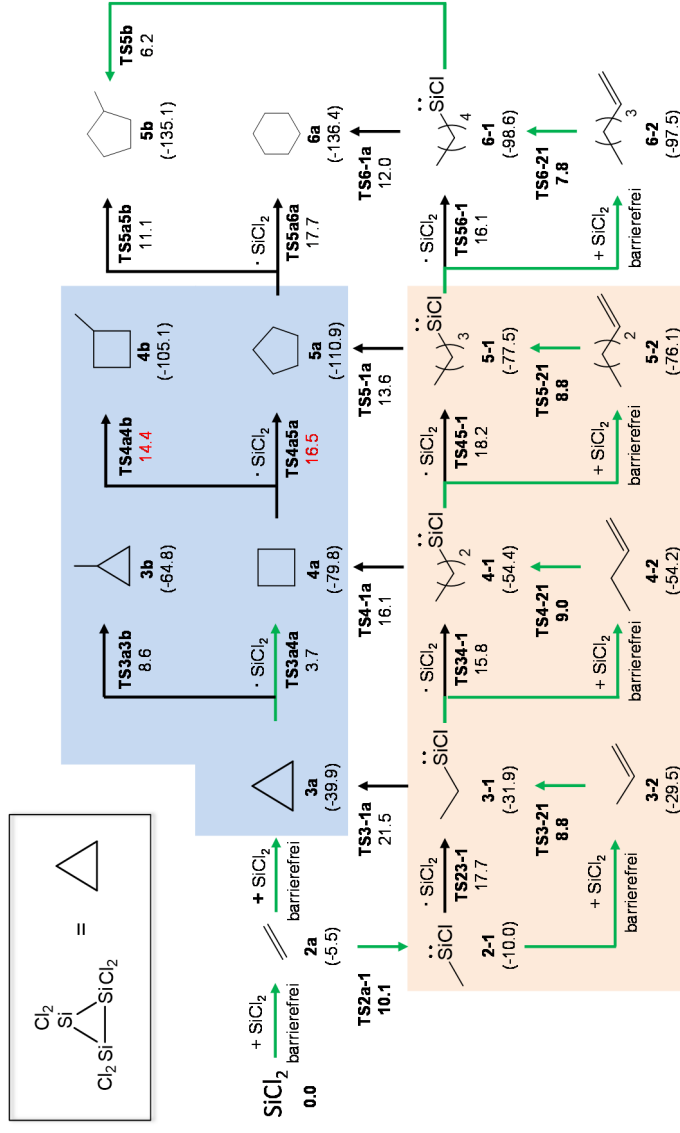
**Abbildung 56** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der verschiedenen Konformationen der *cyclo*-Chlorsilane in  $G^{298}$  in kcal/mol. Substitutionen am *cyclo*-Chlorhexasilan durch  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen können zu einer höheren Stabilität der Twist-Boot-Konformation (TB) gegenüber der im Sessel (S) führen.



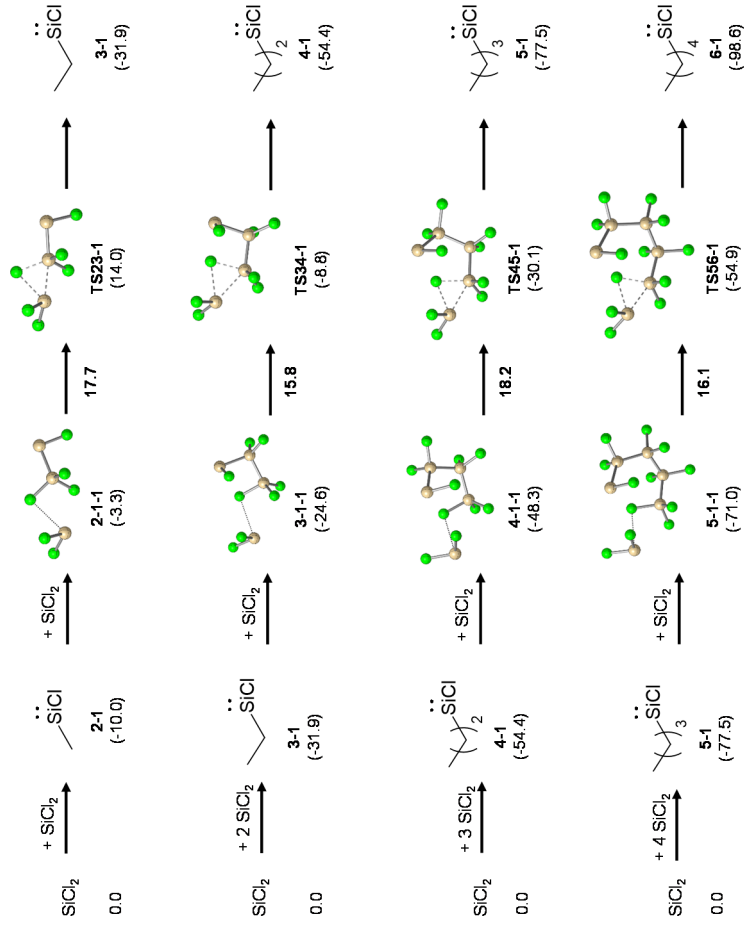
**Abbildung 57** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der verschiedenen Konformationen der *cyclo*-Chlorsilane in  $G^{298}$  in kcal/mol.



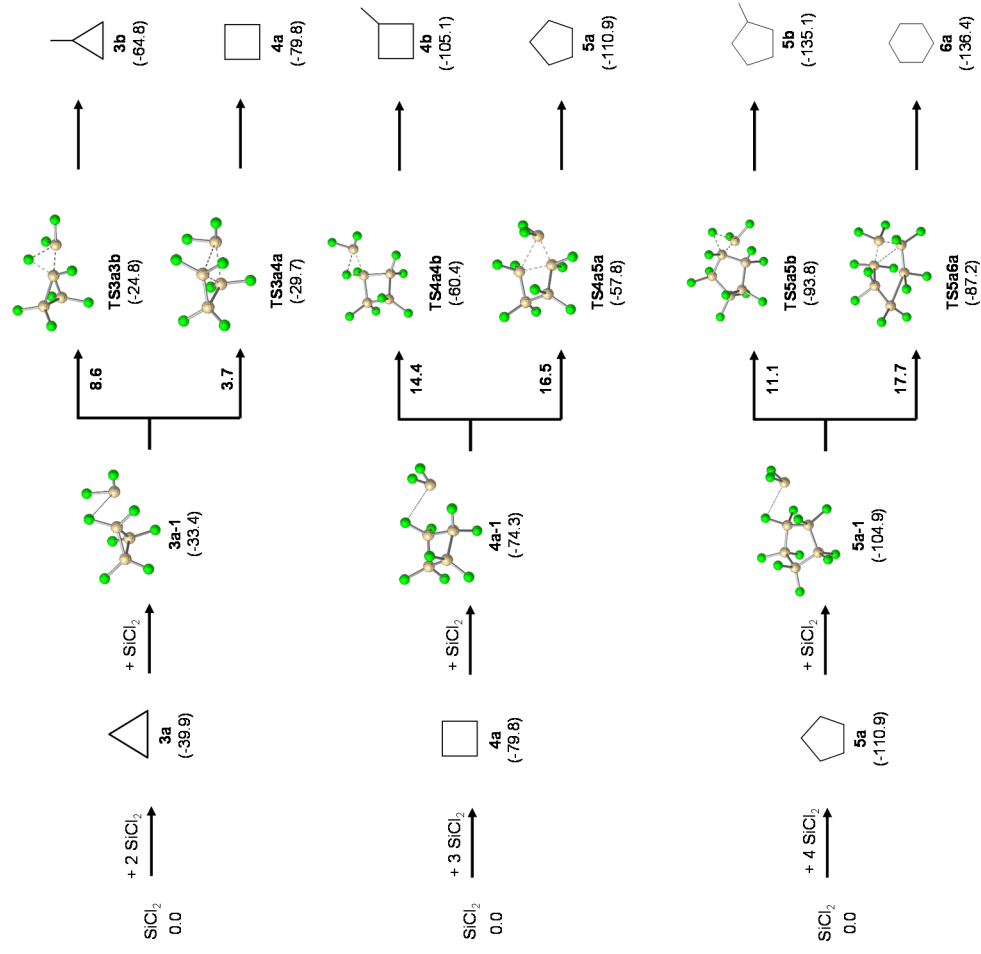
**Abbildung 58** Darstellung der thermochemischen Stabilitäten der verschiedenen Konformationen der *cy/co*-Chlorsilane in  $G^{298}$  in kcal/mol



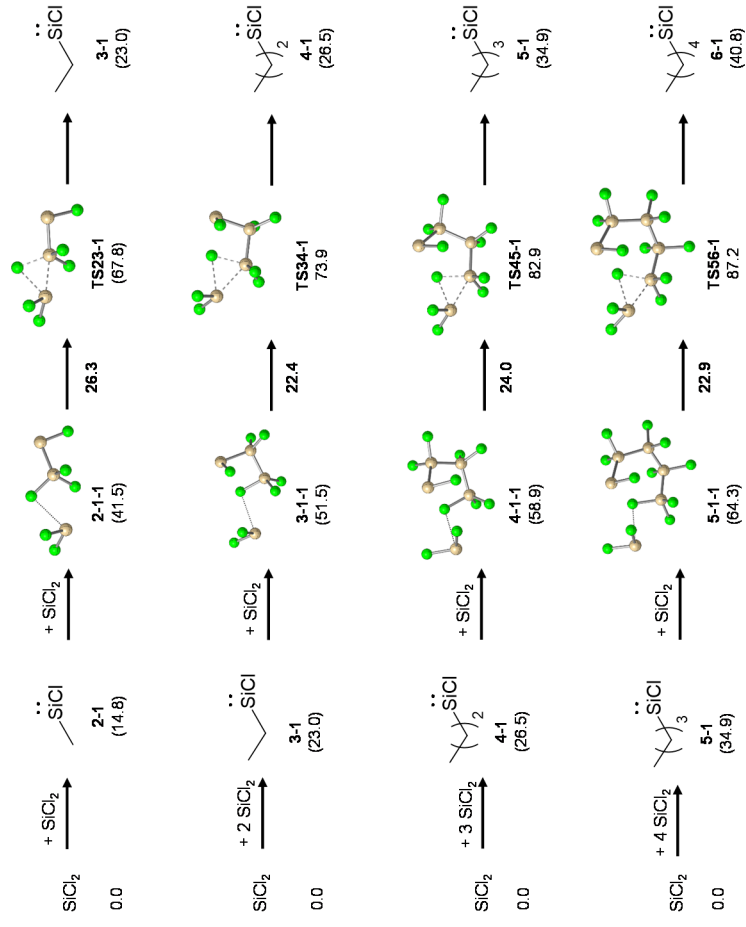
**Schema 45** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$ . Mögliche zwei Hauptreaktionswege ausgehend vom Disilen (**2a**) unterteilt in eine Reaktion über eine Cycloisierung mit  $\text{SiCl}_2$  zum Cyclochlorosilan (**3a**) im blauen Feld und im roten Feld eine Cl-Wanderung zum Silylsilylen (**2-1**). Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  bei der Temperatur 298.15 K und einem Druck 100 mbar. Verwendete Rechenmethode M06-L/DIDZ. Übergangszustände sind bezogen auf das vorhergehende Silan präkoordiniert von Dichlorsilylen (Details siehe Anhang Schema 46 Seite 187 bis Schema 51).



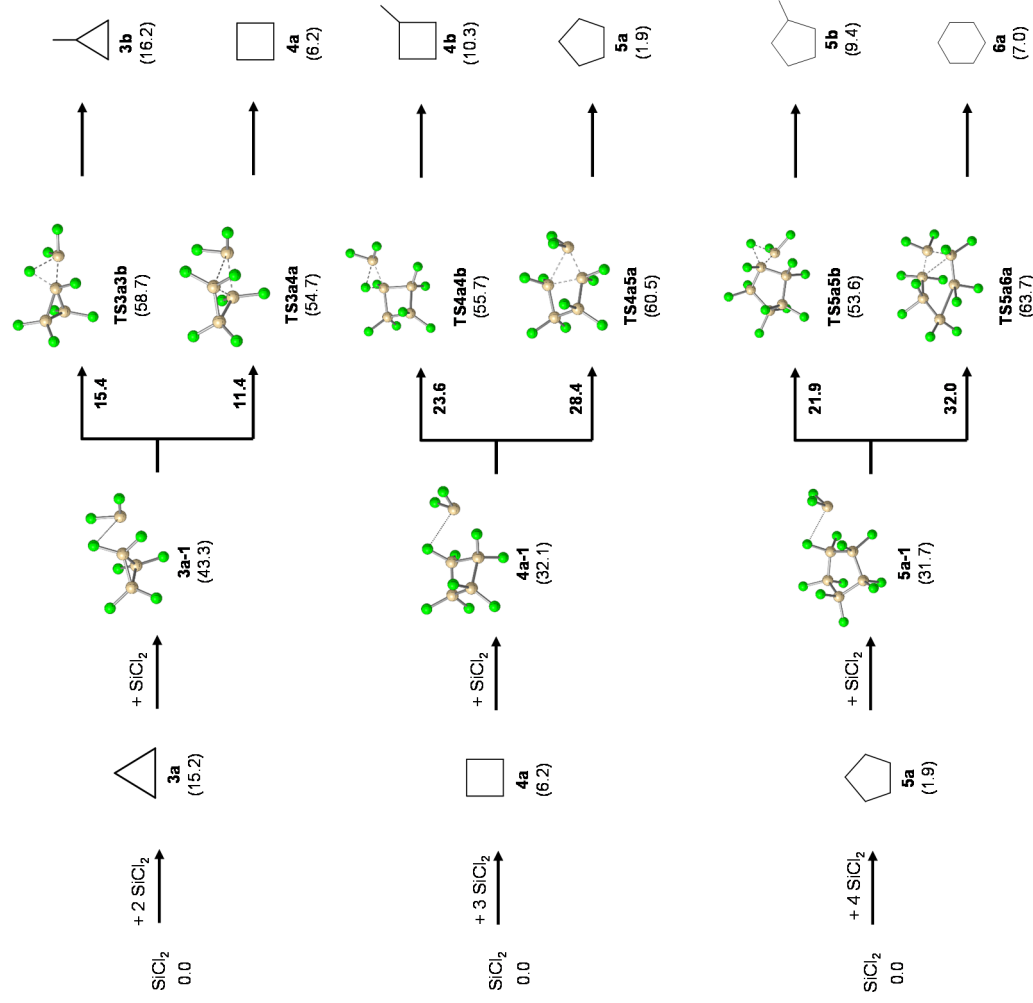
**Schema 46** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$  zu verschiedenen Silylylène (3-1, 4-1, 5-1, 6-1). Die Präkoordinierungen von  $\text{SiCl}_2$  sind dargestellt in 2-1-1, 3-1-1, 4-1-1 und 5-1-1. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^{298}$  bei 100 mbar/298 K unter Verwendung der Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ in kcal/mol.



**Schema 47** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$  zu verschiedenen cyclo-Silane (3-1, 4-1, 5-1, 6-1). Die Präkoordinierungen von  $\text{SiCl}_2$  sind dargestellt in 3a-1, 4a-1 und 5a-1. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^{298}$  bei 100 mbar/298 K unter Verwendung der Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ in kcal/mol.

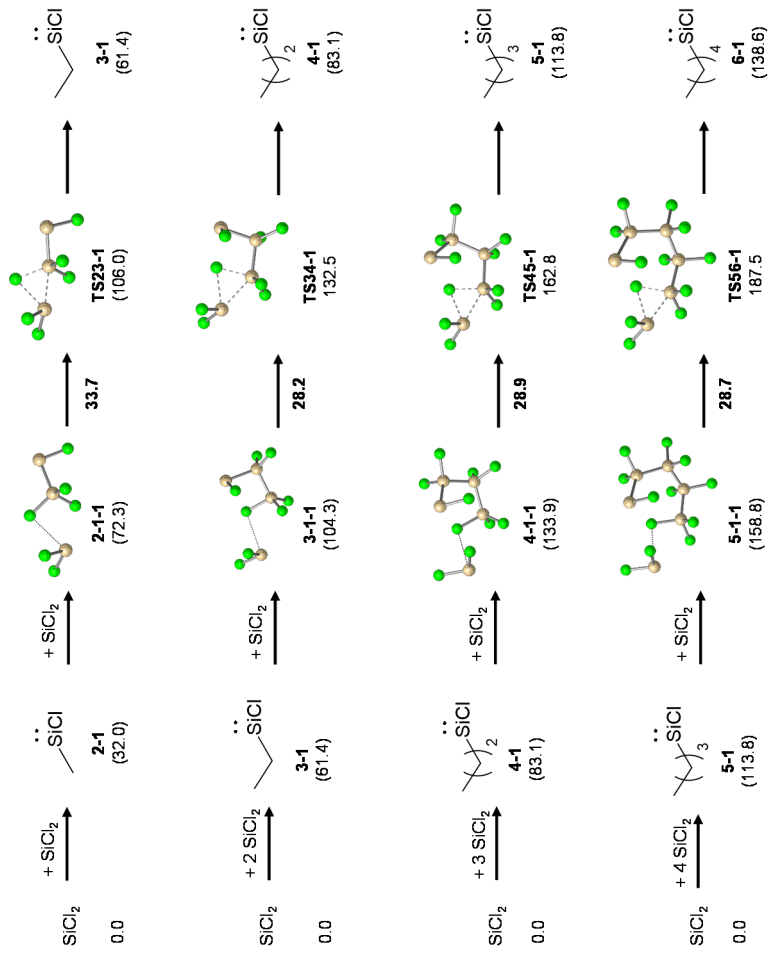


**Schema 48** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$  zu verschiedenen Silylsilylene (3-1, 4-1, 5-1, 6-1). Die Präkoordinierungen von  $\text{SiCl}_2$  sind dargestellt in 2-1-1, 3-1-1, 4-1-1 und 5-1-1. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^{970}$  bei 100 mbar/970 K unter Verwendung der Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ in kcal/mol.

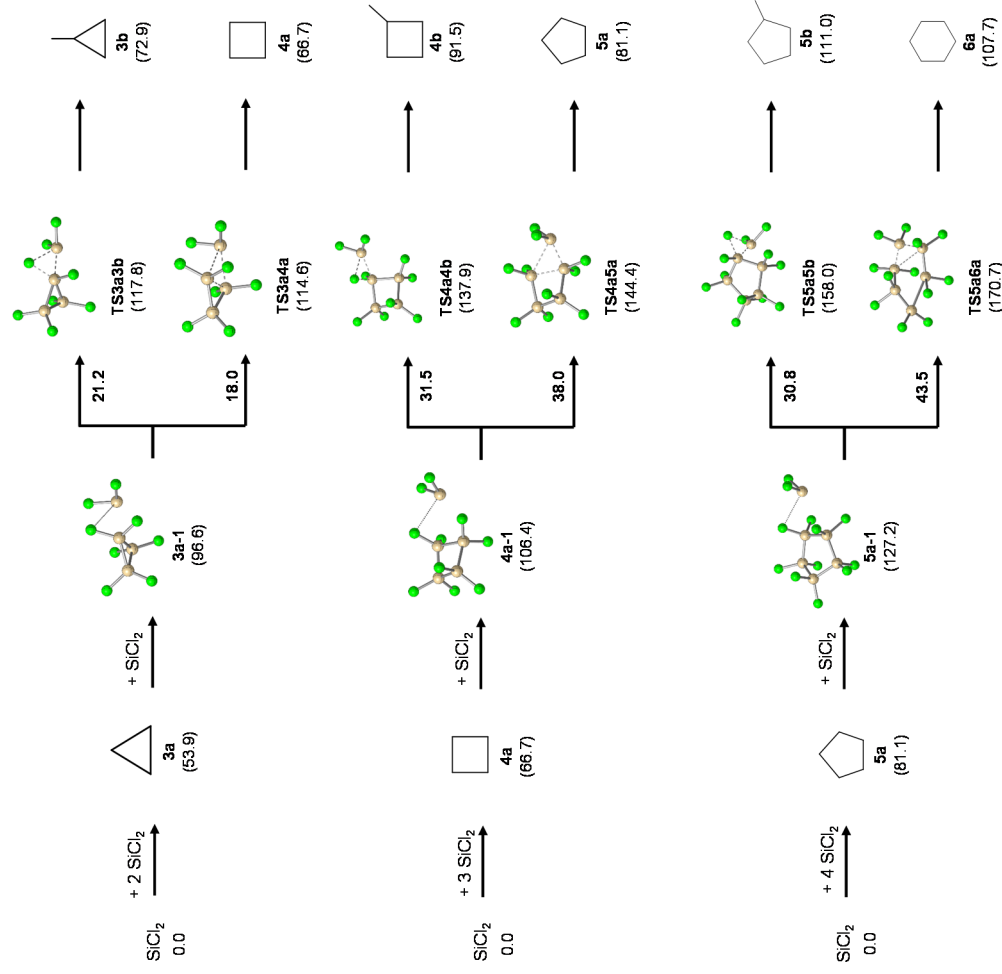


**Schema 49** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$  zu verschiedenen cyclo-Silane (3-1, 4-1, 5-1, 6-1). Die Präkoordinierungen von  $\text{SiCl}_2$  sind dargestellt in 3a-1, 4a-1 und 5a-1. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^{970}$  bei 100 mbar/970 K unter Verwendung der Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ in kcal/mol.





**Schema 50** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$  zu verschiedenen Silylylène (3-1, 4-1, 5-1, 6-1). Die Präkoordinierungen von  $\text{SiCl}_2$  sind dargestellt in 2-1-1, 3-1-1, 4-1-1 und 5-1-1. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^{1473}$  bei 100 mbar/1473 K unter Verwendung der Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ in kcal/mol.



**Schema 51** Reaktionshyperfläche von  $\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_2$  zu verschiedenen cyclo-Silane (3-1, 4-1, 5-1, 6-1). Die Präkoordinierungen von  $\text{SiCl}_2$  sind dargestellt in 3a-1, 4a-1 und 5a-1. Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^{1473}$  bei 100 mbar/1473 K unter Verwendung der Rechenmethode RI-M06-L/DIDZ in kcal/mol.

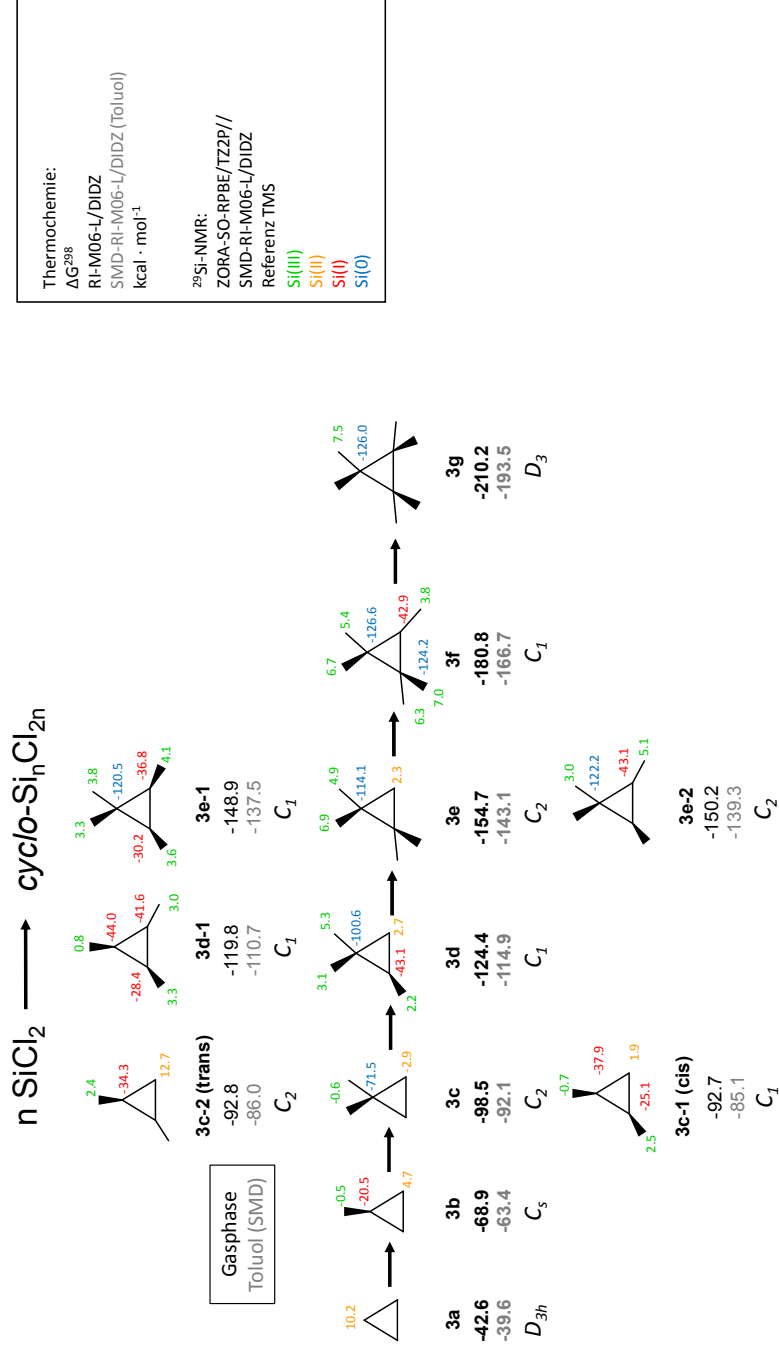
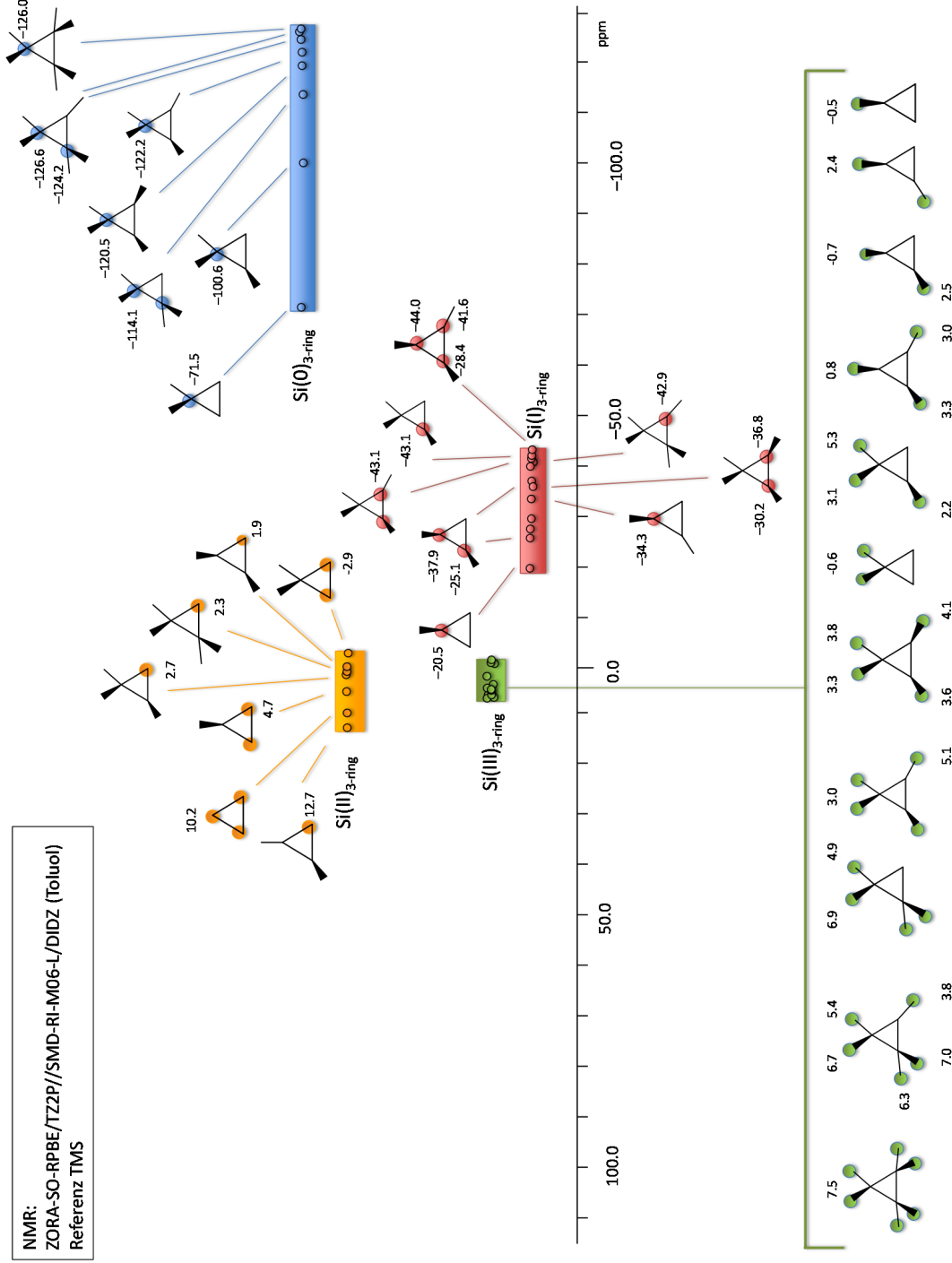
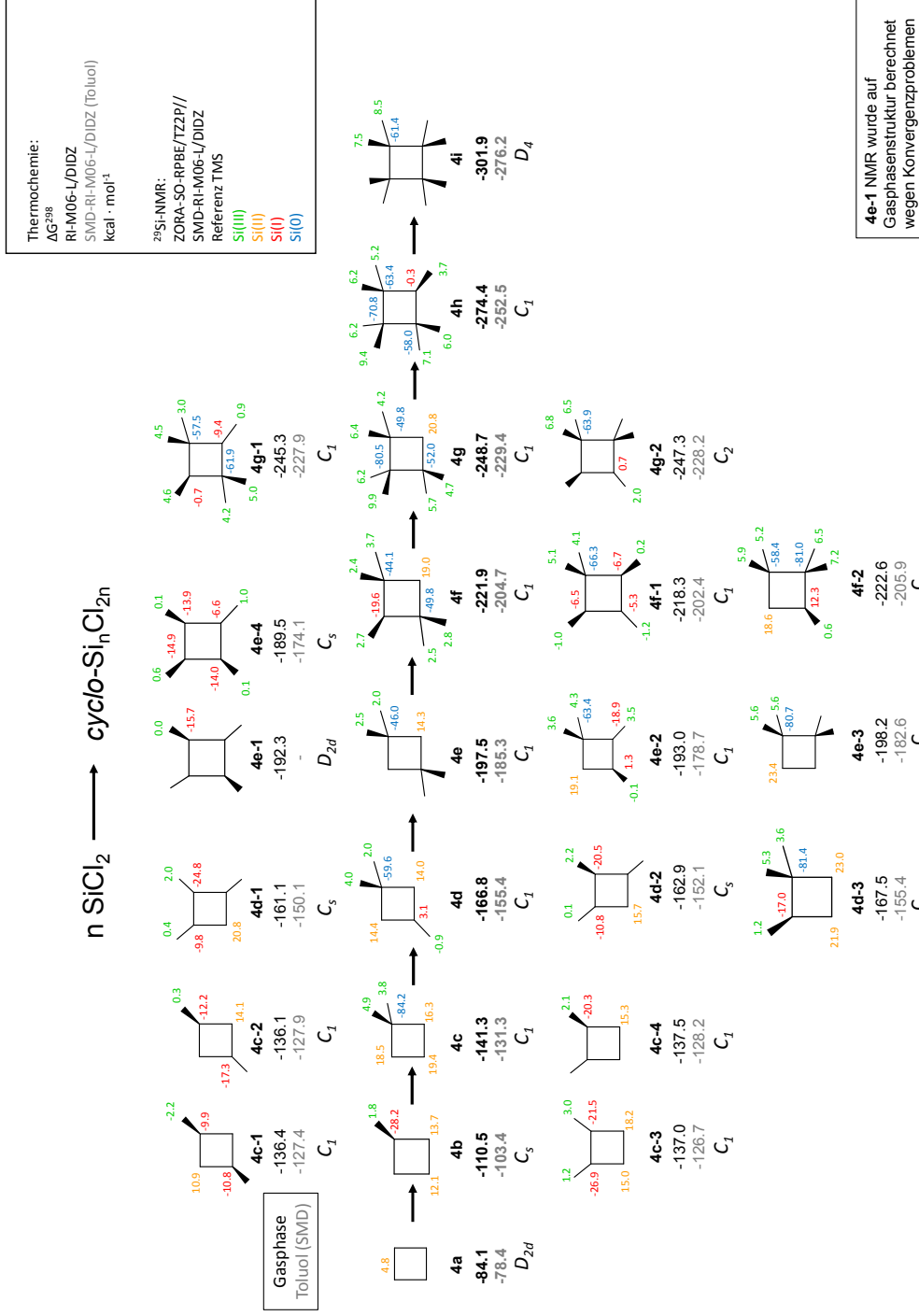


Abbildung 59

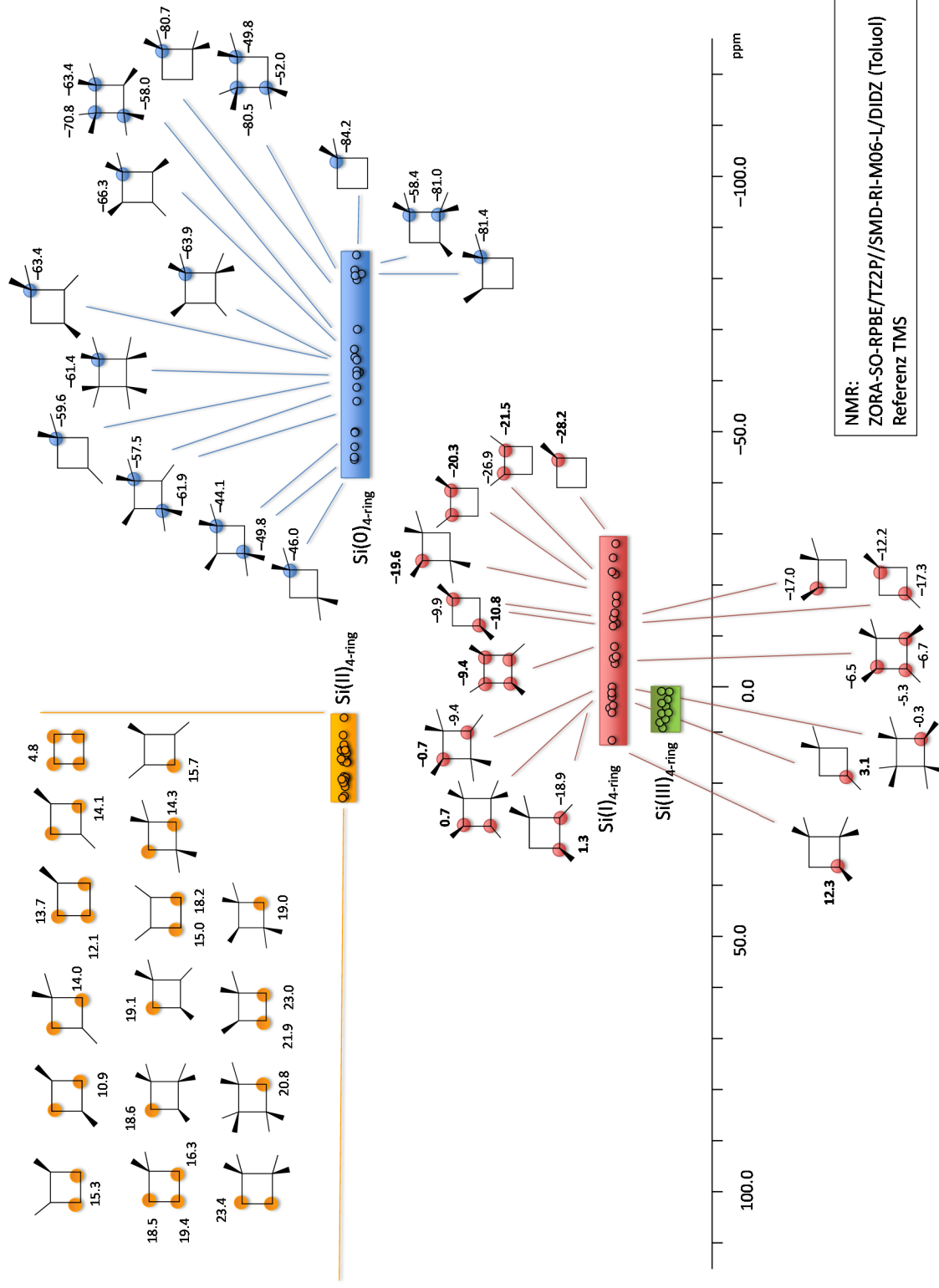
Zusammenfassende Darstellung der <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen und Thermochemie von *cyclo*-Chlortrisilanen. Referenz ist hierbei TMS. Verwendete Methoden ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



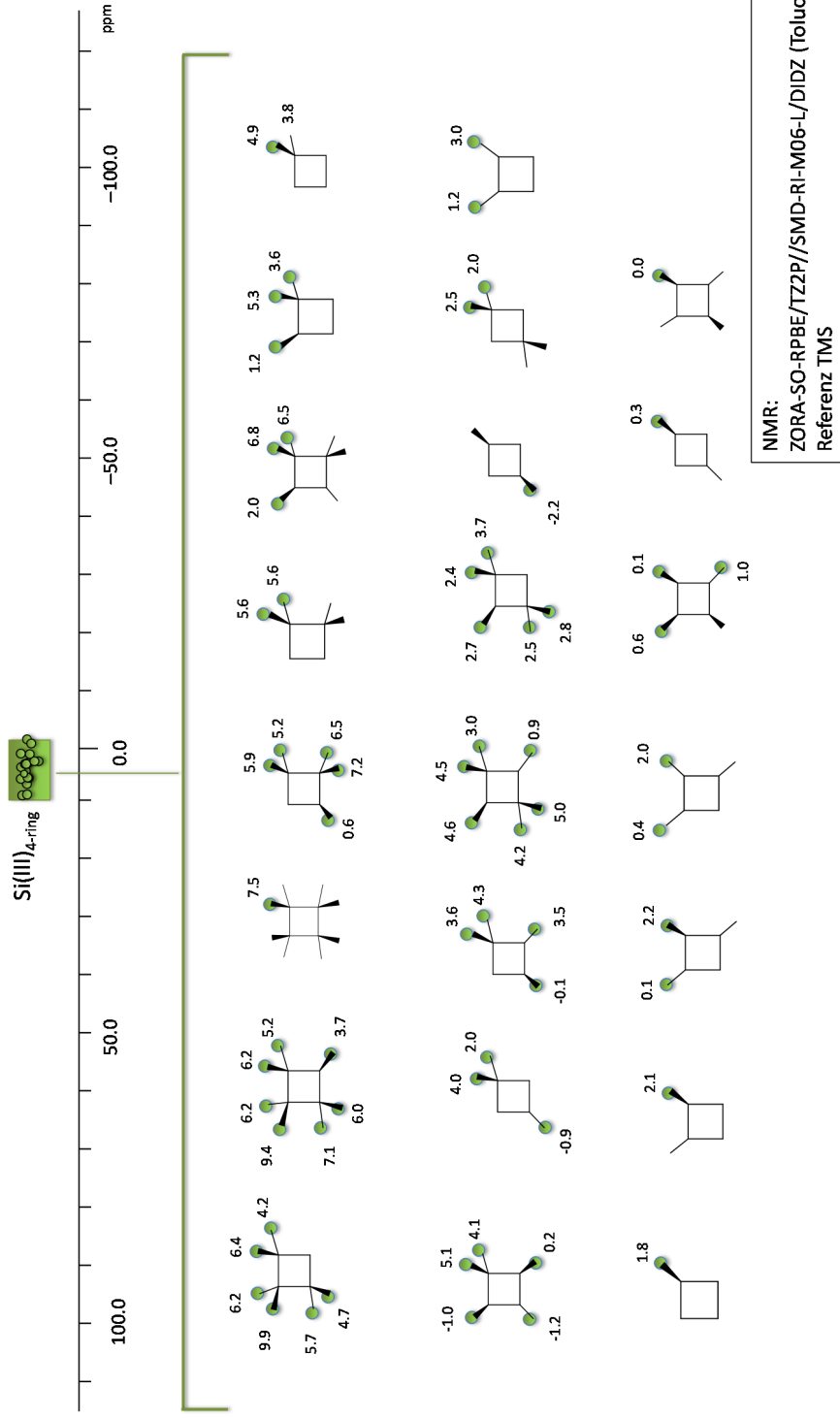
**Abbildung 60** Zusammenfassende Darstellung der <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen von cyclo-Chlortrisilanen. Referenz ist hierbei TMS. Die Verwendete Methoden COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



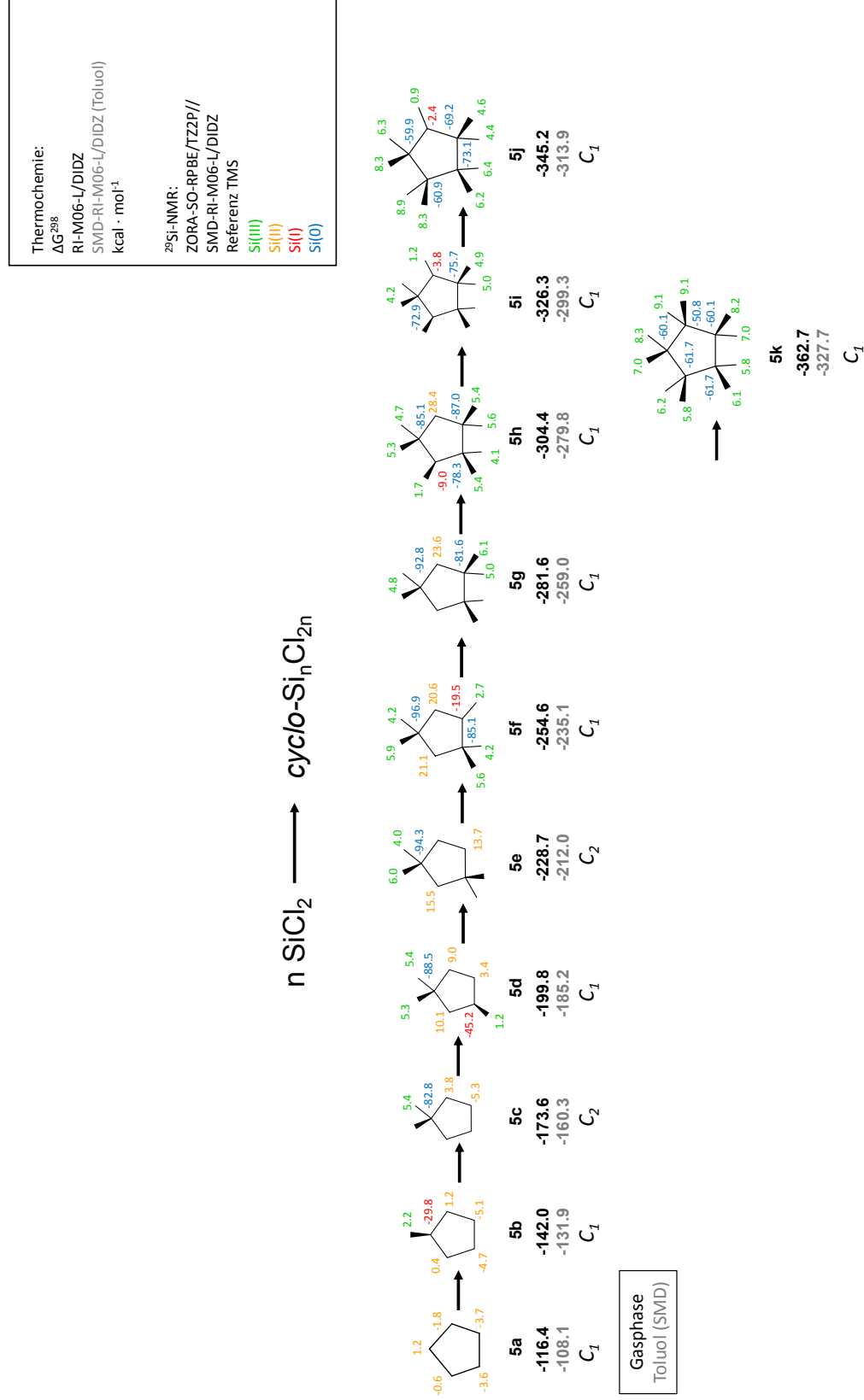
**Abbildung 61** Zusammenfassende Darstellung der <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen und Thermochemie von *cyclo*-Chlortetrasilanen. Die Verwendete Metho-  
den COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



**Abbildung 62** Zusammenfassende Darstellung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von cyclo-Chlortetrasilanen. Die Verwendete Methoden COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



**Abbildung 63** Zusammenfassende Darstellung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von *cyclo*-Chlortetrasilanen. Die Verwendete Methoden COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



**Abbildung 64** Zusammenfassende Darstellung der <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen und Thermochemie von *cyclo*-Chlorpentasilanen. Die Verwendete Methode den COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



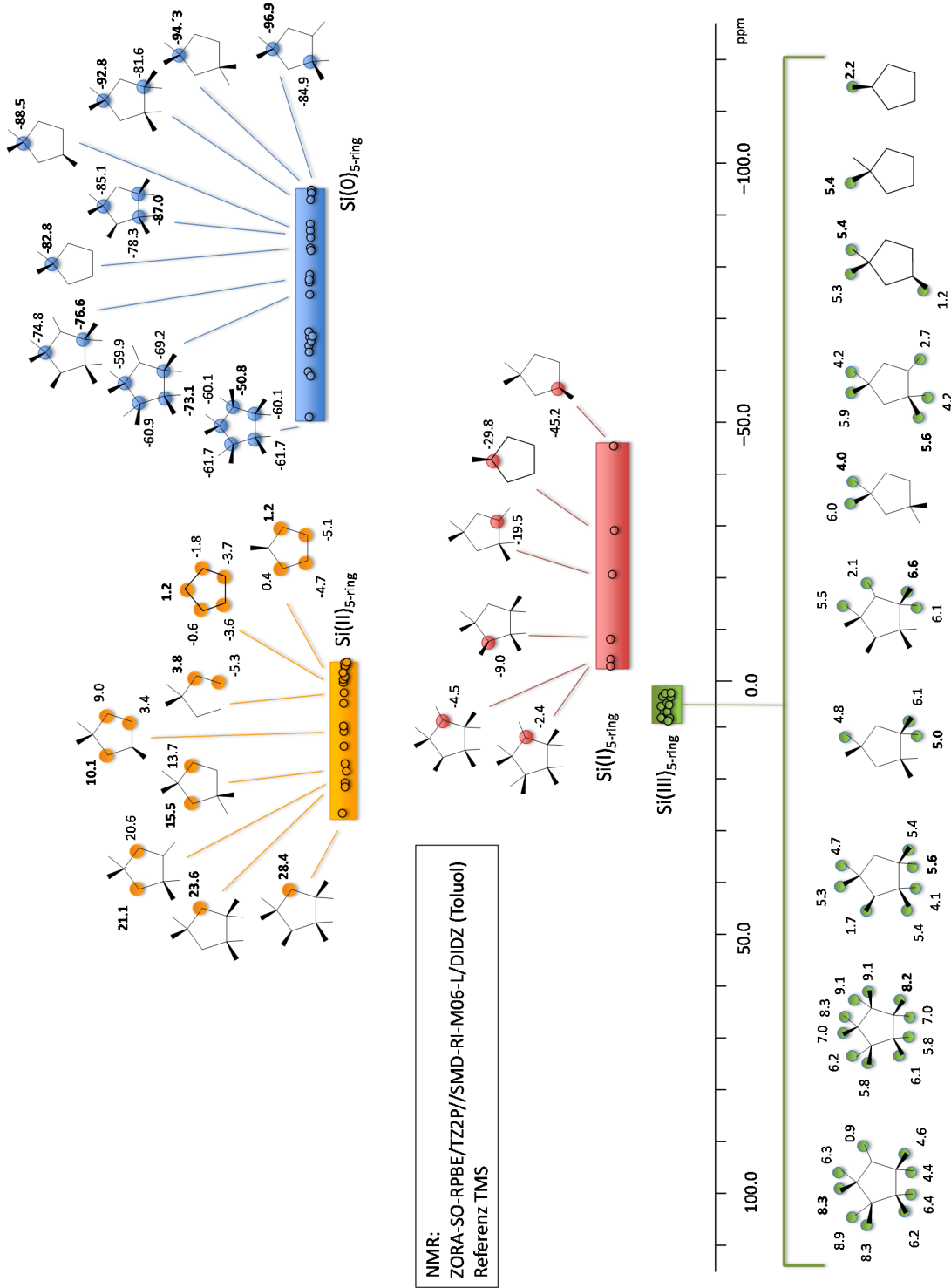
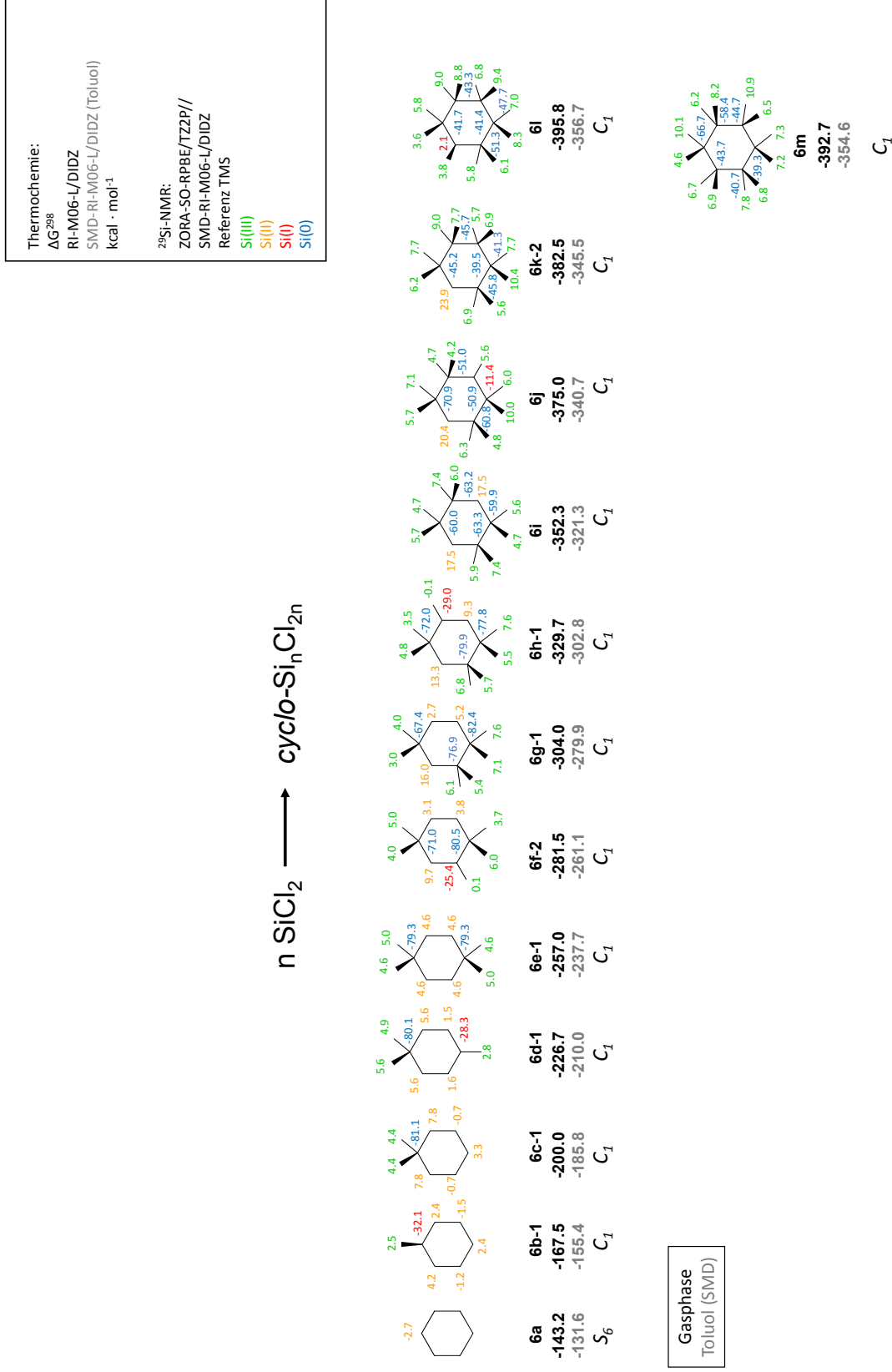
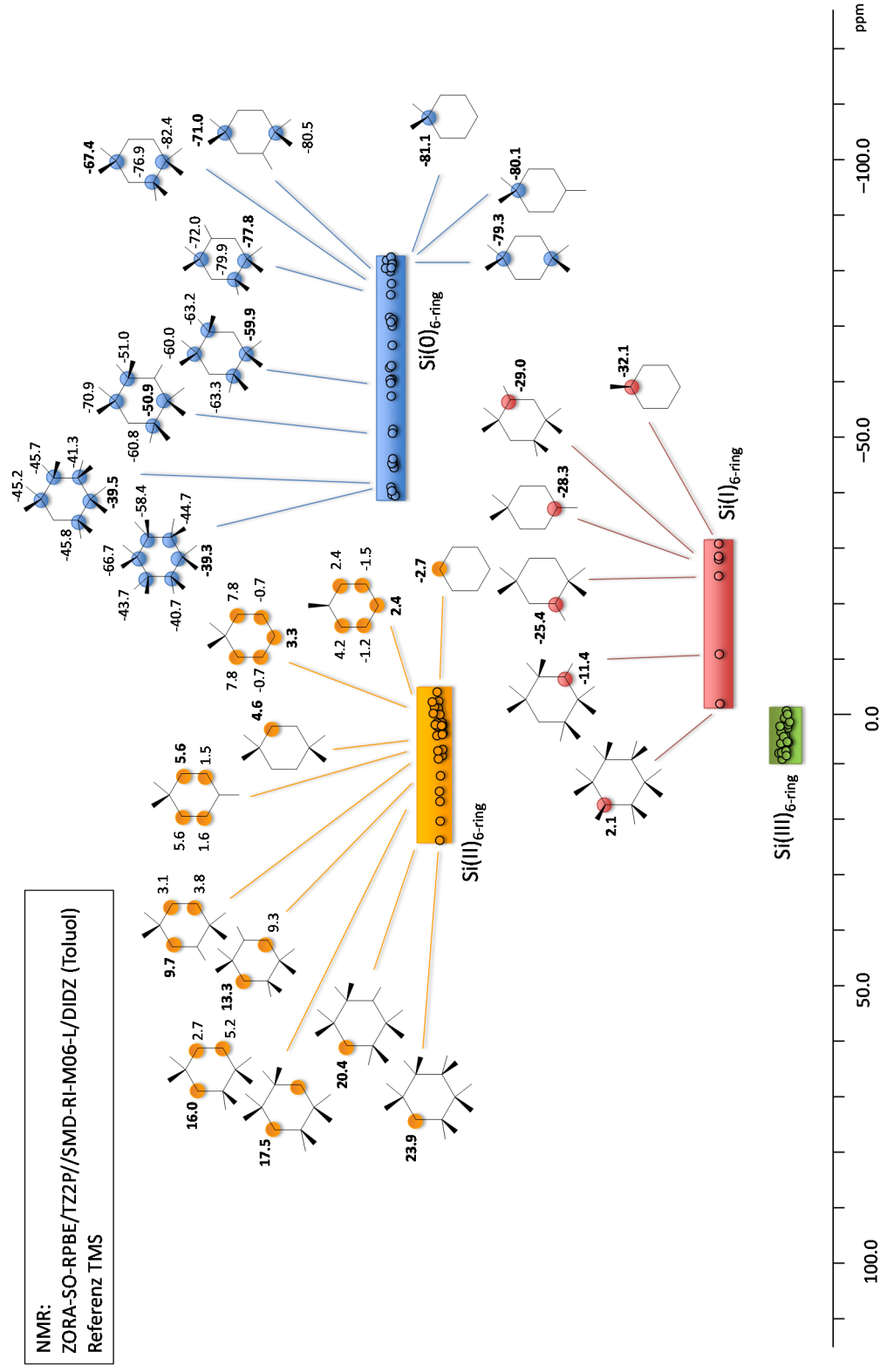


Abbildung 65

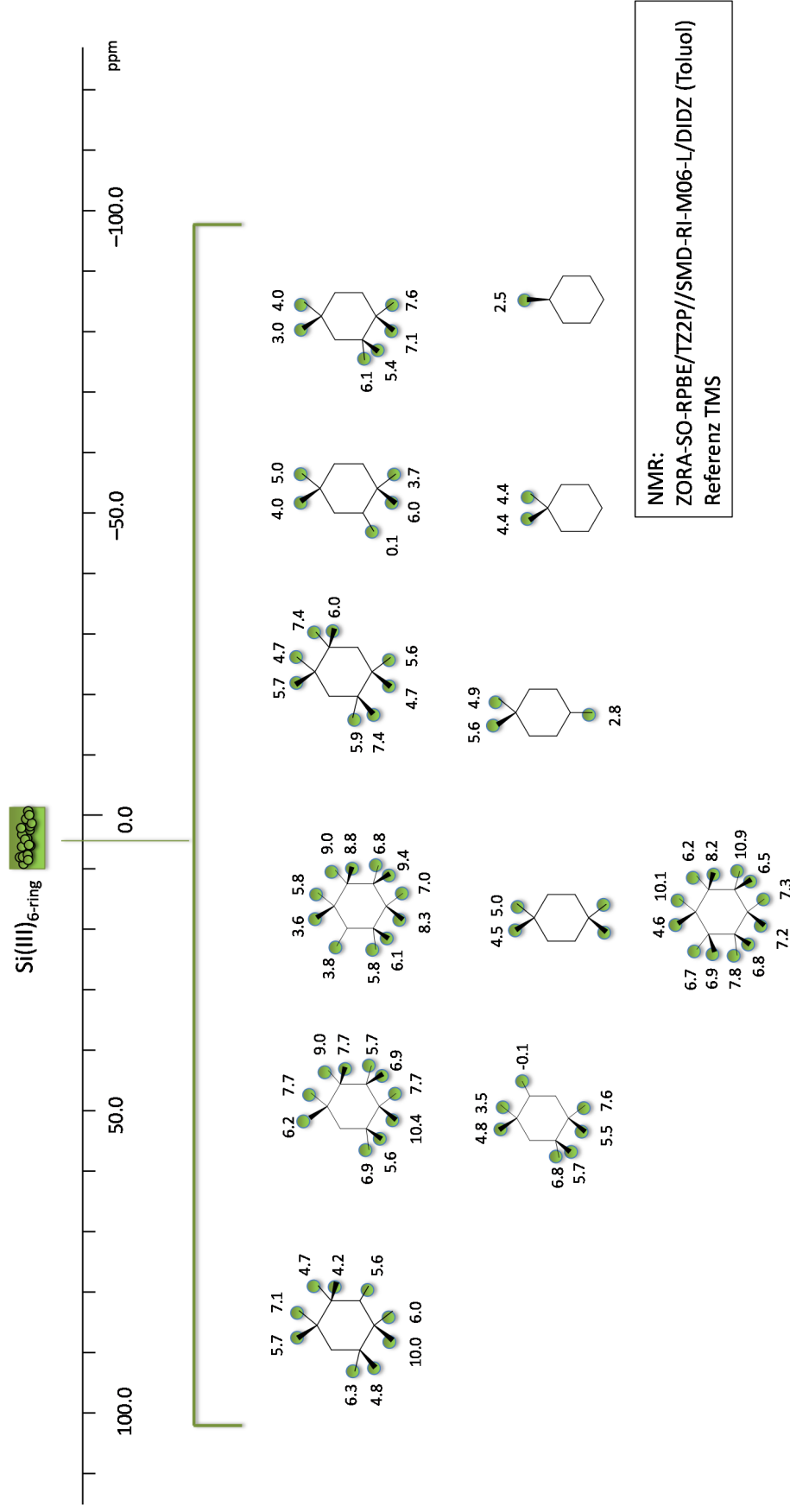
Zusammenfassende Darstellung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von cyclo-Chlorpentasilanen. Die Verwendete Methoden COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



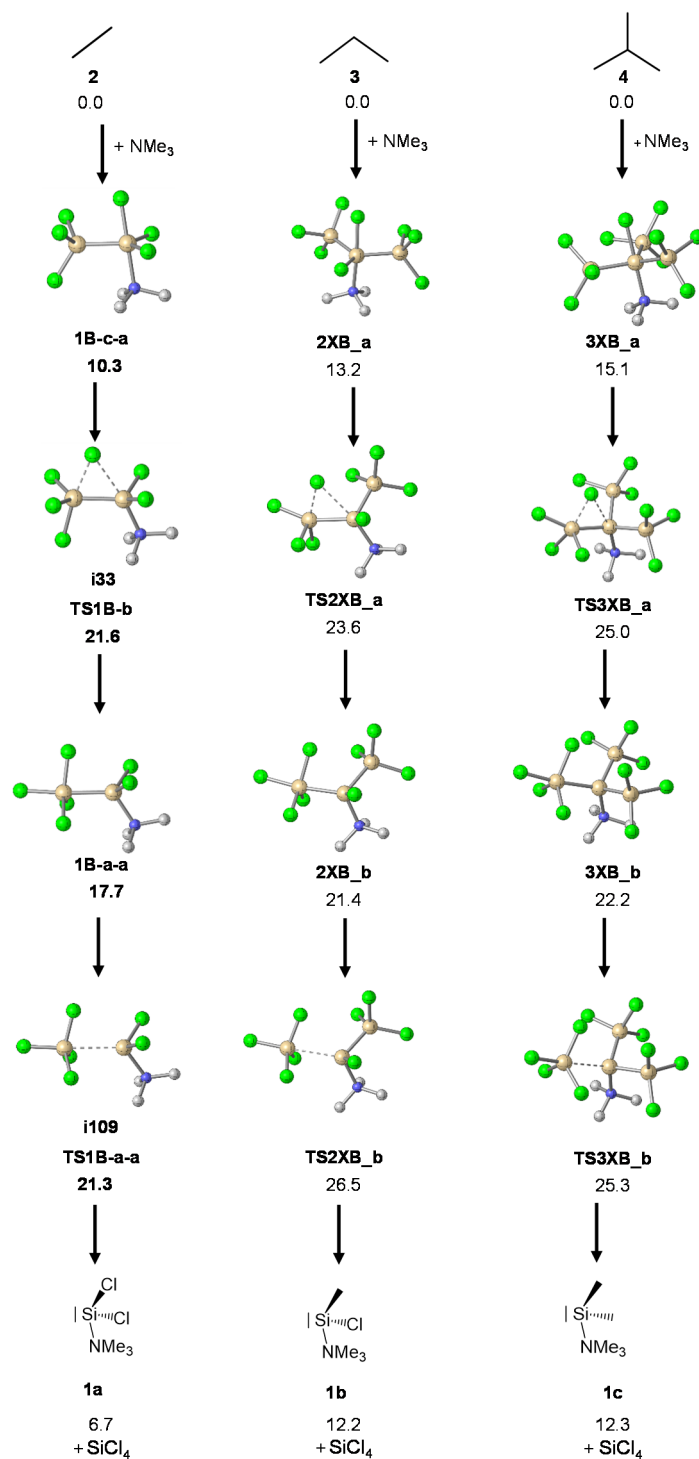
**Abbildung 66** Zusammenfassende Darstellung der <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen und Thermochemie von cyclo-Chlorhexasilanen. Die Verwendete Methoden COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



**Abbildung 67** Zusammenfassende Darstellung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von *cyclo*-Chlorhexasilanen. Die Verwendete Methoden COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).

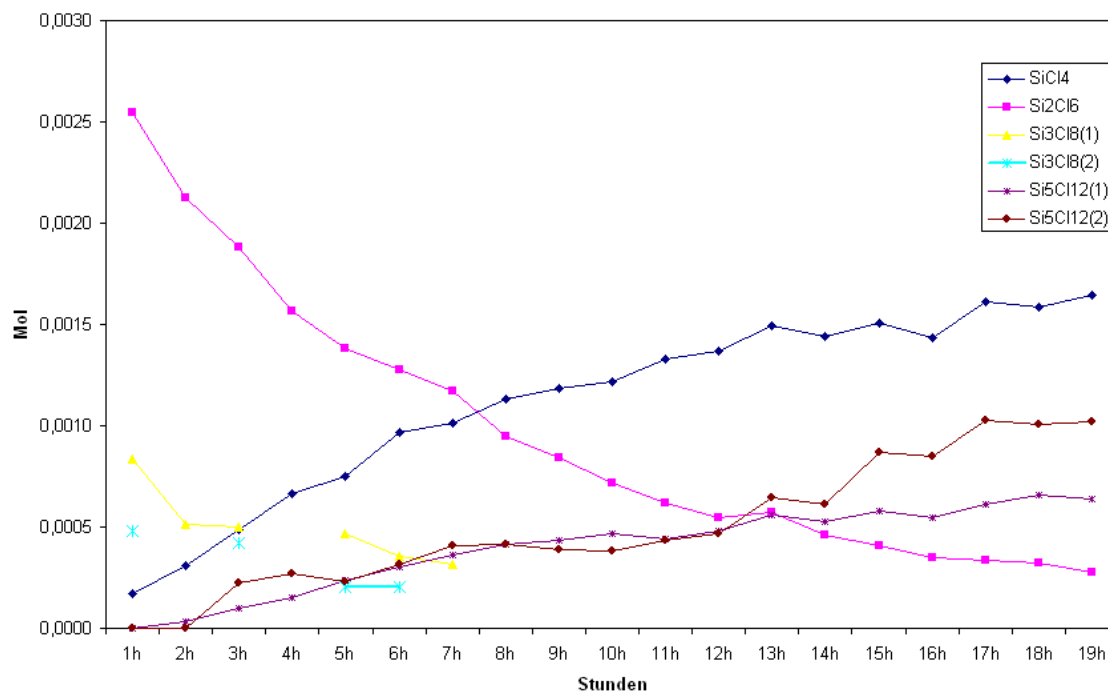


**Abbildung 68** Zusammenfassende Darstellung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von cyclo-Chlorhexasilanen. Die Verwendete Methoden COSMO-ZORA-SO-RPBE/TZ2P//SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol).



Schema 52

Darstellung der Reaktionsschritte zur Bildung von Silylsilylenen berechnet mit der Methode SMD-RI-M06-L/DIDZ (Toluol) in kcal/mol.



**Abbildung 69** Molmengen der Edukte und Produkte der Umlagerungsreaktion von Hexachlordisilan mit Dimethylethylamin im Verhältnis 1000:1; Blau = SiCl<sub>4</sub>. Rosa = Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Gelb = -SiCl<sub>3</sub> des Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>. Türkis = -SiCl<sub>2</sub>- des Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>. Lila = -SiCl<sub>3</sub> des Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>. Braun = -Si des Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>.

## 6.2 Übersicht zu publizierten Ergebnissen

Die Promotionsschrift enthält Daten, die während meiner Promotionszeit entstanden sind. Diese wurden unter Aufsicht meines Doktorvater Prof. Dr. Holthausen erstellt und veröffentlicht. Die erstellten Daten sind hinterlegt. Beiträge von Kooperationspartnern, Kollegen und mir sind aufgelistet. Der größte Teil meiner Promotionsschrift ist in Fachverlagen veröffentlicht.

Kapitel 3.1 und 3.3 sind in Teilen in folgender Veröffentlichung beinhaltet:

„*Thermal Synthesis of Perchlorinated Oligosilanes: A Fresh Look at an Old Reaction*“, F. Neumeyer, J. I. Schweizer, L. Meyer, A. G. Sturm, A. Nadj, M. C. Holthausen, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12399.

- Abbildung 1.** <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum Dr. Felix Neumeyer<sup>[a]</sup>
- Schema 11.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau *SiCl<sub>2</sub>; 4a; 5a; 5b; 6a; TS1; TS2; TS4; TS5*, Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Schema 12c.** Rohdaten für Scan, Julia I. Schweizer<sup>[b]</sup>
- Schema 15.** Aus eigener Publikation entlehnt: F. Neumeyer, J. I. Schweizer, L. Meyer, A. G. Sturm, A. Nadj, M. C. Holthausen, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12399.  
Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau *5c; 3d; 6c; TS7ab; TS8ab*, Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Tabelle2.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Tabelle3.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau und <sup>29</sup>Si-NMR-chemische Verschiebungen *Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>; Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>; iso-Si<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>; neo-Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>*, Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Tabelle 6.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau und <sup>29</sup>Si-NMR-chemische Verschiebungen *Si<sub>3</sub>\_0; Si<sub>3</sub>\_1; Si<sub>3</sub>\_2a; Si<sub>3</sub>\_3; Si<sub>3</sub>\_3a; Si<sub>3</sub>\_4b; Si<sub>3</sub>\_5; Si<sub>3</sub>\_6*, Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Tabelle 7.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau und <sup>29</sup>Si-NMR-chemische Verschiebungen *Si<sub>4</sub>\_0; Si<sub>4</sub>\_2b; Si<sub>4</sub>\_2c; Si<sub>4</sub>\_2d; Si<sub>4</sub>\_3; Si<sub>4</sub>\_3a; Si<sub>4</sub>\_4; Si<sub>4</sub>\_4a; Si<sub>4</sub>\_4b; Si<sub>4</sub>\_5; Si<sub>4</sub>\_5a; Si<sub>4</sub>\_5b; Si<sub>4</sub>\_6; Si<sub>4</sub>\_6a; Si<sub>4</sub>\_7; Si<sub>4</sub>\_8*, Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Tabelle 8.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau und <sup>29</sup>Si-NMR-chemische Verschiebungen *Si<sub>5</sub>\_0; Si<sub>5</sub>\_1; Si<sub>5</sub>\_2; Si<sub>5</sub>\_3; Si<sub>5</sub>\_4; Si<sub>5</sub>\_6; Si<sub>5</sub>\_8*, Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Tabelle 9.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau und <sup>29</sup>Si-NMR-chemische Verschiebungen *Si<sub>6</sub>\_0 bis Si<sub>6</sub>\_11*, Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Schema 18.** Aus eigener Publikation entlehnt: F. Neumeyer, J. I. Schweizer, L. Meyer, A. G. Sturm, A. Nadj, M. C. Holthausen, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12399.

Kapitel 3.4 ist in Teilen in folgender Veröffentlichung beinhaltet:

„*Unraveling the Amine-Induced Disproportionation Reaction of Perchlorinated Silanes-A DFT Study*“, J. I. Schweizer, L. Meyer, A. Nadj, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14328.

- Schema 2.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau *SiCl<sub>2</sub>; SiCl<sub>4</sub>; Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> TS1*; Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Abbildung 1.** Rohdaten 2a, 2b, 2c Julia I. Schweizer<sup>[2]</sup>, NBO Wechselwirkungen Dr. Lioba Meyer<sup>[b]</sup>
- Abbildung 2.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau; Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Schema 3.-6.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau; Andor Nadj<sup>[b]</sup>
- Schema 7.** Rohdaten Julia I. Schweizer<sup>[b]</sup>
- Schema 8-9.** Rohdaten für Optimierungen auf RI-M06-L/6-31+G(d,p)-Niveau; Andor Nadj<sup>[b]</sup>

**Abbildung 3.** Rohdaten Dr. Lioba Meyer<sup>[b]</sup>

**Abbildung 4.** Rohdaten Dr. Martin Diefenbach<sup>[b]</sup>

[a] Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Anorganische Chemie (Arbeitskreis Auner),  
Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main

[b] Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Anorganische Chemie (Arbeitskreis Holthausen),  
Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main



## 7 Erklärung und Versicherung

### Erklärung

Ich, Andor Nadj, erkläre hiermit, dass ich mich bisher keiner Doktorprüfung im Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Bereich unterzogen habe.

Kelkheim den 01.09.2019



Andor Nadj

### Versicherung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Titel

„Quantenchemische Untersuchungen zur Reaktivität von Chlorsilanen und Silylenen“

selbstständig verfasst und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass schriftliche Entlehnungen nicht stattgefunden haben, soweit sie in dieser Arbeit nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der entsprechenden Schrift bezeichnet sind.

Ich versichere, die Grundsätze der guten wissenschaftlichen Praxis beachtet, und nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben.

Kelkheim den 01.09.2019



Andor Nadj