Die Anwendung von Organoelementkationen der Gruppe 14 in der CF-Aktivierung und theoretische Studien zu Verbindungen mit einem zweifach koordinierten Siliciumatom

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von Frau

Diplom-Chemikerin Nicole Lühmann

geboren am 15. Mai 1980 in Soltau

Aldenhoven, Oktober 2011

Diese Arbeit wurde zwischen Oktober 2007 und Januar 2011 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas Müller an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Gutachter:	Prof. Dr. Thomas Müller
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Tag der Disputation:	13. Mai 2011

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Anwendung von Organoelementkationen, speziell von Disilylkationen, in der katalytischen CF-Aktivierung untersucht. Disilylkationen lassen sich in drei Gruppen einteilen. In bissilylierten Hydronium-Ionen werden zwei Siliciumatome durch ein Wasserstoffatom in einer 2-Elektronen-3-Zentrenbindung miteinander verbrückt. Ein Halogenatom nimmt die verbrückende Position in bissilylierten Halonium-Ionen ein. In beiden Typen tragen die Siliciumatome die positive Ladung. In bissilylierten Arenium-Ionen hingegen wird die positive Ladung über das konjugierte System des verbrückenden Aromaten verteilt. Die in dieser Arbeit verwendeten Disilylkationen werden in einer Hydridtransfer-Reaktion aus 1,8-Disilylnaphthalinen hergestellt. Hierbei sind durch stufenweise Silylierung von 1,8-Dibromnaphthalin auch Disilylnaphthaline mit unterschiedlich substituierten Silylgruppen zugänglich gemacht worden.

Alle untersuchten Disilylkationen sind in der Lage die CF-Bindung auch katalytisch zu aktivieren. Hierbei werden zwei Reaktionen genauer untersucht. In der Hydrodefluorierungsreaktion wird ein Fluoralkan mit Triethylsilan und katalytischen Mengen des Disilylsalzes zu einem Alkan und Triethylfluorsilan umgesetzt. An Hand von Reaktionskinetiken wird der zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismus studiert und basierend auf den experimentellen Daten ein Reaktionsmechanismus entwickelt. Durch den Einsatz von silylsubstituierten Aromaten kann die CF-Aktivierung mit einer CC-Knüpfungsreaktion in einer Kreuzkupplungsreaktion kombiniert werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit theoretischen Studien zu zweifach koordinierten Silicium-Verbindungen. In Trisilaallenen ist ein Siliciumatom mit zwei weiteren Siliciumatomen über kumulierte Doppelbindungen miteinander verknüpft. Diese Verbindungsklasse kann aber auch als divalente Si(0)-Spezies beschrieben werden, die durch die Koordination durch zwei Silylen-Einheiten stabilisiert wird. In dem einzigen isolierten Trisilaallen ist das Si-Si-Si-Gerüst im Gegensatz zu dem Kohlenstoffanalogon abgewinkelt. In dieser Arbeit kann ein Zusammenhang zwischen dem elektronischen Einfluss der Silylen-Einheiten auf den Energiegewinn der Abwinklung des Si-Si-Si-Gerüsts in Trisilaallenen hergestellt werden. In Silinen ist ein Siliciumatom über eine Dreifachbindung mit einem Kohlenstoffatom verknüpft. Bisherige theoretische Studien zeigen, dass Siline thermodynamisch instabil sind und zu Silavinylidenen umlagern können. In dieser Arbeit werden Siline mit Substituenten am Silicium- und Kohlenstoffatom, die sich sowohl sterisch als auch elektronisch unterscheiden, untersucht. Hierbei werden die experimentell relevanten Unterschiede zwischen isomeren Silinen und Silavinylidenen, wie thermodynamische Stabilität, Bindungslängen und spektroskopischen Eigenschaften berücksichtigt.

Abstract

This work deals with the utilization of organoelement cations, in particular disilyl cations, for catalytic CF activation. Disilyl cations can be divided into three groups. In bissilylated hydronium ions, two silicon atoms are linked by a hydrogen atom in a 2-electron-3-center bond. A halogen atom replaces this bridging function in bissilylated halonium ions. Both types have in common that the silicon atoms are carrying the positive charge. In bissilylated arenium ions, though, the positive charge is delocated over the conjugated system of the bridging aromatic system. The disilyl cations used in the course of this work are prepared in a hydride transfer reaction, starting from 1,8-disilanaphthalene. By stepwise silylation of 1,8-dibromonaphthalene, other disilyl naphthalenes with differently substituted silyl functions have been made available.

All studied disilyl cations are able to activate a CF bond catalytically. Two reactions are considered in detail. In the hydrodefluorination reaction, a fluoroalkane is brought to reaction with triethyl silane and catalytical amounts of the disilyl salt. The reaction results in an alkane and triethyl fluorosilane. The reaction kinetics of this reaction are studied to evaluate the underlying reaction mechanism. On the basis of these experiments, a reaction mechanism is proposed. By utilization of silyl substituted aromatic systems, the CF activation can be combined with a CC coupling reaction in a cross coupling reaction.

The second part of this work deals with theoretical studies of twofold coordinated silicon compounds. In trisilaallenes, a silicon atom is linked to two other silicon atoms with cumulenic double bonds. This class of compounds, however, may also be described as divalent Si(0) species being stabilized by coordination with two silylene units. In the first isolated trisilaallene, the Si-Si-Si backbone is bent, other than for the carbon analogue. In this work, a connection between the electronic influence of the silylene unit on the energy gain of the bending of the Si-Si-Si backbone in trisilaallenes is established. In silynes, a silicon atom is linked to a carbon atom with a triple bond. Former theoretical studies show that silynes are thermodynamically unstable and isomerize into silavinylidenes. In this work, silynes with substituents at the silicon and the carbon atom with sterical as well as electronic differences are studied. The experimentally relevant differences between isomeric silynes and silavinylidenes, namely thermodynamical stability, bond lengths and spectroscopic characteristics, are considered in these studies.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. T. Müller für die interessante Themenstellung, die stets gute Betreuung während dieser Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft bedanken.

Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus gilt mein weiterer Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau M. Rundshagen, Herrn D. Neemeyer und Frau A. Tschirne danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der unzähligen NMR-Spektren. Für die Messung der Massenspektren bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. F. Fabretti. Bei Wolfgang Saak und Detlef Haase bedanke ich mich für die zügigen Einkristallstrukturanalysen. Für die vielen kleinen Fragen Rund um den Cluster und anderen Netzwerkproblemen bedanke ich mich bei R. Koch. Für die neu entworfenen Glasgeräte möchte ich mich bei den Glasbläserinnen K. Glaser und K. Grittner bedanken.

Besonders möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe Müller bedanken. Für die Bereitstellung von Chemikalien und fachlicher Untertützung richte ich meinen Dank an Frau Dr. A. Schäfer und Frau M. Ahrensen. Bei Herrn R. Schmidt bedanke ich mich für die Durchführung der gaschromatographischen Analysen. Für die gute Bürolaune möchte ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitdoktoranden bedanken: Andrea, die man immer so schön aufziehen kann, Nadine, die immer für frische Luft, Süßes und Taschentücher gesorgt hat, Claudia für ein bisschen mehr Ordnung im Labor, Patrick und André für die vielen Diskussionen fachlicher und nichtfachlicher Art, Matti für seine Ergebnisse aus dem Forschungspraktikum und Robin für die offen gelassenen Baustellen. Des Weiteren gilt mein Dank unseren Azubis und Praktikanten, vor allem Natalie Kordts, die mich bei der Messung der Reaktionskinetiken unterstützt haben.

Ich möchte mich an dieser Stelle auch bei meinen Kommilitonen und Freunden bedanken, mit denen ich Praktikumsfrust, leckeres Mensaessen und viele Stunden in der Caféte geteilt habe. Und Martina, Dir danke ich für das gemeinsame Ertragen gewisser Tutoren: manche Bilder haben sich einfach ins Gehirn eingebrannt.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich vor und während des Studiums immer unterstützt und mir gerade in der letzten Zeit der Promotion auch tatkräftig geholfen hat. Dir, Sascha, möchte ich danken, dass du mich immer wieder aufgebaut, mich ertragen und an den Computer zurückgeschickt hast. Ohne Dich hätte ich es so nicht geschafft.

Inhaltsverzeichnis

1 Organoelementkationen und ihre Anwendung in der CF-Aktivierung 1

1.1 Einführung . . . 1

1.1.1 Disilylkationen . . . 1

1.1.2 CF-Aktivierung . . . 10

1.2 Aufgabenstellung . . . 15

1.3 Ergebnisse und Diskussionen . . . 17

1.3.1 Synthese von neuen Katalysatoren . . . 17

1.3.2 Kinetische Untersuchungen von Hydrodefluorierungsreaktionen . . . 33

1.3.3 CC-Knüpfung . . . 65

1.3.4 Synthese von Verbindungen mit einer E-H-Si-Verbrückung . . . 73

1.4 Zusammenfassung . . . 76

1.5 Experimenteller Teil . . . 82

1.5.1 Allgemeine Methoden, Chemikalien und Lösungsmittel . . . 82

1.5.2 Analysemethoden . . . 82

1.5.3 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen . . . 84

1.5.4 Kinetiken . . . 102

1.5.5 C-C-Knüpfungsreaktionen . . . 123

1.5.6 Kristallographische Daten . . . 130

1.6 Theoretischer Teil . . . 132

2 Trisilaallene 135

2.1 Einleitung . . . 135

2.2 Ergebnisse und Diskussion . . . 136

2.3 Zusammenfassung . . . 141

2.4 Methodischer Teil . . . 142

3 Siline 145

3.1 Einleitung . . . 145

3.2 Aufgabenstellung . . . 147

3.3 Ergebnisse und Diskussion . . . 147

3.4 Methodischer Teil . . . 158

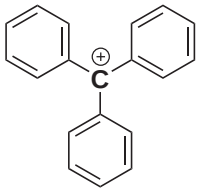
4 Verbindungen **163**

5 Literaturverzeichnis **171**

6 Eigene Veröffentlichungen **177**

1 Organoelementkationen und ihre Anwendung in der CF-Aktivierung

Die Organoelementkationen der Gruppe 14 stellen in vielen Reaktionen wichtige Intermediate dar. Besonders die Carbokationen sind hier sehr gut untersucht. Schon vor 110 Jahren berichteten Norris[1,2] und Kehrmann[3,4] unabhängig voneinander über die Synthese des tiefgelben Tritylkations **1**. Baeyer erkannte ein Jahr später den Zusammenhang zwischen der salzartigen Struktur der Verbindung und der intensiven Farbe.[5,6]



1

In den darauffolgenden Jahren wurde die wichtige Rolle der Carbokationen als Intermediate in Umlagerungsreaktionen wie z. B. der Wagner-Meerwein-Umlagerung aufgeklärt.[7] George Olah konnte in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts das erste trialkylsubstituierte Carbokation mit Hilfe von Supersäuren synthetisieren und NMR-spektroskopisch charakterisieren.[8] Dies und die darauf folgenden Arbeiten auf diesem Gebiet wurden 1994 mit dem Nobelpreis geehrt.[9] Obwohl die Chemie der Carbokationen über einen so langen Zeitraum intensiv untersucht wurde, war das schwerere Homologe der Carbokationen, die trivalenten Silylkationen (Silyliumionen), lange Zeit unbekannt.

1.1 Einführung

1.1.1 Disilylkationen

Silylkationen sind trivalente Siliciumverbindungen mit einer positiven Ladung. Das Siliciumatom ist planar von den organischen Resten umgeben (Abb. 1.1). Obwohl theoretische Studien den Silylkationen dem Kohlenstoffanalogon gegenüber eine höhere Stabilität zusagen,[10] erfordert die Synthese und Isolierung dieser Kationen besondere, schwach nucleophile Reaktionsbedingungen. Die 6-Valenzelektronen-Spezies ist ein starkes Elektrophil. Anionen, wie sie in der Kohlenstoffchemie verwendet werden, sind zu nucleophil

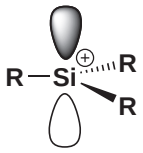


Abbildung 1.1: Silylkation.

für die Silylkationen. So bilden Triflate oder Perchlorate kovalente Kontakte zu den Silylkationen aus. Um solch einen kovalenten Kontakt zwischen Silylkation und Anion zu vermeiden, sind schwach nucleophile Gegenionen nötig. Zu diesen Anionen zählt das perfluorierte Phenylborat $[B(C_6F_5)_4]^-$ (Tetrakispentafluorophenylborat, TPFPB, Abb. 1.2a). Die Löslichkeit von Silylsalzen mit diesem Anion in aromatischen Lösungsmitteln ist für die NMR-Spektroskopie ausreichend. Auf Grund der symmetrischen Struktur des Anions sind die Kristallisationseigenschaften der TPFPB-stabilisierten Kationen schlecht. Eine weitere Klasse schwach nucleophiler Anionen sind die Carboranate $[CB_{11}H_6X_6]^-$ (X=H, Cl, Br, Me; Abb. 1.2b). Diese zeichnen sich durch bessere Kristallisationseigenschaften aus. Allerdings ist die Löslichkeit sehr gering, so dass NMR-Spektroskopie nur schlecht möglich ist.

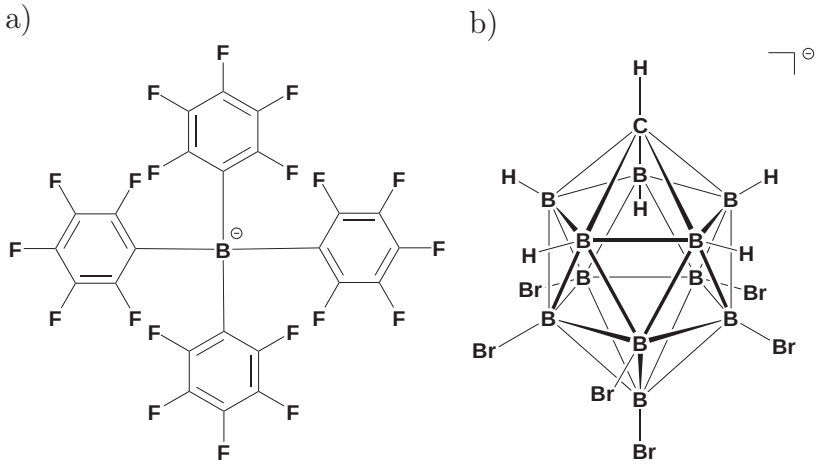


Abbildung 1.2: Verwendete schwach nucleophile Anionen: a) perfluoriertes Phenylborat, TPFPB; b) Carboranat, X=Br.

Silylkationen können durch Hydridtransfer-Reaktionen synthetisiert werden (Abb. 1.3). Hierbei wird die höhere thermodynamische Stabilität des Silylkations gegenüber Carbokationen ausgenutzt. In der Hydridtransfer-Reaktion wird ein Carbokation mit den entsprechend substituierten Silanen umgesetzt.[11] Dabei abstrahiert das Carbokation das Wasserstoffatom des Silans. Das Silylkation reagiert nicht mit dem entstandenen Alkan zurück. Diese Methode versagt aber bei großen Resten, da das Reaktionszentrum sterisch geschützt wird. Eine weitere Syntheseroute verläuft über einen elektrophilen Angriff ei-

nes Allylsilans.[12] Das Elektrophil greift die Allylgruppe endständig an. Es bildet sich ein β-silylsubstituiertes Carbokation aus. Die positive Ladung wird auf das Silicumatom lokalisiert, die Allylgruppe wird vollständig auf das Elektrophil übertragen. Der Allylrest verlagert das Reaktionszentrum aus dem sterisch geschützen Bereich hinaus, so dass selbst Silane mit größeren Resten eine Reaktion eingehen können.

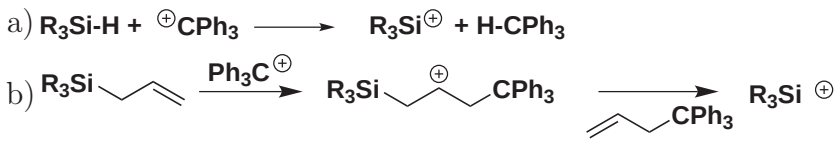
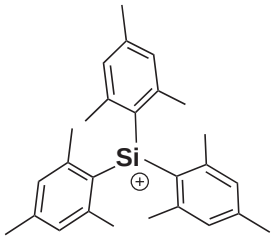
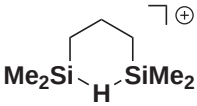


Abbildung 1.3: Syntheserouten zu Silylkationen: a) Hydridtransfer-Reaktion; b) Allylabspaltung.

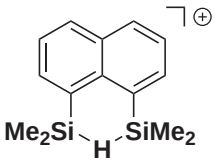
Das reaktive, elektrophile Zentrum des Silylkations kann durch sterische Überfrachtung vor nucleophilen Angriffen geschützt werden. Das Trimesitylsilyliumion **2** ist das erste freie Silyliumion, bei dem das Silciumatom nicht in direktem Kontakt zum Anion oder zu dem Lösungsmittel steht. Lambert und Zhao konnten **2** erstmals NMR-spektroskopisch nachweisen.[13] Die Synthese erfolgte über die Allylabspaltung. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt ein Signal im tiefen Feld bei δ=226, das sowohl vom Lösungsmittel als auch von den verwendeten Elektrophilen der Synthese unabhängig ist. Von **2**-[$HCB_{11}Me_5Br_6$] konnten Kristalle gewonnen werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.[14] Die molekulare Struktur von **2** zeigt ein trigonal planar umgebenes Siliciumatom. Die Abstände des Kations zu dem Anion oder zu Lösungsmittelmolekülen ist größer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Damit kann eine kovalente Wechselwirkung ausgeschlossen werden.



2



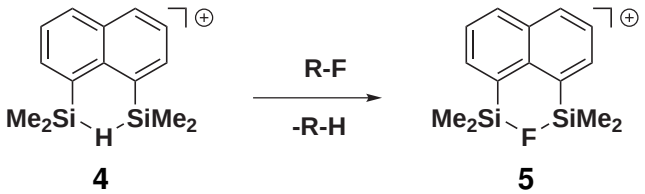
3



4

Wie von den Lewis-Säuren der Gruppe 13 bekannt,[15] sind auch Silylkationen in der Lage, ihr Elektronendefizit durch Ausbildung von Mehrzentrenbindungen auszugleichen. Das erste intramolekular stabilisierte Disilylkation **3** wurde von Müller[16] NMR-spektroskopisch charakterisiert und seine Existenz quantenchemisch bestätigt. Das Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum für das verbrückende Wasserstoffatom ist, verglichen mit dem Edukt, ins hohe Feld verschoben. Im ^{29}Si-NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei δ=76.7 mit einer

Kopplungskonstante von $^1J_{SiH}$=39 Hz zu finden. Damit hat die ^1J-Kopplungskonstante vom Edukt zum Kation um 140.9 Hz abgenommen, was einer Schwächung der SiH-Bindung entspricht. Tieftemperaturmessungen zeigen keinen Hinweis auf einen dynamischen Wechsel des Wasserstoffatoms von einem Siliciumatom auf das andere. Daher lassen die NMR-Daten auf eine symmetrische Dreizentrenbindung in dem Kation **3** schließen. Allerdings ist **3** thermisch nicht stabil. Der Austausch des Alkylrückgrats durch ein starreres Naphthylgerüst sorgt für eine thermische Stabilisierung.[17] Das bissilylierte Hydroniumion **4** bleibt über mehrere Tage bei 90°C in Toluol erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten des naphthylsubstituierten Hydroniumions **4**-TPFPB sind mit denen von **3**-TPFPB vergleichbar. Das zum verbrückenden Wasserstoffatom gehörende Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum ist verglichen mit der Vorstufe hochfeldverschoben. Die Siliciumatome können im ^{29}Si-NMR-Spektrum einem Signal bei 54.5 ppm zugeordnet werden. Die $^1J_{SiH}$-Kopplungskonstante beträgt 46 Hz. Von dieser Verbindung konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 1.4a). Die Winkelsumme der Si-Substituenten beträgt $\sum\alpha$=345.5° bzw. 346.7°. Damit sind die Siliciumatome zwischen einer trigonal planaren Koordination ($\sum\alpha$=360°), wie es für ein Silylkation erwartet wird, und einer tetraedrischen ($\sum\alpha$=328.4°) einzuordnen. Der Fehler für die Position des verbrückenden Wasserstoffatoms ist groß genug, als dass eine unsymmetrische Verbrückung an Hand der Einkristallstrukturanalyse nicht auszuschließen ist. Deshalb wurde die erhaltene Molekülstruktur mit einer quantenchemisch optimierten Geometrie verglichen (Abb. 1.4b). Die Position der Schweratome in der experimentell bestimmten Molekülstruktur stimmt gut mit der quantenchemisch ermittelten Position überein. Ein Rückschluss auf die Position des verbrückenden Wasserstoffatoms ist daher möglich. Sowohl die NMR-spektroskopischen wie auch die Strukturdaten machen die symmetrische Si-H-Si-Mehrzentrenbindung deutlich.



Schema 1.1: Umsetzung von Hydroniumion **4** zum Fluoroniumion **5**.

Durch die Reaktion des bissilylierten Hydroniumions **4** mit Fluoralkanen wird das Wasserstoffatom der Si-H-Si-Brücke durch ein Fluoratom ersetzt (Schema 1.1).[17] Das entstandene Fluoroniumion **5** weist ebenfalls eine symmetrische Verbrückung auf, wie die molekulare Struktur in Abbildung 1.5 zeigt. Die Winkelsummen der Si-Substituenten betragen $\sum\alpha$=345.9° und 347.7° und liegen damit wie bei dem Hydroniumion **4** zwischen

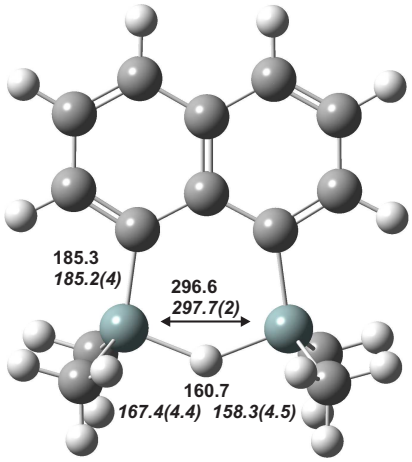
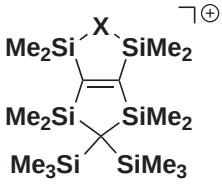


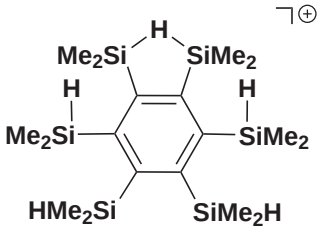
Abbildung 1.4: Molekulare Struktur von **4**; Bindungslängen und -abstände in pm, quantenchemisch optimierte Daten (MP2/6-31G(d,p), normal), experimentelle Daten (kursiv).

trigonal planarer und tetraedrischer Koordination. Dass die Siliciumatome die positive Ladung tragen, wird auch durch deren ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebung deutlich, die mit δ=77 im tiefen Feld liegt. Die chemische Verschiebung sowie die $^{1}J_{\mathrm{SiF}}$-Kopplungskonstante ($^{1}J_{\mathrm{SiF}}$ = 243 Hz) ist mit der des bissilylierten Fluoroniumions **6**(F) ($^{1}J_{\mathrm{SiF}}$ = 229.2 Hz) vergleichbar.[18] Sekiguchi et al. konnten dieses Strukturmotiv auch auf die Haloniumionen **6** mit X=Cl und Br erweitern.[18]



X=F, Cl, Br

6



7

Die Verbindung **7** ist ein Beispiel dafür, dass die Elektrophilie von Silylkationen trotz Ausbildung einer Mehrzentrenbindung noch signifikant ist. Eine Hydridtransfer-Reaktion des vollständig silylsubstituierten Benzols führt zu einem C_{2v}-symmetrischen Kation mit einer Si-H-Si-Mehrzentrenbindung. Die positive Ladung der daran beteiligten Siliciumatome wirkt sich auf die benachbarten Silylgruppen aus. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt drei Signalpaare. Die $^{1}J_{\mathrm{SiH}}$-Kopplungskonstante der Silylgruppen, die an der Mehrzentrenbindung beteiligt sind, beträgt 46 Hz und ist vergleichbar mit derjenigen der bissilylierten Hydroniumionen **3** und **4**. Die Kopplungskonstante der dazu benachbarten Silylgruppen ist dagegen mit $^{1}J_{\mathrm{SiH}}$ = 119 Hz erheblich größer. Die der Mehrzentrenbindung gegenüber-

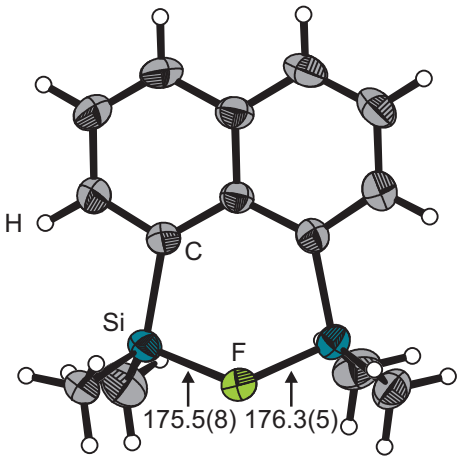
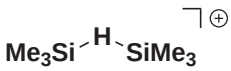


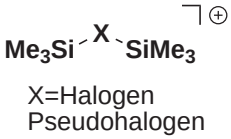
Abbildung 1.5: Einkristallstrukturanalyse des bissilylierten Fluoroniumions **5** (Bindungslängen in pm).[17]

liegenden Silylgruppen haben eine noch höhere Kopplungskonstante von $^1J_{SiH}$ = 171 Hz. Eine niedrige Kopplungskonstante ist damit ein guter Indikator für die Schwächung der SiH-Bindung und die Bildung einer Mehrzentrenbindung.

Eine Stabilisierung der Mehrzentrenbindung ist auch intermolekular zwischen Silylkation und Silan möglich. Die Gruppen von Reed und Schulz präsentierten Kristallstrukturen mit einer Si-X-Si-Mehrzentrenbindung mit X=H (**8**)[19] bzw. X=Halogen, Pseudohalogen (**9**).[20,21] Diese Disilylkationen zeigen unterschiedliche molekulare Geometrien. Das H-verbrückte Hydroniumion besitzt eine fast lineare Si-H-Si-Bindung. Der Si-X-Si-Winkel nimmt bei den Halogenen mit steigender Ordnungszahl ab.

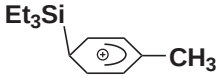


8



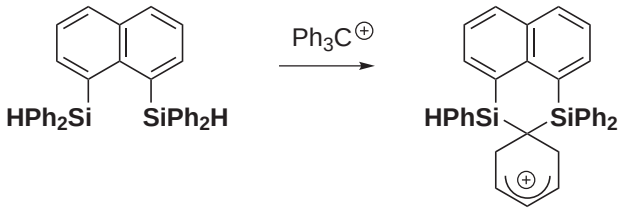
9

Auf Grund der hohen Lewis-Acidität der Silylkationen ist die Wahl des Lösungsmittels eingeschränkt. Silylkationen gehen mit elektronendonierenden Lösungsmitteln Reaktionen ein, die entweder zu Komplexen und damit zur Delokalisation der positiven Ladung oder sogar zur Zersetzung führen. So führt die hohe Elektrophilie der Silylkationen in aromatischen Lösungsmitteln zu einer Koordination, wie die molekulare Struktur des Toluol-stabilisierten Triethylsilyliumions Et_3Si^+ **10** zeigt.[22]

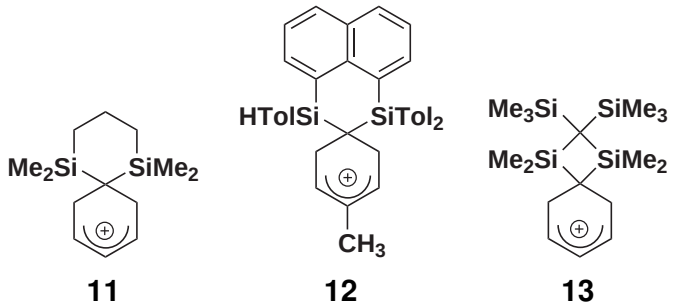


10

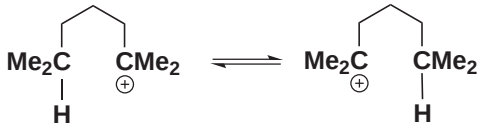
Diese Stabilisierung mit elektronenreichen π-Systemen kann auch intramolekular erfolgen. Führt man eine Hydridtransfer-Reaktion mit arylsubstituierten Disilanen durch, nimmt der Arylrest die verbrückende Position ein (Abb. 1.2). Diese Areniumionen zeichnen sich durch ein alternierendes Bindungsmuster im Arylring aus (verlängerte C_{ipso}-C_{ortho}-Bindung, kurze C_{ortho}-C_{meta}-Bindung und mittlere C_{meta}-C_{para}-Bindung).[23] Es sind Areniumionen mit drei unterschiedlichen organischen Gerüsten bekannt. Während die bissilylierten Areniumionen **11** und **12** die bereits beschriebenen Alkyl- bzw. Naphthylgerüste besitzen, sind in **13** die Siliciumatome nur über ein Gerüstkohlenstoff verbunden. Das Kation **12** weist die beschriebene Alternanz in den Bindungslängen des verbrückenden Arylrings auf. Das Kation **13** hingegen zeigt diese Struktur nicht. Dies wird mit einer Lokalisation der positiven Ladung auf die Siliciumatome begründet.[24] NMR-Spektren von Areniumionen weisen eine Hochfeldverschiebung des *ipso*-C-Atoms im Vergleich zur neutralen Arylverbindung auf.



Schema 1.2: Synthese von bissilylierten Areniumionen.

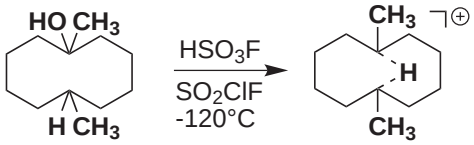


Die Ausbildung von Dreizentrenbindungen ist auch in der Chemie der Carbokationen bekannt. Das zu dem Disilylkation **3** isoelektronische Carbokation **14**, das aus der Arbeitsgruppe Sorensen[25] stammt, ist ein offenkettiges Carbokation. Im Gegensatz zu dem Disilylkation **3** geht **14** eine schnelle, entartete 1,5H-Umlagerung ein (Schema 1.3). Hingegen konnten Sorensen et al.[26] durch die Reaktion des Alkohols **15** mit Trifluormethansulfonsäure eine symmetrische C-H-C-Verbrückung **16** erreichen (Schema 1.4). NMR-Studien zeigten, dass hier kein dynamisches Gleichgewicht, sondern eine symmetrische C-H-C-Dreizentrenbindung vorliegt.



14

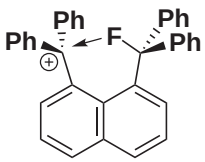
Schema 1.3: Dynamisches Gleichgewicht des offenkettigen Carbokations **14**.



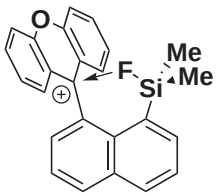
15 **16**

Schema 1.4: Bildung eines H-verbrückten Carbokations.

Hingegen konnten Gabbaï et al.[27] zeigen, dass das zu dem Fluoroniumkation **5** vergleichbare Carbokation **17** unsymmetrisch verbrückt vorliegt. Es liegt eine kovalente CF-Bindung mit einem der beiden an der Brücke beteiligten Kohlenstoffatome vor. Das zweite Kohlenstoffatom ist trigonal planar umgeben, wie es für Carbokationen typisch ist. Der Abstand zwischen dem Fluoratom und dem kationischen Kohlenstoffatom beträgt 244.4 pm und ist länger als die kovalente Bindung, jedoch kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Quantenchemische Berechnungen belegen, dass die CF-Bindung entlang des leeren p-Orbitals des kationischen Kohlenstoffatoms ausgerichtet ist, weshalb eine dative Bindung vom Fluoratom zum Kohlenstoffatom nicht ausgeschlossen werden kann.



17

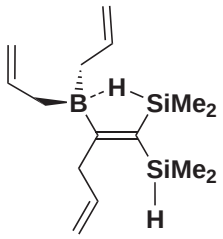


18

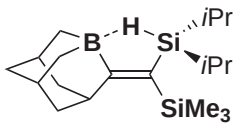
Der Austausch der CF-Gruppe gegen eine SiF-Gruppe führt zu einer vergleichbaren Situation. In der Verbindung **18** liegt eine unsymmetrische Verbrückung vor.[28] In dieser Verbindung ist der CF-Abstand mit 270.3 pm deutlich größer als in **17**. Die SiF-Bindungslänge ist mit 160.9 pm gegenüber neutralen Dimethylarylfluorsilanen nicht verlängert. Das positiv geladene Kohlenstoffatom ist planar umgeben.

Auf Grund ihrer Fähigkeit, aliphatische Fluorkohlenwasserstoffe zu aktivieren, stellen die Disilylsalze **4**-TPFPB potentiell geeignete Katalysatoren für die Hydrodefluorierungsreaktion dar. Diese Reaktion läuft in einem unpolaren Medium ab, in dem die

Löslichkeit der Disilylsalze wegen ihrer ionischen Eigenschaft sehr gering ist. Eine neutrale Verbindung mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften wie **4**-TPFPB sollten eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln bei ähnlicher Reaktivität besitzen. Die R_3Si^+-Gruppe, die für die Reaktivität in der CF-Aktivierung verantwortlich ist, ist isolobal zu der neutralen R_3E-Einheit mit Elementen der Gruppe 13. Verbindungen mit einer E-H-E'-Mehrzentrenbindung zwischen Elementen der Gruppe 13 (E) und der Gruppe 14 (E') sind daher interessante Verbindungen und seit längerem bekannt. Die ersten beschriebenen Verbindungen mit einem Si-H-B-Strukturelement besaßen ein Ethenyl-Rückgrat wie in **19**.[29] Das ^{1}H-Signal des verbrückenden Wasserstoffatoms in **19** ist im Vergleich zu demjenigen des vergleichbaren nicht verbrückenden Wasserstoffatoms breit und hochfeldverschoben. Die NMR-chemische Verschiebung des Siliciumatoms der B-H-Si-Brücke verglichen mit der von nicht verbrückten Siliciumatomen nimmt zu. Die $^1J_{\text{Si-H}}$-Kopplungskonstante nimmt durch die verbrückende Struktur ab, da die SiH-Bindung geschwächt wird. Die Streckschwingungsbande der Si-H-B-Bindung besitzt verglichen mit freien, wasserstoffhaltigen Silylgruppen eine kleinere Wellenzahl. Die Verbindung **20** konnte kristallographisch untersucht werden.[30] Die Winkelsumme des Siliciumatoms nimmt durch den Aufbau der B-H-Si-Brücke ab, die des Boratoms nimmt zu. Diese Änderungen der NMR-spektroskopischen und kristallographischen Daten sind analog zu denen der Ausbildung einer Si-H-Si-Mehrzentrenbindung in Disilylkationen.



19



20

In dem Dialkylstannylen **21** liegt eine andere Art der Verbrückung vor (Abb. 1.6).[31] Hier ist das Wasserstoffatom an das Boratom gebunden. Diese Bindung interagiert mit dem Zinnzentrum des Stannylens. Durch die direkte HB-Bindung und die damit verbundenene starke Kopplung zwischen diesen Kernen ist das ^{1}H-NMR-Signal verbreitert, und eine Kopplung mit dem Zinn kann nicht aufgelöst werden. Das NMR-spektroskopische Signal des Zinnzentrums wird durch den HB-Kontakt weit ins hohe Feld verschoben, verglichen mit einem Dialkylstannylen ohne Borsubstituenten.

Das Naphthylsystem ist ein geeignetes Grundgerüst für die Kombination von Gruppe 13- und Gruppe 14-Substituenten. Das erste unsymmetrisch substituierte Naphthalin **22** wurde durch schrittweise Lithiierung und Salzmetathese ausgehend von 1,8-Dilithionaph-

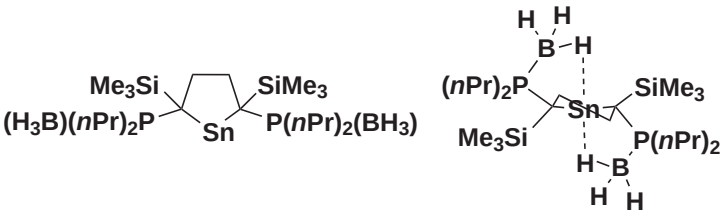


Abbildung 1.6: Alkylstannylen **21** mit agostischen B-H-Sn-Wechselwirkungen.[31]

thalin gewonnen.[32] Die Synthese von **23** auf diesem Wege gelang jedoch nicht.[33] Eine weitere Verbindung mit der Kombination aus Gruppe 13- und Gruppe 14-Elementen am Naphthalingerüst wird durch die Umsetzung des cyclischen Borats **24** mit Me_3SnCl gewonnen (Abb. 1.7).[34] Die Umsetzung des Borats **24** mit wasserstoffhaltigen Silylgruppen wurde bisher nicht beschrieben.

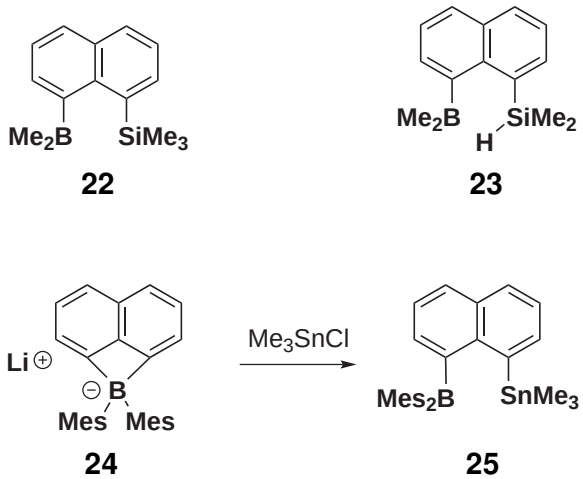


Abbildung 1.7: Darstellung des 1-Boryl-8-stannylnaphthalins **25**.[34]

1.1.2 CF-Aktivierung

Fluorhaltige Verbindungen werden wegen ihrer großen Stabilität vielfältig in Pharmazie, Technik und Materialwissenschaften eingesetzt.[35] Die besonderen Eigenschaften basieren unter anderem auf der Stärke der CF-Bindung, der hohen Elektronegativität des Fluoratoms und dessen geringer Größe. Ist die CF-Bindung einmal gebildet, ist es sehr schwierig diese weiter zu funktionalisieren. Daher ist die hohe Lebensdauer der Fluorchlorkohlenwasserstoffe, die lange Zeit als Kühlmittel genutzt wurden, dafür verantwortlich, dass sie erst in der Atmosphäre unter Zersetzung des Ozons abgebaut werden. Fluorierte Kohlenwasserstoffe werden auch als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse eingesetzt, da man gut die Löslichkeit und die Reaktivität des Katalysators durch die Liganden einstellen kann. Daher ist es wichtig, das Fluoratom gezielt in die Verbindung einzubauen. Aber auch die

selektive Defluorierung ist eine wichtige Methode in der Liganden-Entwicklung. Die Aktivierung der CF-Bindung mit Übergangsmetallen ist ein gut untersuchtes Gebiet.[36,37] Dabei finden hauptsächlich perfluorierte Aromaten und Olefine Verwendung.

Die erste katalytische CF-Aktivierung an Übergangsmetallen konnten Aizenberg und Milstein 1994 präsentieren (Abb. 1.8).[38] In einem oxidativen Additionsschritt insertiert das Rhodium(I)-Zentrum in die Si-H-Bindung des Silans. Im nächsten Schritt wird der defunktionalisierte Aromat eliminiert. Der gebildete Rhodiumkomplex kann anschließend ein weiteres Molekül Hexafluorbenzol unter Abspaltung von F-SiR_3 aktivieren, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird.

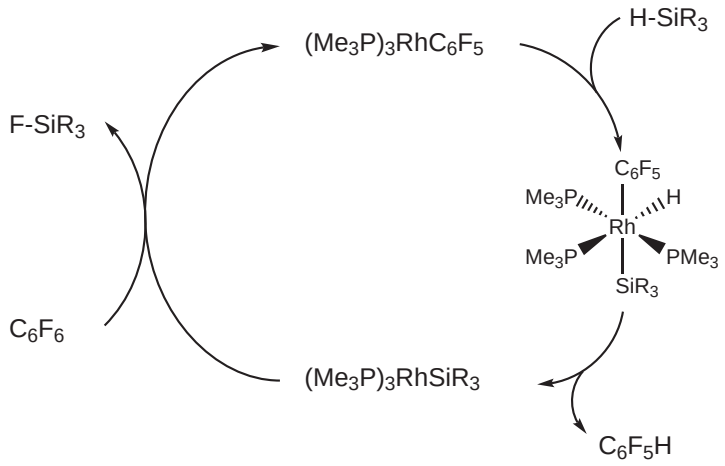
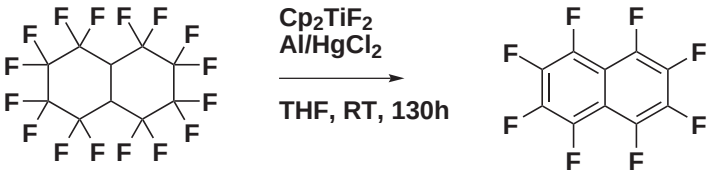


Abbildung 1.8: Erste katalytische CF-Aktivierung mit Übergansmetallkomplexen nach Milstein.[38]

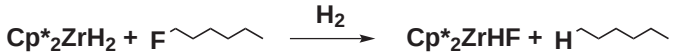
Aliphatische Fluorkohlenwasserstoffe sind in dieser Katalyse inaktiv. Kiplinger und Richmond hingegen haben gezeigt, dass eine CF-Aktivierung von perfluorierten Alkanen auch an Übergangsmetallen möglich ist (Schema 1.5).[39] Erst durch den substöchiometrischen Einsatz von Cp_2TiF_2 gelingt die Umsetzung des perfluorierten Decalins zum Octafluornaphthalin. Produkte dieses Reaktionstyps sind fluorierte Aromaten, die teilweise weiteren CF-Aktivierungen unterworfen sind.



Schema 1.5: Katalytische CF-Aktivierung aliphatischer Fluorkohlenwasserstoffe mit Titanmetallocenen.

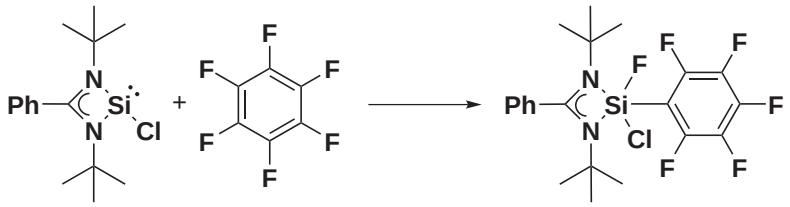
Erst kürzlich wurde eine weitere katalytische CF-Aktivierung mit Titanocendifluorid veröffentlicht.[40] Hierbei werden Fluorpropene mit Titanocendifluorid und Trialkylsilanen umgesetzt. Es ist möglich mit diesem System sowohl olefinische CF-Bindungen als auch aliphatische CF-Bindungen zu aktivieren, jedoch reagieren die olefinischen CF-Bindungen deutlich schneller und glatter. Der Reaktionsmechanismus verläuft wahrscheinlich über einen Alkeninsertions-β-Fluorideliminierungsmechanismus an Titan(III)-hydrid.

Eine stöchiometrische CF-Aktivierung von Fluoralkanen mit frühen Übergangsmetallen gelang Jones et al. (Schema 1.6).[41] Unter Wasserstoffdruck ist es möglich 1-Fluorhexan mit Cp^*ZrH_2 zu Hexan umzusetzen. Allerdings ist die Reaktivität dieser Reaktion bei olefinischen Fluorkohlenwasserstoffen deutlich höher. Die CF-Aktivierung am Zirkonium verläuft wahrscheinlich über eine Koordination des Fluorsubstrats an den 16-Elektronenkomplex mit gleichzeitigem Angriff des Hydridatoms an das Kohlenstoffatom der CF-Bindung.



Schema 1.6: Stöchiometrische CF-Aktivierung von Fluoralkanen.

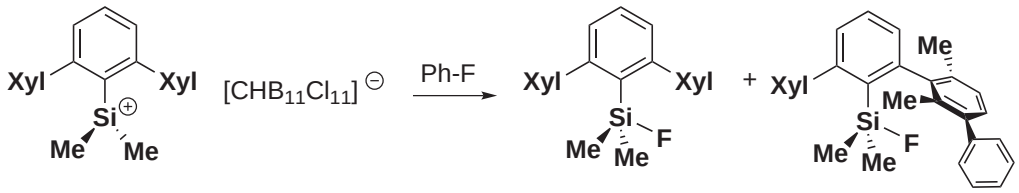
Der Austausch von teuren Übergangsmetallen durch günstigere Hauptgruppen-Elemente ist eines der intensivst bearbeiteten Felder der Hauptgruppenchemie. So konnten Roesky und Schulzke kürzlich eine stöchiometrische CF-Aktivierung von polyfluorierten Benzolen mit N-heterocyclischen Silylenen vorstellen (Abb. 1.7).[42] Dabei bleiben aliphatische CF-Gruppen unangetastet. N-heterocyclische Silylene zeigen hier eine ähnliche Reaktionsweise wie Übergangsmetallkomplexe.



Schema 1.7: CF-Aktivierung mit N-heterocyclischen Silylenen.

Erst kürzlich ist eine stöchiometrische CF-Aktivierung von Fluorbenzol mit Silylkationen gezeigt worden.[43] Das Silylsalz **26** aktiviert Fluorbenzol unter Bildung eines Fluorsilans. Das Phenylkation, das in der CF-Aktivierung entsteht, wird entweder von dem Terphenylrest oder von Lösungsmittelmolekülen abgefangen.

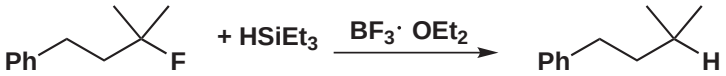
Die Hauptgruppenchemie ermöglicht auch eine katalytische Reaktionsführung in der CF-Aktivierung. Die Katalysatoren sind Lewis-Säuren, typischerweise Verbindungen der



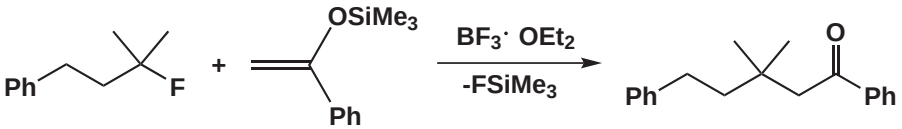
26

Schema 1.8: CF-Aktivierung von Fluorbenzol mit Silyl-Carboranat.[43]

Gruppe 13. Olah[44] konnte bereits 1964 Alkylfluoride mit Borhalogeniden aktivieren und durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung kombinieren. Die Gruppe um Terao und Kambe[45] konnte durch die Umsetzung von Fluoralkanen mit trivalenten Aluminiumverbindungen eine Aktivierung der CF-Bindung erreichen und das Substrat mit neuen funktionellen Gruppen substituieren. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität von primären zu tertiären Fluoralkanen steigt. Bortrifluorid-Etherat ist ebenfalls in der katalytischen Hydrodefluorierung (HDF) einsetzbar. Dabei wird das Fluoratom durch ein hydridisches Wasserstoffatom ersetzt. Ein Beispiel hierfür konnten Hirano et al. zeigen.[46] Ein sekundäres Fluoralkan wurde mit katalytischen Mengen $BF_3{\cdot}Et_2O$ und Triethylsilan umgesetzt. Es konnten in guten Ausbeuten die entsprechend reduzierten Alkane isoliert werden (Schema 1.9). Durch den Einsatz von Silylenolaten anstatt des Triethylsilans kann die CF-Aktivierung mit einer anschließenden CC-Knüpfung kombiniert werden (Schema 1.10).



Schema 1.9: Katalytische Hydrodefluorierung mit $BF_3{\cdot}Et_2O$.



Schema 1.10: Katalytische CF-Aktivierung und anschließende CC-Knüpfung mit $BF_3{\cdot}Et_2O$.

Nicht nur die neutralen Salze von Bor und Aluminium sind in der Lage die CF-Bindung zu aktivieren. Die Gruppe von Ozerov konnte 2005 zeigen, dass auch die isolobalen Triethylsilyliumionen als Katalysator für die HDF-Reaktion geeignet sind.[47] Aliphatische Fluorsubstrate reagieren mit Silanen in Anwesenheit von Triethylsilyliumionen zu Alkanen und Fluorsilanen. Der von der Arbeitsgruppe Ozerov vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 1.9 dargestellt. Das Triethylsilylium **10**, direkt eingesetzt oder erst *in situ* aus dem vorhandenen Triethylsilan erzeugt, reagiert mit dem Fluorsubstrat zu einem Carbokation und dem Fluorsilan. Das Carbokation kann im nächsten Schritt in einer

Hydridtransferreaktion mit dem Silan ein neues Silyliumion generieren. Dadurch verläuft diese Reaktion autokatalytisch. Mit Triethylsilyliumionen können nur aliphatische CF-Bindungen aktiviert werden. Aromatische, olefinische oder perfluorierte Fluorkohlenwasserstoffe sind in dieser Reaktion nicht aktiv. Es konnten *turn over numbers* (TON) dieser Katalyse bis zu 97 ermittelt werden. Der Austausch des perfluorierten Phenylborats TPFPB durch ein ebenfalls schwach nucleophiles Carboranat erhöht die TON auf über 2700.

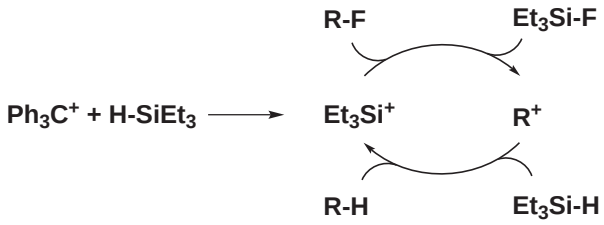


Abbildung 1.9: Katalytische Hydrodefluorierungsreaktion mit Triethylsilyliumionen.

Die Gruppe von Rosenthal konnte eine vergleichbare katalytische Hydrodefluorierung basierend auf Organoaluminiumkationen vorstellen.[48] Die Reaktion wird analog zur vorherigen Reaktion mit einer Hydridtransferreaktion eines Alans gestartet. Das entstandene Kation aktiviert die CF-Bindung unter Bindungsspaltung. Das Carbokation hingegen reagiert ebenfalls in einer Hydridtransferreaktion mit dem Alan ab. Dadurch wird erneut ein Aluminiumkation gebildet, das den Katalysezyklus aufrecht erhält. Fluoralkane sind reaktiver als Verbindungen mit sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der CF-Bindung.

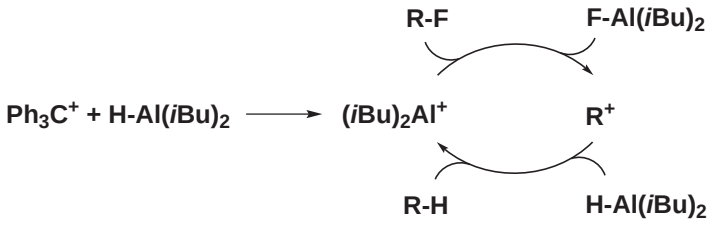


Abbildung 1.10: Katalytische Hydrodefluorierungsreaktion mit Aluminiumkationen.

Wie gezeigt werden konnte, sind sowohl die Areniumionen **27** und **39** als auch das bissilylierte Hydroniumion **4** in der Lage die CF-Bindung zu spalten und ein entsprechend substituiertes Fluoroniumion auszubilden. Das Fluoralkan wird zum Alkan reduziert. Für eine katalytische Reaktionsführung ist eine Umwandlung der Fluoroniumionen in deren entsprechende Ausgangskationen nötig. Dies ist durch eine Reaktion der Fluoroniumionen mit Triethylsilan möglich (Abb. 1.11). Dadurch ist die Voraussetzung gegeben, eine katalytische CF-Aktivierung durchzuführen.

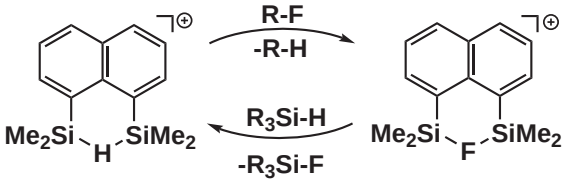


Abbildung 1.11: Katalytische Hydrodefluorierungsreaktion mit Disilylkationen.

1.2 Aufgabenstellung

Die katalytische Reaktionsführung nimmt einen wichtigen Teil in der Produktion von Chemikalien ein, wie spätestens die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2010 an Negishi, Heck und Suzuki beweist.[49] Allerdings stellen bislang Übergangsmetallkomplexe den größten Teil der verwendeten Katalysatoren dar. Übergangsmetalle sind sehr teuer und auf Grund ihrer teiweise begrenzten Bioverträglichkeit nicht überall einsetzbar. Daher gewinnt die Entwicklung von metallfreien Katalysatoren immer mehr an Bedeutung.

Die in dieser Arbeit vorgestellten naphthylsubstituierten Disilylkationen sind in der Lage aliphatische Fluorsubstrate zu aktivieren. Verwendbare Fluorverbindungen sind hierbei benzylische, primäre, sekundäre und tertiäre Fluoralkane. Die Reaktivität nimmt in dieser Reihenfolge ab. Die Reaktionsprodukte sind dabei das entsprechende Alkan und Triethylfluorsilan. CF-Bindungen, an denen sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome beteiligt sind, werden nicht aktiviert. Dadurch ergänzt die CF-Aktivierung mit Disilylkationen sehr gut die übergangsmetallkatalysierte CF-Aktivierung. In Abbildung 1.12 ist der erste mechanistische Vorschlag dieser Katalyse gezeigt.[17] Das bissilylierte Hydroniumion **4** aktiviert die CF-Bindung des Fluorsubstrats. Es wird ein Carbokation R^+ und ein neutrales Fluorsilylnaphthalin gebildet. Das Carbokation reagiert mit diesem Fluorsilylnaphthalin in einer Hydridtransferreaktion zum Alkan, das den Katalysezyklus verlässt. Das in der Hydridtransferreaktion gebildete Triethylsilyliumion eliminiert aus dem Fluorsilylnaphthalin Triethylfluorsilan. Das bissilylierte Hydroniumion wird zurückgebildet, der Katalysezyklus ist damit geschlossen.

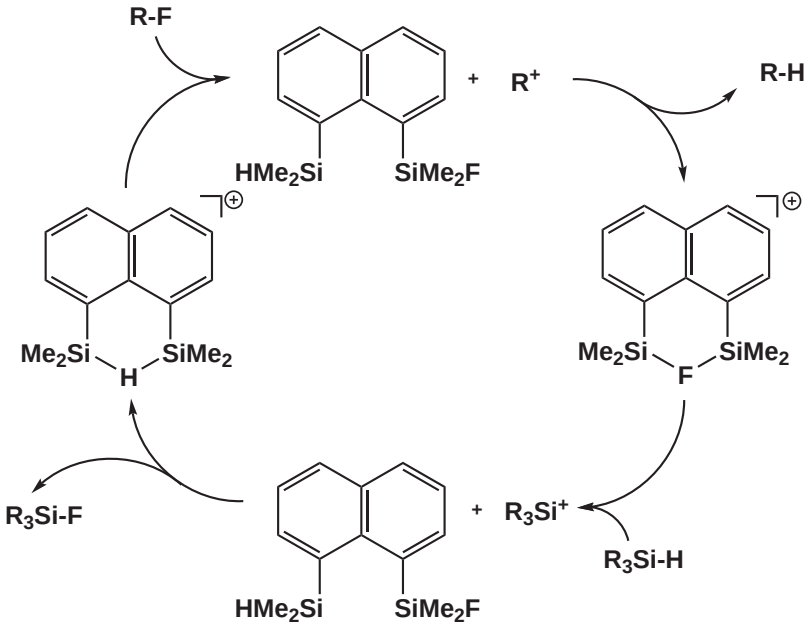
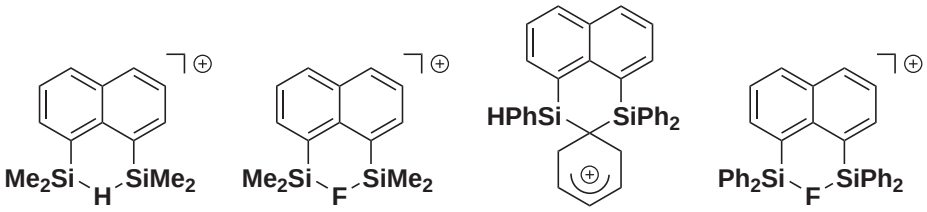


Abbildung 1.12: Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion mit Disilylkationen.

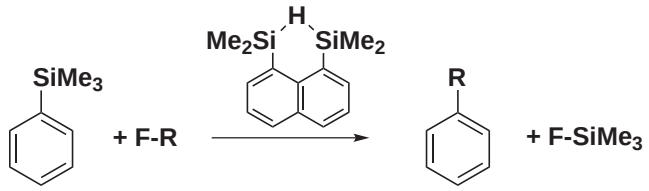
Eine Aufgabe dieser Arbeit ist es, die hier vorgestellte Katalyse im Hinblick auf die aktiven Spezies genauer zu untersuchen und die Unterschiede zwischen dem hier verwendeten System und der von Ozerov[47] vorgestellten Katalyse (s. S. 13) zu studieren. Hierbei soll der Einfluss unterschiedlicher Siliciumsubstituenten des Disilylkations auf das kinetische Verhalten der Katalyse untersucht werden. Dazu wird die Reihe der bekannten Disilylkationen **4**, **5**, **27** und **28** um neue Verbindungen erweitert.



4 **5** **27** **28**

Neben der reinen Hydrodefluorierungsreaktion soll die Verwendung von Disilylkationen in einer Kombination aus CF-Aktivierung und CC-Knüpfungsreaktion untersucht werden (Schema 1.11). Hierbei werden silylsubstituierte Aromaten mit fluorierten Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Das bissilylierte Hydroniumion aktiviert die CF-Bindung, wodurch eine Substitutionsreaktion am Aromaten möglich wird.

Die präparativen Ergebnisse sollen durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) unterstützt werden. Diese ergänzen die Ergebnisse der Reaktionskinetiken durch Aussagen über die Thermodynamik der katalytischen Hydrodefluorierung.



Schema 1.11: Kombination einer katalytischen CF-Aktivierung mit anschließender CC-Knüpfung mit Disilylkationen als Katalysatoren.

Disilylsalze sind in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich. Dies führt dazu, dass Katalysen mit ihnen nicht rein homogen ablaufen. Eine Verbesserung der Löslichkeit sollte durch den Ersatz einer R_3Si^+-Gruppe durch eine isolobale neutrale R_3E-Einheit mit Elementen der Gruppe 13 möglich sein. Hierzu muss ein Syntheseweg für die gezielte unsymmetrische Substitution von 1,8-substituierten Naphthalinen erschlossen werden. Bor ist dabei eines der interessanten Elemente der Gruppe 13. Zum Einen sind Verbindungen mit dem B-H-Si-Strukturmotiv bekannt, zum Anderen wurden Naphthaline, die sowohl Bor als auch Elemente der Gruppe 14 in *peri*-Stellung tragen, bereits beschrieben (s. S. 9). Die Synthese einer Al-H-Si-Mehrzentrenbindung stellt ein interessantes Ziel dar, da die katalytische Aktivität von Aluminium in der CF-Aktivierung bereits gezeigt werden konnte (s. S. 14).

1.3 Ergebnisse und Diskussionen

1.3.1 Synthese von neuen Katalysatoren

Synthese von Vorläuferverbindungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Disilylsalze werden durch eine Hydridtransferreaktion aus 1,8-Disilylnaphthalinen hergestellt. Diese wiederum können in einer Salzmetathesereaktion aus 1,8-Dilithionaphthalin und den entsprechend substituierten Chlorsilanen gewonnen werden (Abb. 1.13). Eine Variation im Substitutionsmuster der Siliciumatome muss bereits im ersten Schritt erfolgen.

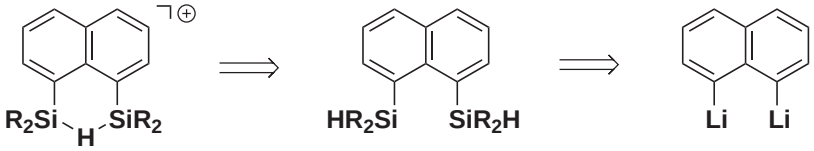
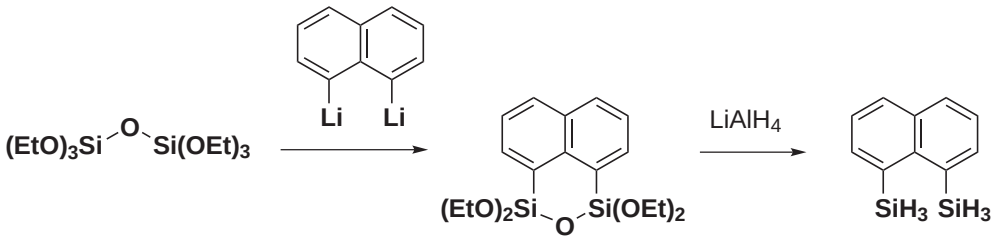


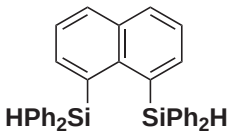
Abbildung 1.13: Retrosynthese von naphthylbasierten Disilylkationen.

Für die Synthese des *ortho*-tolylsubstituierten Disilanaphthalins wird 1,8-Dilithionaphthalin mit Di-*o*-tolylchlorsilan umgesetzt. Das Rohprodukt enthält neben weiteren Ver-



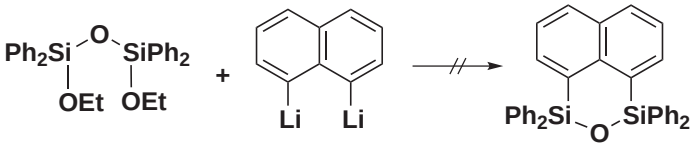
Schema 1.12: Darstellung von 1,8-Disilylnaphthalinen über Disiloxane.[50]

unreinigungen drei Verbindungen, deren Massenspektren monosilylierten Naphthalinderivaten zugeordnet werden können. Es gibt keine Hinweise, dass auch bissilyliertes Naphthalin in der Reaktion entstanden ist. Der *ortho*-Tolylrest ist zu groß und schirmt die *peri*-Position im Naphthalin vor einer Zweitsubstitution ab. Eine intramolekulare Salzmetathese sollte der intermolekularen Reaktion entropisch bevorzugt sein. Schmidbaur et al.[50] konnten zeigen, dass eine 1,8-Substitution von Disiloxanen an Naphthalingerüsten und die anschließende Hydrierung zu H-substituierten Silanen möglich ist. Hierzu wurde Hexaethoxydisiloxan mit 1,8-Dilithionaphthalin umgesetzt und anschließend einer Hydrierung unterzogen (Schema 1.12).



29

Für diese Syntheseroute (Abb. 1.13) wurde das phenylsubstituierte 1,8-Disilanaphthalin **29** als Zielverbindung ausgewählt, da dieses auch auf dem ersten Weg zugänglich ist.[17] Hierzu wurde 1,8-Dilithionaphthalin mit Tetraphenyldiethoxydisiloxan **30** umgesetzt. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt, dass das Disiloxan keine Reaktion mit dem 1,8-Dilithionaphthalin eingegangen ist. Die Phenylgruppen ändern die Reaktivität des Disiloxans zu stark.



30

Schema 1.13: Versuchte Umsetzung von 1,8-Dilithionaphthalin mit dem Disiloxan **30**.

Die bisherigen Versuche galten der symmetrischen, d. h. an beiden Silylgruppen gleichzeitigen Änderung der Substituenten. Hierdurch wird der sterische Anspruch der Silyl-

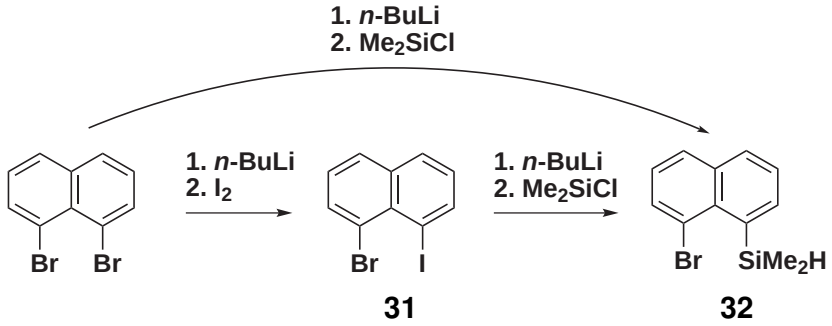
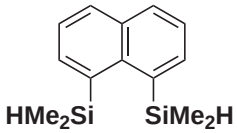


Abbildung 1.14: Darstellung von 1-Brom-8-silylnaphthalin **32**.

gruppen in *peri*-Stellung verdoppelt. Dies erschwert die Suche nach passenden Substituenten. Eine weitere Möglichkeit, das Substitutionsmuster zu verändern, besteht in dem Austausch nur einer Silylgruppe. Hierzu kann die Synthese allerdings nicht über das 1,8-Dilithionaphthalin erfolgen. Eine unsymmetrische Substitution in *peri*-Stellung am Naphthalin gelang der Arbeitsgruppe von Schlosser über die Synthese von 1-Brom-8-iodnaphthalin **31**.[51] Hierbei wird 1,8-Dibromnaphthalin lithiiert und mit elementarem Iod zu 1-Brom-8-iodnaphthalin **31** umgesetzt. Dies kann erneut lithiiert werden, wobei ein selektiver Halogen/Metallaustausch an Position 8 stattfindet. In einer Salzmetathesereaktion mit Dimethylchlorsilan kann das 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin **32** in guten Ausbeuten gewonnen werden (Abb. 1.14). Die Synthese von **32** ist auch direkt aus 1,8-Dibromnaphthalin möglich. Hierbei wird 1-Lithio-8-bromnaphthalin nicht, wie eben beschrieben, mit Iod umgesetzt, sondern direkt mit Dimethylchlorsilan. Der Umweg über **31** ist dann von Vorteil, wenn das verwendete 1,8-Dibromnaphthalin eine schlechte Qualität aufweist und nicht sauber zu kristallisieren ist. Die Verbindung **31** kann sehr gut durch Umkristallisation gereinigt werden.

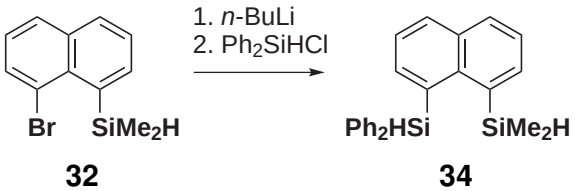
Mit der Verbindung **32** liegt eine wichtige Vorstufe zur Synthese unterschiedlich substituierter Disilylnaphthaline vor. Es ist leicht möglich das noch vorhandene Bromatom zu lithiieren und anschließend in Salzmetathesereaktionen zu derivatisieren. Verbindung **32** liegt als farbloses Öl vor und zeichnet sich durch ein Multiplett im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 5.44 aus, das dem SiH zuzuordnen ist ($^3J_{\mathrm{H,H}}$ = 3.7 Hz). Die Kopplung zu den Wasserstoffatomen der Methylgruppe findet sich in der Aufspaltung des dazugehörigen Signals zum Dublett bei δ = 0.61 wieder. Die ^1J-Kopplungskonstante zwischen Wasserstoff und Silicium beträgt 198.6 Hz und befindet sich damit in einem typischen Bereich für Monosilane. Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome sind nicht überlagert und zeigen ein Aufspaltungsmuster, wie es für 1,8-substituierte Naphthaline erwartet werden kann. Im ^{29}Si-NMR-Spektrum erkennt man ein Signal bei δ = −13.3; verglichen mit dem

zweifach dimethylsilyl-substituierten Naphthalin **33** ist das Si-Signal durch den Einfluss des Bromatoms um 6 ppm tieffeldverschoben.



33

Die Lithiierung von **32** und eine anschließende Reaktion mit Diphenylchlorsilan ergibt das unsymmetrisch substituierte 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin **34** (Schema 1.14).[52] Die molekulare Struktur zeigt zwei gegeneinander gedrehte Silylgruppen. Die Wasserstoffatome befinden sich auf unterschiedlichen Seiten der Naphthylebene. Die Verbindung **34** zeichnet sich durch zwei Signale im ^{29}Si-NMR-Spektrum bei -19.2 ($SiPh_2$) und -19.5 ($SiMe_2$) aus. Im ^{1}H-NMR-Spektrum können die charakteristischen Si-H-Signale bei 5.40 ppm der Me_2Si-H-Gruppe und bei 6.44 ppm der phenylsubstituierten Silylgruppe zugeordnet werden. Die entsprechenden Kopplungskonstanten von $^{1}J_{\mathrm{Si,H}}$=193.7 Hz und $^{1}J_{\mathrm{Si,H}}$=203.2 Hz sind typisch für neutrale Silane.



Schema 1.14: Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin **34**.

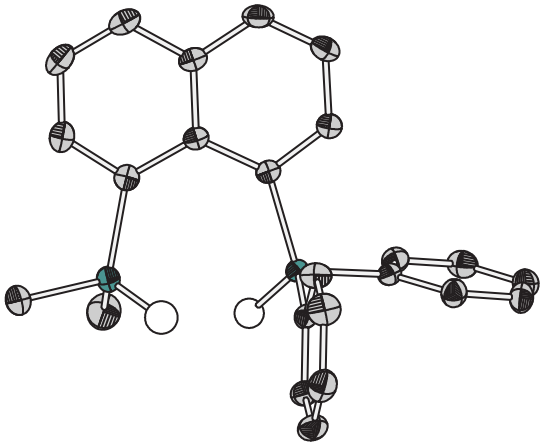
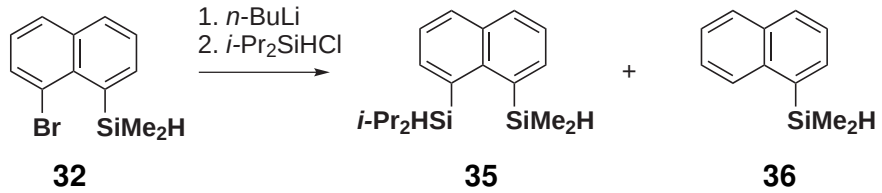
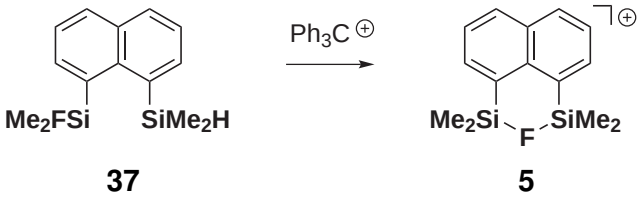


Abbildung 1.15: Molekulare Struktur von **34**. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt, Kohlenstoff (grau), Silicium (grün), Wasserstoff (weiß), thermische Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit.



Schema 1.15: Versuchte Darstellung des isopropylsilylsubstituierten Naphthalins **35**.

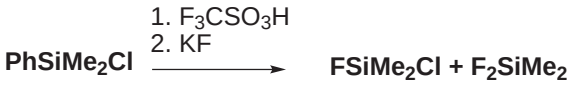
Die Reaktion von **32** zu 1-Dimethylsilyl-8-diisopropylsilylnaphthalin **35** verläuft nicht sauber (Schema 1.15). Die gaschromatographische Analyse des Rohprodukts zeigt ein breit gefächertes Produktgemisch. Neben dem gewünschten Silan **35** (GC/MS-Ausbeute 43%) sind unter anderem die Reduktionsprodukte 1-Dimethylsilylnaphthalin **36** (GC/MS-Ausbeute 14%) und Naphthalin (GC/MS-Ausbeute 11%) zu finden. Kristallisation, destillative und säulenchromatographische Aufreinigung des Silans **35** waren nicht erfolgreich. Der sterische Anspruch der Isopropylgruppe ist so hoch, dass die Zweitsubstitution erschwert wird. Die Reduktion der lithiierten Spezies wird bevorzugt.



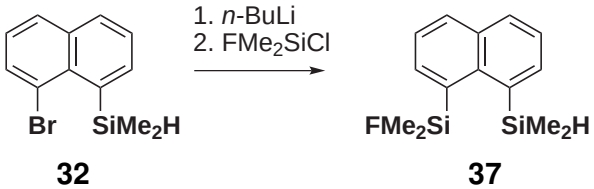
Schema 1.16: Mögliche direkte Synthese des Fluoroniumions **5** aus dem Fluorsilylnaphthalin **37**.

Wie in der Einleitung beschrieben, sind bissilylierte Fluoroniumionen durch die Aktivierung von Fluoralkanen zugänglich. Ein direkter Weg ist die Hydridtransferreaktion von Fluorsilanen. Das Fluorsilan **37** sollte zu dem Fluoroniumion **5** reagieren (Schema 1.16). Die Umsetzung von FMe_2SiCl mit **32** sollte das gewünschte Produkt liefern (Schema 1.18). FMe_2SiCl ist in einer 2-Stufen-Synthese aus $PhMe_2SiCl$ zugänglich.[53] Im ersten Schritt wurde der Phenylrest durch Trifluormethansulfonat ausgetauscht. Im zweiten Schritt reagierte das Silyltrifluormethansulfonat in einer Salzmetathese mit Kaliumfluorid zu dem gewünschten Produkt (Abb. 1.17). Neben Me_2SiFCl kann Me_2SiF_2 als Reaktionsprodukt charakterisiert werden: Es hat ein Cl/F-Austausch stattgefunden. Das Reaktionsgemisch konnte nicht destillativ getrennt werden. Daher wurde das Gemisch in einer Salzmetathesereaktion mit **32** nach Schema 1.18 umgesetzt. Die Reaktion verläuft unter Bildung vieler Nebenprodukte ab. Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes zeigt ein Peak, dessen Massenspektrum dem erwartetem Spektrum für **37** entspricht. Das dominante Signal im ^{19}F-NMR-Spektrum besitzt eine chemische Verschiebung von -147.5 ppm. Eine Kopplung zu ^{29}Si ist erkennbar ($^1J_{SiF}$=278.1 Hz). Eine genauere Charakterisierung

war nicht möglich. Verglichen mit dem Fluoroniumion **5** ist das ^{19}F-NMR-Signal des neutralen Fluorsilans **37** nur um 3 ppm verschoben. Bei dem acyclischen Fluoroniumion **9**(F) hingegen ist die Änderung der chemischen Verschiebung des Fluoratoms vom neutralen Silan Me_3SiF zum Kation mit $\Delta\delta$=+27.3 größer.



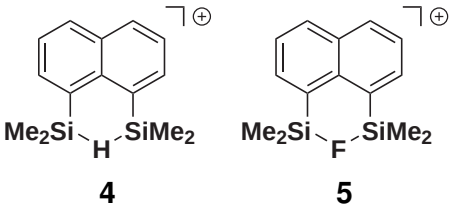
Schema 1.17: Synthese von Me_2SiFCl.



Schema 1.18: Versuchte Darstellung des fluordimethylsilylsubstituierten Naphthalins **37**.

Synthese der Disilylkationen

Infrarotspektroskopische Charakterisierung des Hydroniumions 4



Das Hydroniumion **4** ist eindeutig durch NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.[17] Eine IR-spektroskopische Charakterisierung konnte bisher nicht durchgeführt werden, da die bisherigen Techniken (KBr-Pressling oder Nujol-Verreibung) nicht vollständig unter Wasser- oder Luftausschluss durchgeführt werden konnten. Erst durch die Verwendung der ATR-Infrarotspektroskopie (*attenuated total reflection*) können sauerstoff- oder hydrolyseempfindliche Substanzen IR-spektroskopisch untersucht werden. Dabei wird die Reinsubstanz unter Schutzgasatmosphäre auf die ATR-Einheit aufgebracht und mit einem Stempel luftdicht auf den Messkristall gepresst. Jetzt ist es möglich, die Probe an Luft zu vermessen. Das erhaltene IR-Spektrum enthält keine zusätzlichen Banden von Hilfssubstanzen wie z.B. Nujol, die evtl. wichtige Banden der Probe überlagern können. In Abbildung 1.16a ist das gemessene IR-Spektrum von **4**-TPFPB dargestellt. Die

Überlagerung des IR-Spektrums mit demjenigen des entsprechenden Fluoroniumsalzes **5**-TPFPB verdeutlicht ein breites und dadurch intensitätsschwaches Signal bei 1834 cm^{-1}, das einer Si-H-Streckschwingung zugeordnet werden kann. In der Vorläuferverbindung zu **4** kann die SiH-Streckschwingungsbande bei 2166 cm^{-1} bestimmt werden.[54] Die Si-H-Si-Mehrzentrenbindung verhält sich hier damit wie die B-H-Si-Mehrzentrenbindung in **19**. Quantenchemische Berechnungen sagen eine intensive Si-H-Streckschwingung bei 1954 cm^{-1} voraus (B3LYP/6-311G(d,p)). Bei dieser Rechnung wird die Anharmonizität der Schwingung nicht berücksichtigt, da dies für große Moleküle ressourcenintensive Berechnungen benötigt. Die Verwendung von Skalierungsfaktoren ist eine kostengünstige Möglichkeit, die Anharmonizität der Schwingungen zu berücksichtigen.[55] Für den verwendeten Basissatz ergibt der Skalierungsfaktor ω=0.9679 zufriedenstellende Resultate für die Berechnung von anharmonischen Frequenzen. Durch Berücksichtigung dieses Skalierungsfaktors ergibt sich eine Wellenzahl für die Si-H-Schwingung von 1891 cm^{-1} (Abb. 1.16b). Die gemessene IR-Bande ist damit um ca. 60 cm^{-1} gegenüber der berechneten IR-Bande bathochrom verschoben. Das acyclische bissilylierte Hydroniumion Et_3Si-H-$SiEt_3^+$ **8** ist ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht worden.[56] Auch hier ist die Si-H-Bande rotverschoben gegenüber der berechneten Schwingungsbande (Abb. 1.17). Diese Verschiebung wird durch eine Fermi-Resonanz der Si-H-Streckschwingung mit Obertönen der gleichen Symmetrie hervorgerufen. Dadurch wird auch die Intensität der Schwingung verringert.[57–60]

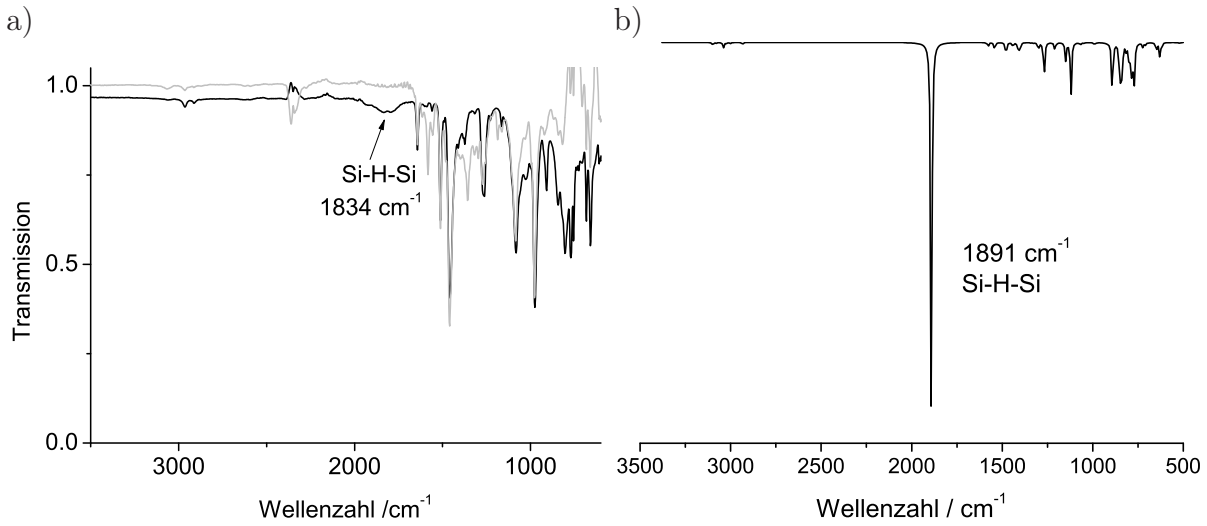


Abbildung 1.16: IR-Spektren von a) **4**-TPFPB (schwarz) und **5**-TPFPB (grau), b) berechnetes skaliertes IR-Spektrum von **4** (B3LYP/6-311G(d,p), Skalierungsfaktor ω=0.9679).

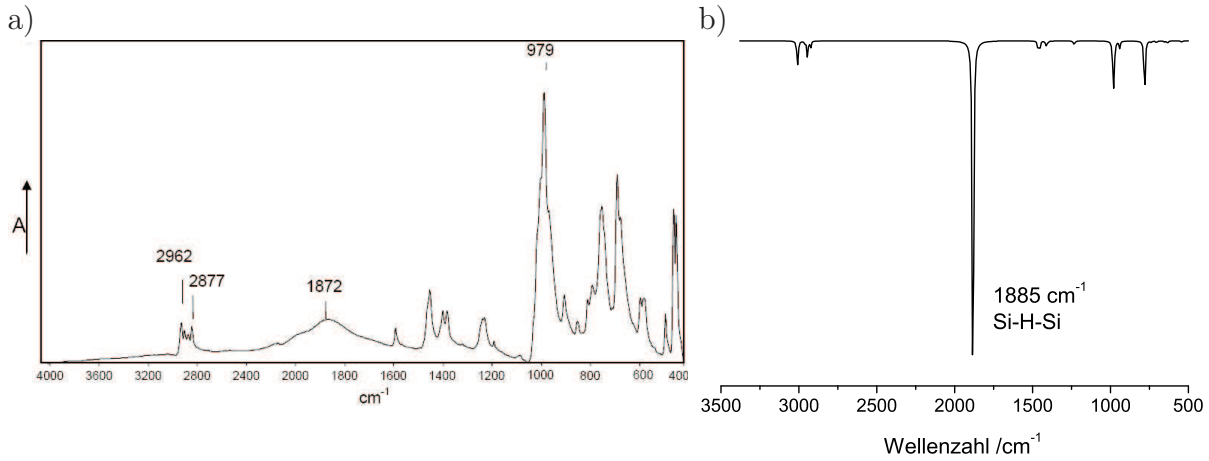
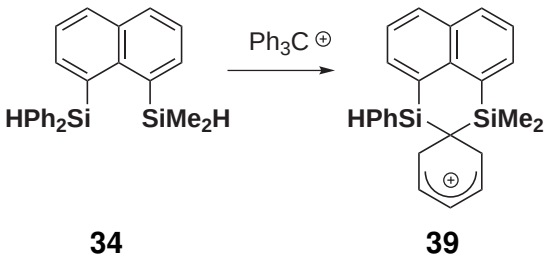


Abbildung 1.17: Infrarotspektrum von $[Et_3Si\text{-}H\text{-}SiEt_3]_2[B_{12}Br_{12}]$: a) gemessen, b) berechnetes skaliertes IR-Spektrum von **8** (B3LYP/6-311G(d,p), Skalierungsfaktor ω=0.9679). (Wiedergabe von a) aus A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed: Superacidity of Boron Acids $H_2(B_{12}X_{12})$ (X=Cl, Br). *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545.[56] Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

Synthese und Charakterisierung des Kations 39

1,8-Disilylnaphthaline mit aromatischen Substituenten am Siliciumatom reagieren in einer Hydridtransferreaktion nicht zu Verbindungen mit einer Si-H-Si-Bindung, sondern es bilden sich Areniumionen.[61] Das unsymmetrisch substituierte Disilan **34** reagiert mit Tritylkation zum Areniumion **39** (Schema 1.19).[52] Die Methylgruppen sind nicht mehr äquivalent; ihnen können im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Signale bei -0.55 und 0.37 ppm zugeordnet werden. Das verbliebene Wasserstoffatom ist an das phenylsubstituierte Siliciumatom gebunden, was die fehlende Aufspaltung des ^{1}H-Signals zum Septett belegt. Die Bildung des Areniumions wird durch die $^1J_{Si,H}$-Kopplungskonstante bestätigt, die mit 233.4 Hz zu groß für eine Si-H-Si-Mehrzentrenbindung ist (zum Vergleich: $^1J_{Si,H}$= 45.7 Hz für **4**-TPFPB). Außerdem ist die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung für das *ipso*-C-Atom des verbrückenden Ringes von 95.2 ppm in **39** um ca. 40 ppm verglichen mit dem Edukt ins hohe Feld verschoben. Dies ist charakteristisch für Areniumionen, da sich bei der Bildung die Hybridisierung des *ipso*-C-Atoms von sp^2 zu sp^3 ändert.[52] Die ^{29}Si-NMR-chemischen Verschiebungen von **39** sind mit δ=12.9, -13.5 vergleichbar zu dem phenylsubstituierten Areniumion **27** (δ=-2.1, -9.6).

Das Areniumion **34** ist thermisch nicht stabil. Bei Temperaturen über 30°C ist in den NMR-Spektren die Bildung von zwei neuen Kationen erkennbar. Diese können als die Strukturisomere *cis*-**40** und *trans*-**40** identifiziert werden (Schema 1.20). Während für die Methylgruppen von **39** im ^{1}H-NMR-Spektrum keine Kopplung mit dem Silicium-gebundenen Wasserstoff beobachtet wird, ist für die Kationen **40** ein Signal der Me-



Schema 1.19: Synthese des gemischtsubstituierten Areniumions **39**.

thylgruppen zu einem Dublett aufgespalten (Abb. 1.18, Tab. 1.1). Auch die Signale der SiH-Gruppen sind zu Multipletts aufgespalten. Die Zuordung der Signale zu den Verbindungen erfolgt mit Hilfe des NOE-Effektes in einem H,H-NOESY-Experiment. Hierbei kann die dipolare Wechselwirkung zweier Protonen über den Raum hinweg beobachtet werden. Dies ist nur in *trans*-**40** möglich (Abb. 1.19).

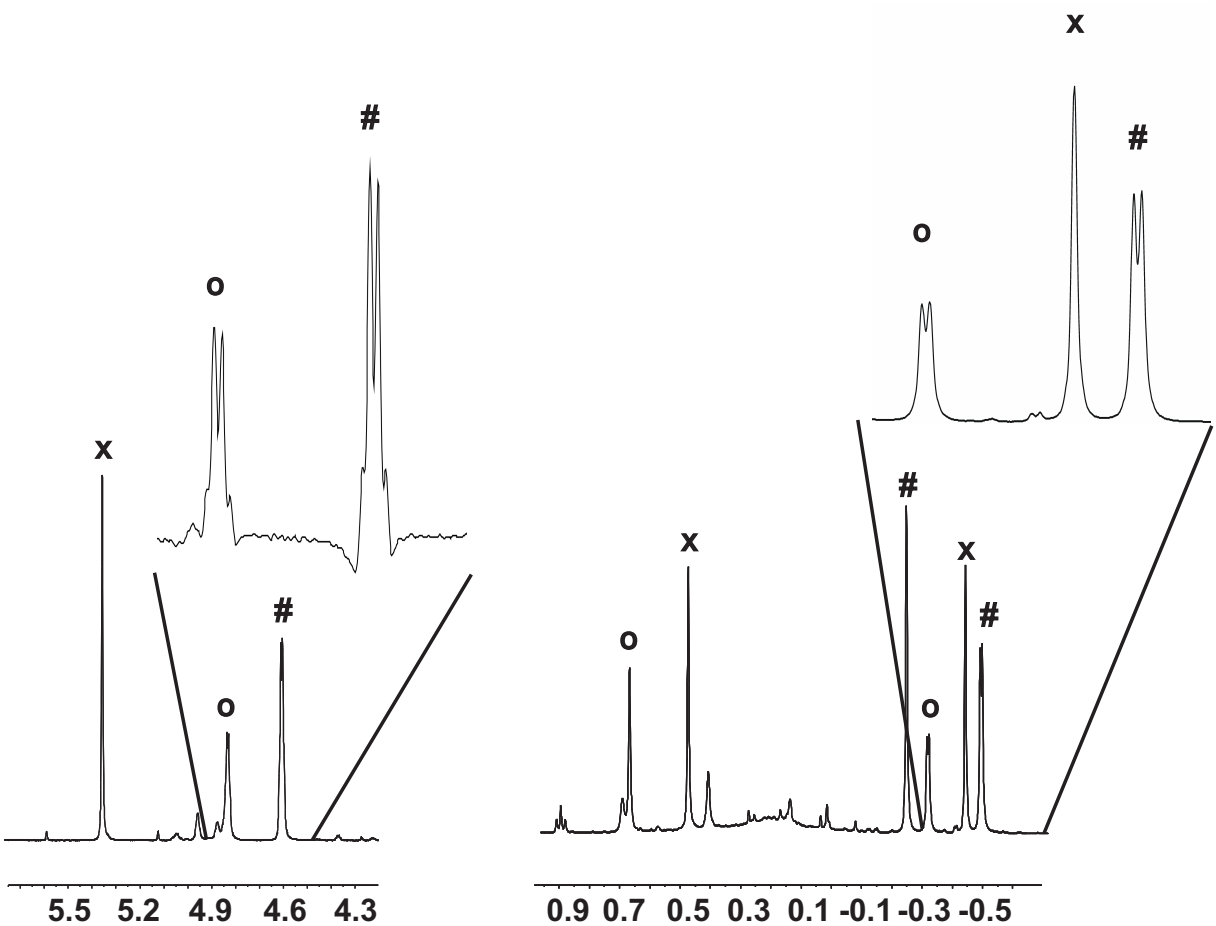
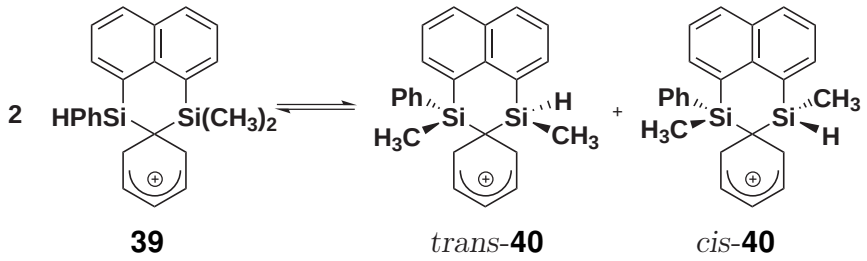


Abbildung 1.18: Ausschnitte aus dem 500 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches aus **39**-TPFPB (x), *cis*-**40**-TPFPB (#) und *trans*-**40**-TPFPB (o).



Schema 1.20: Bildung der Kationen *trans*-**40** und *cis*-**40**.

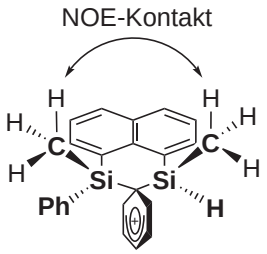


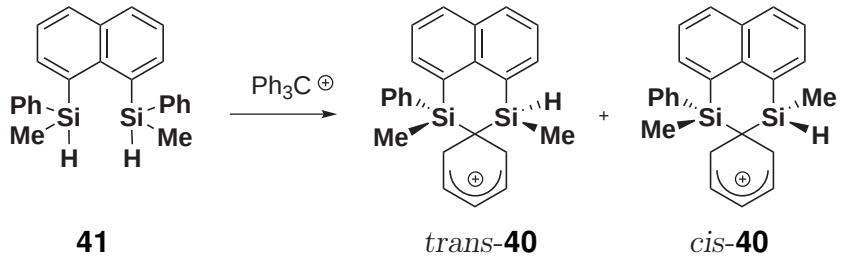
Abbildung 1.19: NOE-Kontakt in *trans*-**40**.

Tabelle 1.1: Vergleich der NMR-spektroskopischen Parameter der Areniumionen **39** als TPFPB-Salze, *trans*-**40** und *cis*-**40**.

	39	*cis*-**40**	*trans*-**40**
		δ^1**H**	
CH_3	-0.55 (s) 0.37 (s)	-0.6 (d, $^3J_{H,H}$=3.2 Hz) -0.35 (s)	-0.42 (d, $^3J_{H,H}$=3.2 Hz) 0.57 (s)
SiH	5.35 (s, $^1J_{Si,H}$=233.4 Hz)	4.82 (m, $^1J_{SiH}$=236.6 Hz)	4.93 (m, $^1J_{SiH}$=228.6 Hz)
		δ^{29}**Si**	
Si	12.9 $SiMe_2$	4.8 SiPhMe	6.1 SiMePh
Si	-13.5 SiPhH	-10.2 SiMeH	-11.8 SiMeH
		δ^{13}**C**	
C_{ipso}	95.2	95.7	95.3

Die Areniumionen **40** konnten auch unabhängig direkt aus **41** in einer Hydridtransferreaktion synthetisiert werden (Schema 1.21). Die Umlagerung von **39** zu den Areniumionen **40** ist eine Gleichgewichtsreaktion. Beim Erwärmen eines Gemisches aus *cis*- und *trans*-**40** wird die Bildung von **39** beobachtet. Im Gleichgewicht liegt das Verhältnis **39**:*cis*-**40**:*trans*-**40** bei 1:1.35:0.84. Der für die Umlagerung vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung

1.20 dargestellt. Die Mehrzentrenbindung wird auf einer Seite geöffnet, wodurch die Silylgruppe um die SiC(Naphthyl)-Bindung rotieren kann. Dadurch wird die Methylgruppe zwischen die Siliciumatome gedreht und auf das zweite Siliciumatom übertragen. Durch die Rotation dieser Silylfunktion nimmt die Phenylgruppe die Position der Methylgruppe ein.



Schema 1.21: Synthese der Areniumionen **40**.

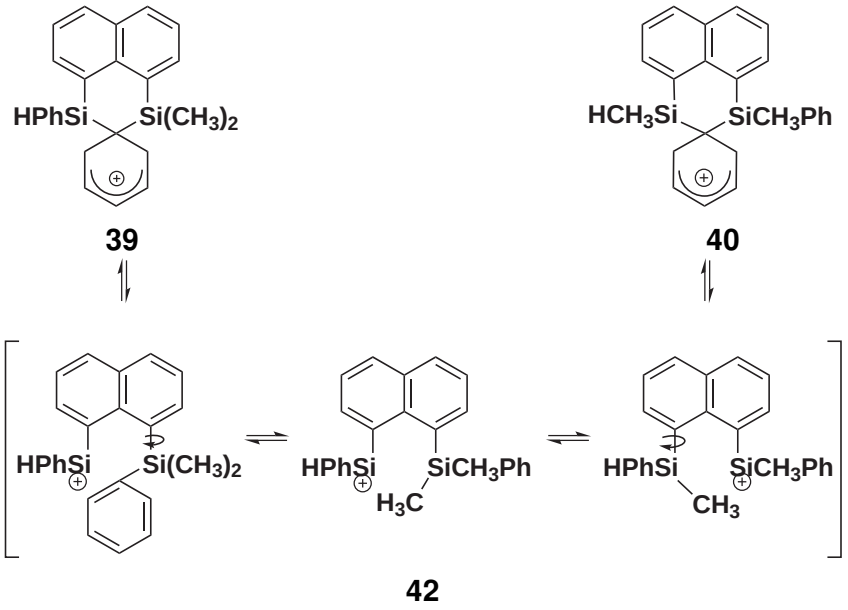


Abbildung 1.20: Vorgeschlagener Mechanismus zur Umlagerung von **39**.

Tabelle 1.2: Ausgewählte strukturelle Parameter der berechneten Strukturen von **39**, **42**, *cis*-**40** und *trans*-**40** (B3LYP/6-311G(d,p), * SiC_{Methyl}).

	39	**42**	*cis*-**40**	*trans*-**40**
Si1-C1	186.8 pm	181.9 pm	187.1 pm	187.1 pm
Si2-C8	187.3 pm	190.5 pm	187.0 pm	186.9 pm
Si1-Si2	305.1 pm	330.2 pm	306.3 pm	312.1 pm
Si1-C1'	202.3 pm	266.9 pm*	208.2 pm	199.7 pm
Si2-C1'	203.4 pm	192.1 pm*	198.6 pm	205.9 pm
C1'-C2'	143.3 pm	-	143.3 pm	143.4 pm
C2'-C3'	138.3 pm	-	138.3 pm	138.2 pm
C3'-C4'	139.9 pm	-	139.8 pm	139.9 pm
Si-H	148.0 pm	146.9 pm	148.1	148.2 pm
Si1-C1'-Si2	97.6°	90.5°	97.7°	100.6°

Die Areniumionen **39**, **42**, *cis*-**40** und *trans*-**40** wurden auch mit DFT-Methoden untersucht (B3LYP/6-311G(d,p)). In Abbildung 1.22 sind die optimierten Geometrien dieser Kationen dargestellt. Alle konnten als Minima auf der Potentialhyperfläche identifiziert werden. Die Areniumionen **39**, *cis*-**40** und *trans*-**40** besitzen eine symmetrische Si1-C1'-Si2-Einheit. Des Weiteren weisen sie die typische Alternanz der Bindungslängen auf, die auch für das Areniumion **12** beschrieben wurden (Tab. 1.2).[61] Der SiSi-Abstand in dem methylverbrückten Disilylkation **42** beträgt 330.2 pm und ist damit um bis zu 25.1 pm größer als in den entsprechenden Areniumionen. Die verbrückende Methylgruppe steht in einem 90°-Winkel über dem zweiten Siliciumatom. Die Si-H-Bindung in **42** ist ebenfalls zur Mitte ausgerichtet. Das Siliciumatom ist annähernd planar umgeben. Die Winkelsumme um Si1 beträgt 355.8°. Die Siliciumatome in **42** liegen auf unterschiedlichen Seiten der Naphthylebene und führen zu einer leichten Verdrillung des Naphthylsystems.

Neben der Molekülstruktur wurde auch die Umlagerungsreaktion aus Schema 1.20 mit Hilfe von DFT-Berechnungen untersucht. Die relative freie Energie ΔG des methylverbrückten Disilylkations **42** ist zu dem Areniumion **39** um 82 kJ mol^{-1} höher (Abb. 1.21). Die Methylgruppe in der verbrückenden Position besitzt einen größeren sterischen Bedarf als der Phenylring und erhöht damit die Spannung des Moleküls.

Aus der freien Energie $\Delta_R G$ der Umlagerungsreaktion ist es möglich die Gleichgewichtskonstante K_{th} der Umlagerung zu berechnen:

$$\ln K_{th} = -\frac{\Delta_R G}{RT} \tag{1.1}$$

mit der freien Energie der Reaktion $\Delta_R G$, der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T = 298 K.

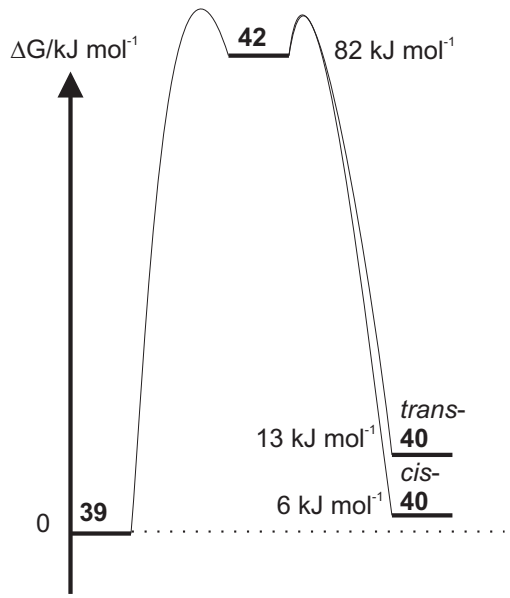
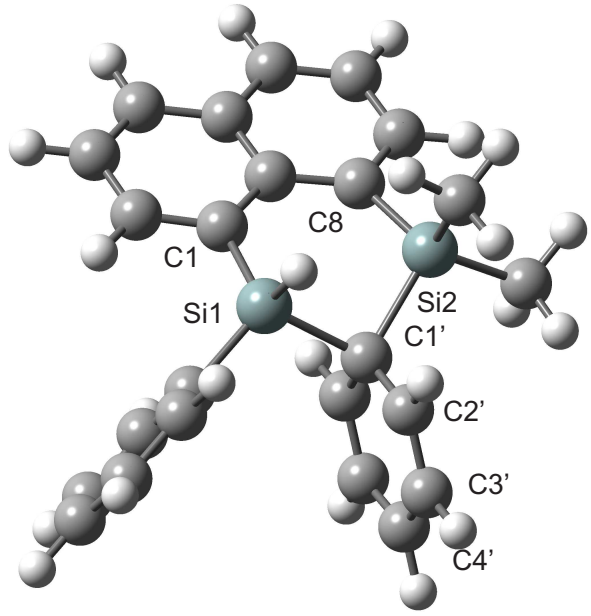


Abbildung 1.21: Energiediagramm der Umlagerung von **39**.

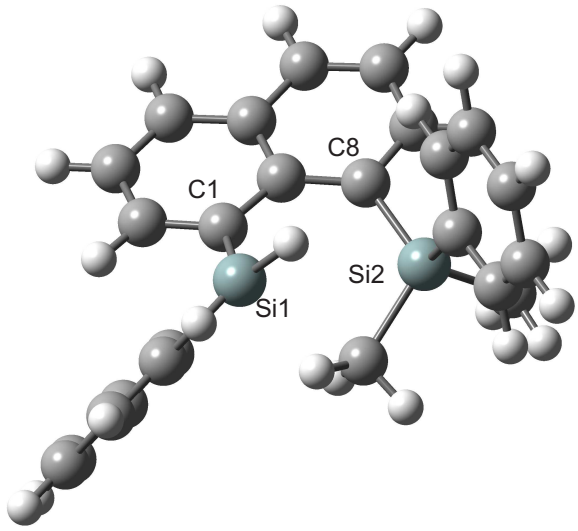
Damit ergibt sich für die Umlagerungsreaktion eine Gleichgewichtskonstante K_{th} = 1981 bei $\Delta_{\mathrm{R}}G$=19 kJ mol^{-1}. Aus den NMR-Spektren erhaltenen Verhältnis der drei Areniumionen (**39**:*cis*-**40**:*trans*-**40** 1:1.35:0.84) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante zu

$$K_{\mathrm{exp}} = \frac{c_{\mathrm{B}}c_{\mathrm{C}}}{c_{\mathrm{A}}^2} = \frac{1.35 \cdot 0.84}{1^2} = 1.13 \tag{1.2}$$

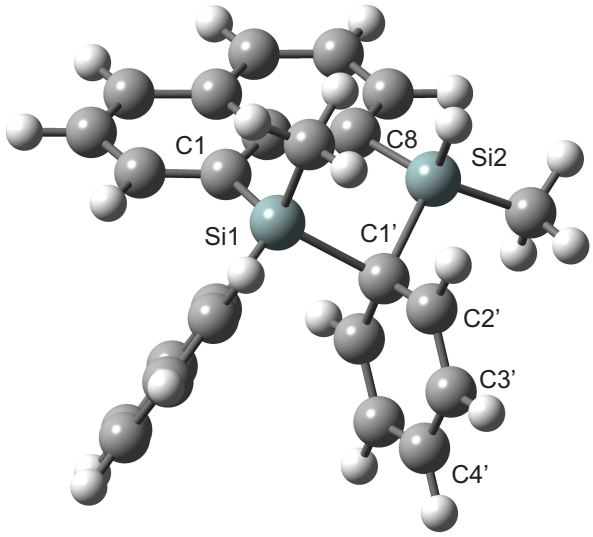
mit der Stoffmengenkonzentration von *cis*-**40** c_{B}, der Stoffmengenkonzentration von *trans*-**40** c_{C} und der Stoffmengenkonzentration von **39** c_{A}. Die experimentell bestimmte Gleichgewichtskonstante K_{exp} weicht damit extrem von der berechneten K_{th} ab. Die Berechnung der freien Energie der Kationen erfolgt für die Gasphase. Die Umlagerungsreaktion findet jedoch in kondensierter Phase statt, die zudem auf Grund des ionischen Charakters der verwendeten TPFPB-Salze der Areniumionen stark polar ist. Die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel werden in den verwendeten DFT-Methoden nicht berücksichtigt.



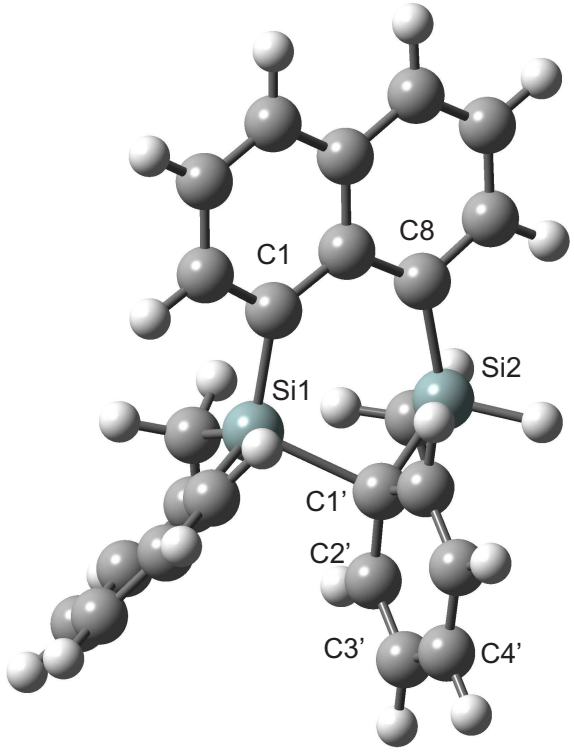
39



42



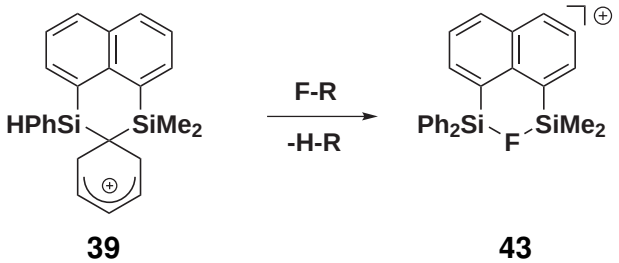
cis-**40**



trans-**40**

Abbildung 1.22: Optimierte Strukturen der Disilylkationen **39**, **40** und **42** (B3LYP/6-311G(d,p)).

Synthese und Charakterisierung des Fluoroniumions 43



Schema 1.22: Synthese des Fluoroniumions **43**.

Das Areniumsalz **39**-TPFPB reagiert mit aliphatischen Fluorverbindungen zu einer Verbindung mit einer Si-F-Si-Mehrzentrenbindung (Schema 1.22). Dem methylsubstituierten Siliciumatom kann eine ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebung von 76.8 ppm zugeordnet werden. Das Signal zeigt eine Kopplung zu dem ^{19}F-Signal des verbrückenden Fluoratoms mit einer Kopplungskonstante von 245.9 Hz. Das phenylsubstituierte Siliciumatom hingegen weist eine ^{29}Si-chemische Verschiebung von 41.2 ppm auf. Die ^{1}J-Kopplungskonstante zum ^{19}F-Kern ist mit 249.5 Hz geringfügig größer. Das ^{1}H-Signal der Methylgruppen ist auf Grund der Kopplung zu dem Fluoratom zu einem Dublett aufgespalten. Das verbrückende Fluoratom wird durch eine ^{19}F-chemische Verschiebung von -137.1 ppm charakterisiert. Die relevanten NMR-spektroskopischen Daten des gebildeten Fluoroniumions **43** sind in Tabelle 1.3 mit NMR-Verschiebungen bekannter Fluoroniumionen und mit berechneten NMR-Verschiebungen für eine auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau optimierten Struktur von **43** (**43**$_{\mathrm{opt}}$) verglichen. Während in dem Hydroniumion **4** eine 2-Elektronen-3-Zentrenbindung vorliegt, ist das Fluoratom in den bissilylierten Fluoroniumionen Teil einer 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung. Die positive Ladung ist auf den Siliciumatomen lokalisiert, wie die Tieffeldverschiebung der ^{29}Si-Signale verdeutlicht. Die ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebung von arylsubstituierten Siliciumatomen in Fluoroniumionen sind kleiner als von methylsubstituierten Siliciumatomen, die positive Ladung wird durch die Arylsubstituenten stabilisiert. Die berechneten NMR-chemischen Verschiebungen sind mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar. Daher kann von der optimierten Geometrie auf die molekulare Struktur in **43** geschlossen werden. Die berechnete Struktur von **43** (Abb. 1.23) zeigt, dass die SiF-Bindung von dem phenylsubstituierten Siliciumatom zum verbrückenden Fluoratom mit 185.6 pm länger ist als die Bindung des methylsubstituierten Siliciumatoms zum Fluoratom (178.9 pm). In dem methylsubstituierten Fluoroniumion **5** betragen die SiF-Bindungslängen 176 pm (vgl. Abb. 1.5, S. 6). Experimentelle Bindungslängen von arylsubstituierten bissilylierten Fluoroniumionen sind nicht bekannt. Eine Umlagerungsreaktion, wie es das Areniumion **39** zeigt, kann

hier nicht beobachtet werden. Die Si-F-Si-Bindung ist zu stark, so dass keine Rotation einer Silylgruppe stattfinden kann.

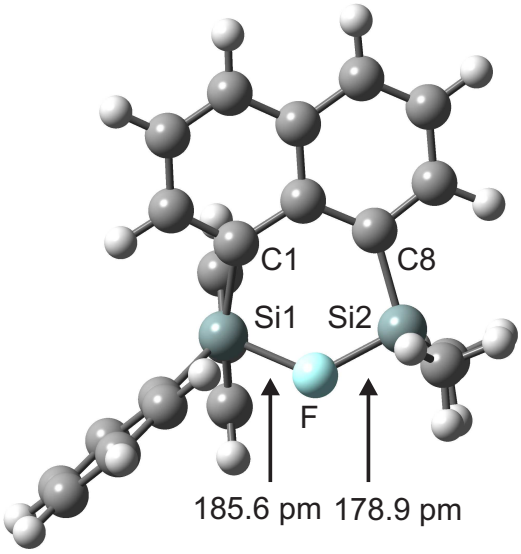
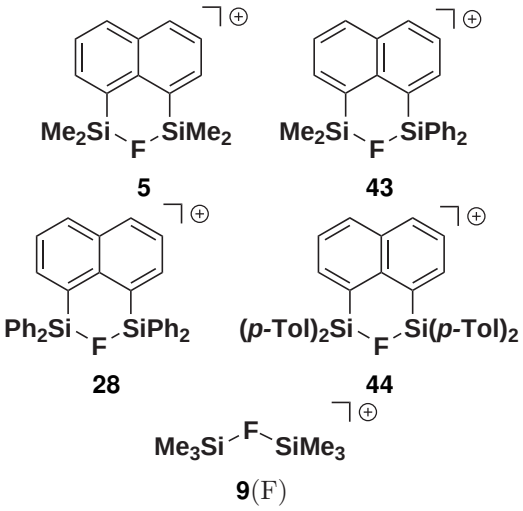


Abbildung 1.23: Berechnete Struktur des Fluoroniumions **43** (B3LYP/6-311G(d,p)), ausgewählte Parameter: Si1-F 185.6 pm, Si2-F 178.9 pm, Si-Si 327.6 pm, Si1-C1, 185.4 pm, Si2-C8 186.3 pm, Si1-F-Si2 127.9°.

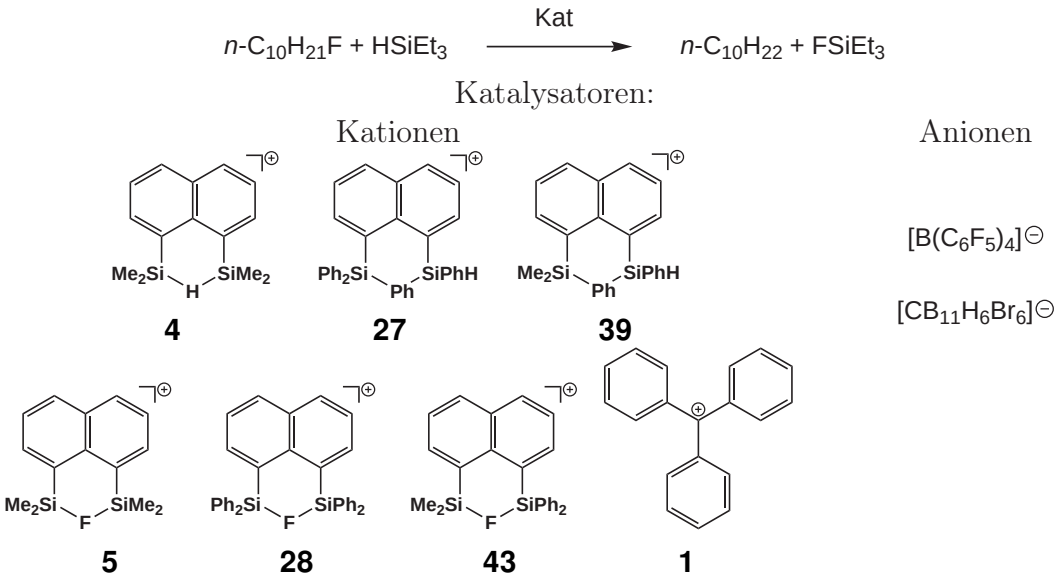
Tabelle 1.3: Vergleich der NMR-spektroskopischen Parameter unterschiedlicher Fluoroniumionen, gelöst in C_6D_6.

	δ^{29}Si	δ^{19}F
43	76.8 $SiMe_2$ (d, $^1J_{SiF}$=245.9 Hz) 41.2 $SiPh_2$ (d, $^1J_{SiF}$=249.5 Hz)	-137.1
43$_{opt}$	82.6 $SiMe_2$ 58.4 $SiPh_2$	-145.5
5[17]	77.2 (d, $^1J_{Si,F}$=241.6 Hz)	-144.0
28	40.0 (d, $^1J_{Si,F}$= 253.1 Hz)	-130.8
44[52]	40.2 (d, $^1J_{SiF}$=253 Hz)	-131.1
9(F)[20]	-	-132.0



1.3.2 Kinetische Untersuchungen von Hydrodefluorierungsreaktionen

Zur Untersuchung der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion wurde die in Schema 1.23 dargestellte Reaktion gewählt. Diese Reaktion ist eine sehr schnelle Reaktion, daher wird *n*-Fluordekan als Testsubstrat auf Grund seiner geringen Reaktivität verwendet. Zur weiteren Herabsenkung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Reaktion bei −20°C durchgeführt. Als Katalysator dienen die in Schema 1.23 dargestellten Disilylkationen. Das Tritylkation **1** wird als Referenz zur literaturbekannten CF-Aktivierung mit Silyliumionen[47] ebenfalls untersucht. In bestimmten Zeitintervallen werden Proben der Reaktionslösung gezogen und mit wasserhaltigem Deuterochloroform versetzt. Zur quantitativen Auswertung dient die ^{19}F-NMR-Spektroskopie. Der Abbau des Fluorsubstrats (δ^{19}F = −218.2) und die Bildung des Fluorsilans (δ^{19}F = −175.9) mit Hilfe von Hexafluorbenzol (δ^{19}F = −162.0) als internem Standard ausgewertet (Abb. 1.24). Die Gruppe von Ozerov konnte eine deutliche Steigerung des Umsatzes durch den Austausch des Anions des perfluoriertem Phenylborat durch ein Carboranat zeigen.[62] Daher wurde die Hydrodefluorierungsreaktion sowohl mit TPFPB-Salzen der Disilylkationen als auch mit dem Carboranat $CB_{11}H_6Br_6^-$ als Gegenion durchgeführt.



Schema 1.23: Modellreaktion zur kinetischen Untersuchung der Hydrodefluorierungsreaktion und dabei verwendete Katalysatorsalze.

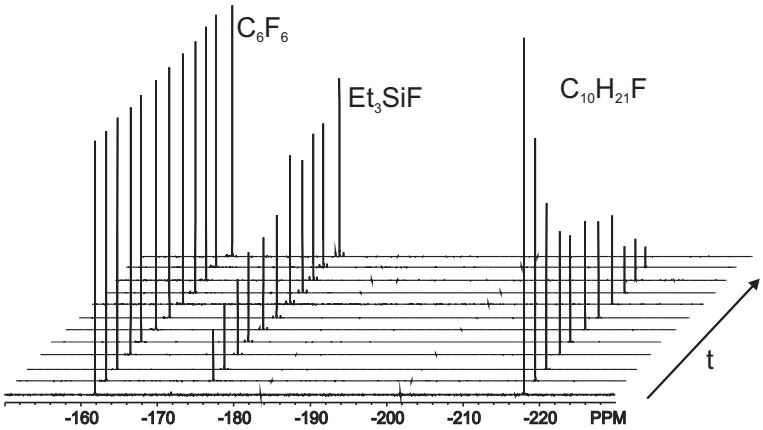


Abbildung 1.24: NMR-spektroskopisch beobachteter Reaktionsverlauf der Hydrodefluorierungsreaktion von 1-Fluordekan.

Mathematische Auswertung der Kinetiken

Methylsubstituiertes bissilyliertes Hydroniumion 4

Der Konzentrationsverlauf des Abbaus von Fluordekan mit dem Katalysator **4**-TPFPB ist in Abbildung 1.25 gezeigt. Es sind drei unterschiedliche Reaktionsphasen erkennbar. Nach einer sehr schnellen Startphase (0 bis 5 min) folgt ein Abschnitt mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit (k_1). Dieser dauert bis ungefähr 35 min an. In der dritten Reaktionsphase (k_2), die bei 40 min beginnt, verlaufen sowohl die Bildung des Et_3SiF als auch der Abbau des Fluordekans nochmals mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit. Da für die Auswertung der Startphase nicht ausreichend Daten vorhanden sind, wird dieser Abschnitt nicht weiter berücksichtigt. Sowohl der Abbau des Fluordekans als auch die Bildung des Triethylfluorsilans können als Reaktion 1. Ordnung in den einzelnen Abschnitten ausgewertet werden.

Es ergeben sich damit für den Abbau des 1-Fluordekans folgende Geradengleichungen:

$t < 40$ min:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.02056 \pm 0.00155)t + (-0.34583 \pm 0.03924)$$

$$R^2 = 0.96132$$

$t > 40$ min:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.01077 \pm 4.27E-4)t + (-0.81299 \pm 0.03854)$$

$$R^2 = 0.98755$$

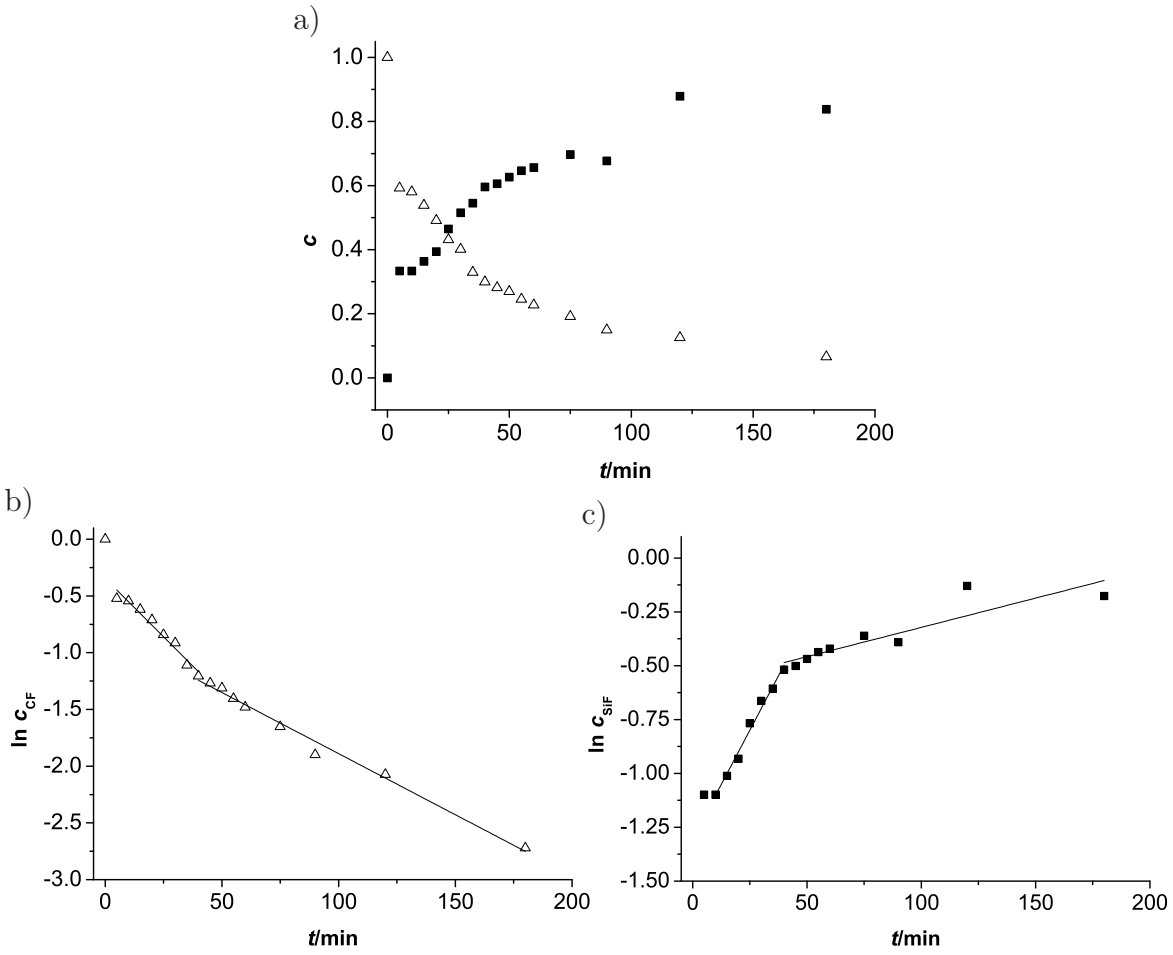


Abbildung 1.25: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Auftragung nach 1. Ordnung des Abbaus von Fluordekan; c) Auftragung nach 1. Ordnung der Bildung von Triethylfluorsilan (Katalysator **4**-TPFPB).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Abbaus der CF-Bindung lauten demnach $k_1^{\mathrm{CF}} = (20.6 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$ und $k_2^{\mathrm{CF}} = (10.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$.

Für die Bildung des Triethylfluorsilans gilt:

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.02016 \pm 0.00106)t - (1.3033 \pm 0.02853)$$

$$R^2 = 0.98365$$

Für den Zeitraum zwischen 35 min und 180 min ergibt sich folgende Geradengleichung:

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.00272 \pm 5.0172E-4)t - (0.5939 \pm 0.04527)$$

$$R^2 = 0.78018$$

Der schlechte Korrelationsfaktor für den zweiten Reaktionsabschnitt wird durch die stärkere Streuung der Messdaten zum Ende der Reaktion verursacht. Damit ergeben sich folgende Werte für k: $k_1^{\mathrm{SiF}} = (20.2 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$ und $k_2^{\mathrm{SiF}} = (2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$.

Am Anfang der Reaktion ist der Wert für k_1^{CF} innerhalb der Fehlertoleranz identisch zu k_1^{SiF}. Das Fluorsilan wird mit der gleichen Geschwindigkeit gebildet, mit der das Fluordekan abgebaut wird. Nach ca. 40 min werden beide Prozesse unterschiedlich stark verlangsamt.

Bei der Verwendung des Carboranatsalzes sind die Übergänge zwischen der zweiten und der dritten Reaktionsphase nicht mehr so klar zu erkennen. In der sehr schnellen Startphase wird 40% des 1-Fluordekans zu Triethylfluorsilan innerhalb von 5 min umgesetzt. Nach 90 min ist annähernd vollständiger Abbau des Fluordekans erreicht (Abb. 1.26). Der Abbau des Fluordekans verläuft nach 1. Ordnung. Mathematisch kann nicht zwischen zwei Bereichen in der logarithmischen Darstellung unterschieden werden. Die Geradengleichung der Auftragung $\ln c_{\mathrm{CF}}$ gegen t lautet:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.02841 \pm 0.0016)t + (-0.25677 \pm 0.05668)$$

$$R^2 = 0.96904$$

Für die Bildung des Triethylfluorsilans kann man schon in der Auftragung c_{SiF} gegen t einen linearen Anstieg der Fluorsilan-Konzentration erkennen. Allerdings würde dies bedeuten, dass das Anion Einfluss nicht nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit sondern auch auf den Reaktionsmechansimus besitzen würde. Eine Auswertung erfolgt daher analog zu der von **4**-TPFPB. Die Geradengleichung für die ersten 30 min lautet

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.02196 \pm 0.0021)t + (-1.09898 \pm 0.04188)$$

$$R^2 = 0.95938$$

Damit ergeben sich für die **4**-[$CB_{11}H_6Br_6$]-vermittelte Hydrodefluorierungsreaktion folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten: $k^{\mathrm{CF}} = (28.4 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$ und $k^{\mathrm{SiF}} = (22.0 \pm 2.1) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$.

Der Carboranat-katalysierte Abbau des Fluordekans verläuft mit identischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu der **4**-TPFPB katalysierten Reaktion. Allerdings hält bei der Reaktion mit dem Carboranat diese Reaktionsphase länger an, wodurch ein vollständiger Umsatz eher erreicht ist. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das perfluorierte Phenylborat sich während der Reaktion zersetzt, und daher die Aktivität des Katalysators gesenkt wird.

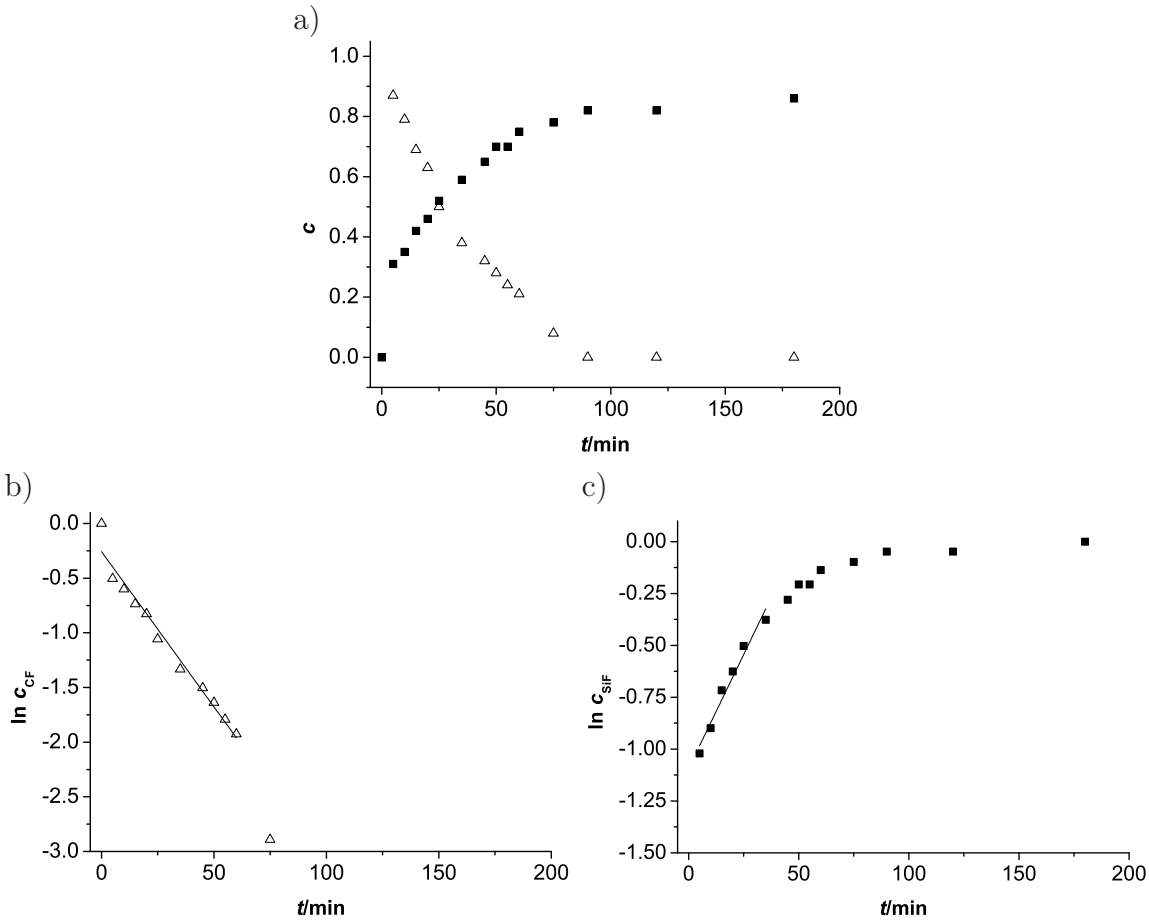


Abbildung 1.26: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Auftragung 1. Ordnung des Abbaus von Fluordekan; c) Auftragung 1. Ordung der Bildung von Triethylfluorsilan (Katalysator **4**-[$CB_{11}H_6Br_6$]).

Um den Einfluss der Triethylsilan-Konzentration auf die Hydrodefluorierung zu untersuchen, wurde eine Reaktion mit gleichen Anteilen an 1-Fluordekan und Triethylsilan durchgeführt. Das fehlende Reakionsvolumen wurde durch Pentan ersetzt. Die erhaltenen Werte für c_{CF} und c_{SiF} streuen allerdings sehr stark (Abb. 1.27) und konnten nicht weiter ausgewertet werden. Bei der Auswertung der ^{19}F-NMR-Spektren ist aber ein neues Signal bei -131 ppm zu erkennen, dass während der Reakion erst aufgebaut und im weiteren Reaktionsablauf wieder abgebaut wird. In Abbildung 1.27 sind die normierten Konzentrationen dieses Signals dargestellt. Das Maximum ist nach 30 min erreicht. Um welche Verbindung es sich hierbei handelt, konnte auf Grund der geringen Konzentration nicht bestimmt werden. Da die Reaktionslösung direkt nach dem Probezug hydrolysiert wird, muss es sich bei der unbekannten Verbindung um ein Abbauprodukt einer reaktiven Spezies der Reaktion handeln.

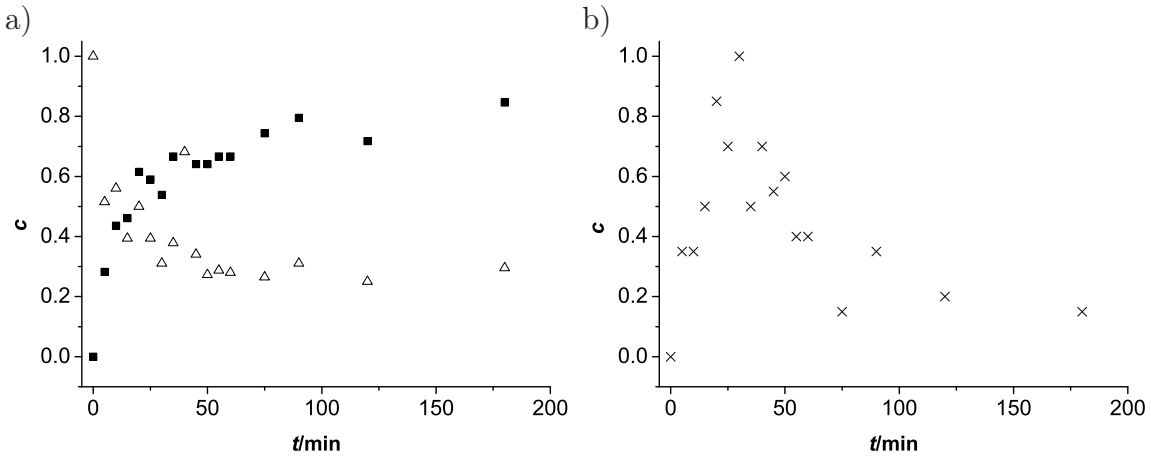


Abbildung 1.27: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) normierter Konzentrationsverlauf des Signals bei $\delta^{19}F = -131$ (Katalysator **4**-TPFPB, Fluordekan:Triethylsilan 1:1).

Phenylsubstituiertes bissilyliertes Areniumion 27

In der durch **27**-TPFPB katalysierten Reaktion sind die unterschiedlichen Reaktionsphasen nicht so deutlich ausgeprägt wie im Falle der bissilylierten Hydroniumion **4**-TPFPB-vermittelten Hydrodefluorierung. In Abbildung 1.28 sind die normierten Konzentrationsverläufe dargestellt. Die Konzentration des Fluordekans nimmt über den gesamten Zeitraum exponentiell ab, daher kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Abbaus von c_{CF} nach 1. Ordnung bestimmt werden. Die Geradengleichung der Auftragung lautet

$$\ln c_{CF} = (-0.01295 \pm 5.3686 \cdot 10^{-4})t + (-0.264 \pm 0.03608)$$

$$R^2 = 0.97321$$

Damit ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k^{CF} = (13.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$. Dieser Wert liegt zwischen den zwei ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1^{CF} k_2^{CF} der Hydroniumion-katalysierten Reaktion. Es liegt kein signifikanter Unterschied vor. Wertet man den CF-Abbau in den gleichen Zeitabschnitten aus wie bei **4**-TPFPB, so unterscheiden sich die ermittelten Werte für k^{CF} gar nicht mehr:

$t < 40$ min

$$\ln c_{CF} = (-0.0199 \pm 0.00155)t + (-0.10912 \pm 0.03688)$$

$$R^2 = 0.95349$$

$k_1^{CF} = (19.9 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$

$t > 40$ min

$$\ln c_{CF} = (-0.01162 \pm 4.4 \cdot 10^{-4})t + (-0.39463 \pm 0.04191)$$

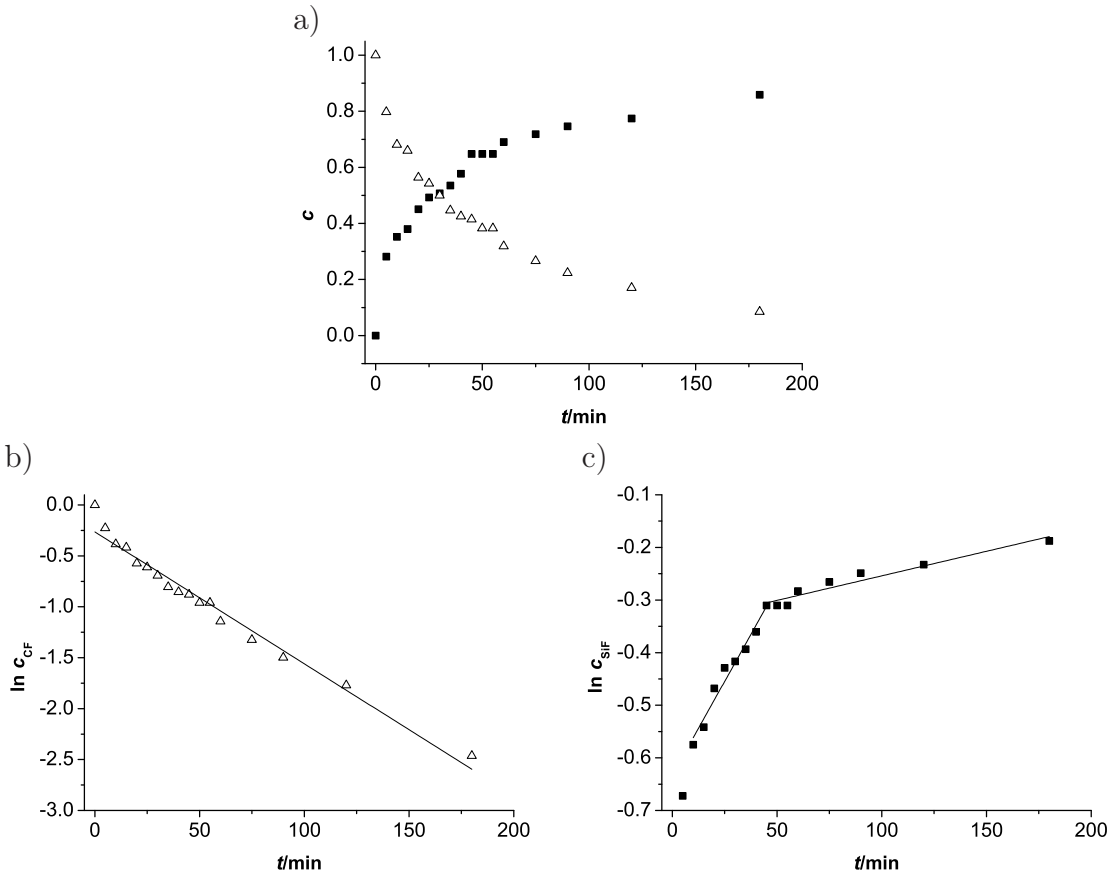


Abbildung 1.28: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; c) Auftragung 1. Ordnung des Abbaus von Fluordekan (Katalysator **27**-TPFPB).

$$R^2 = 0.98992$$

$k_2^{\mathrm{CF}} = (11.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$

Der Wechsel des Katalysators vom H-verbrückten Disilylkation **4** zu dem Arenium-verbrückten Disilylkation **27** macht sich nicht im Abbau des Fluordekans bemerkbar. Beide Hydrodefluorierungen laufen gleich ab.

In der Auftragung $\ln c^{\mathrm{SiF}}$ gegen t ist ein Wechsel der Reaktiongeschwindigkeit bei 40 min deutlicher zu erkennen. Die Abbildung **1.28** c) zeigt die Auftragung der Messergebnisse nach 1. Ordnung. Die Geradengleichung bis zu t = 45 min lautet:

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.00714 \pm 5.43 \cdot 10^{-4})t + (-0.63309 \pm 0.01617)$$

$$R^2 = 0.96088$$

Zwischen t = 50 min und t = 180 min kann folgende Geradengleichung bestimmt werden:

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (9.33 \cdot 10^{-4}) \pm 9.65 \cdot 10^{-5})t + (-0.34739 \pm 0.00914)$$

$$R^2 = 0.92965$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bildung des Fluorsilans ergeben sich daher wie folgt: $k_1^{\mathrm{SiF}} = (7.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ min^{-1} und $k_2^{\mathrm{SiF}} = (0.93 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.

Wie bei der **4**-TPFPB vermittelten Katalyse nimmt die Bildung nach ca. 40 min um eine Größenordnung ab. Zwar stimmen die Zahlenwerte zwischen k^{SiF} bei beiden Reaktionen nicht so gut überein wie k^{CF}, trotzdem hat das unterschiedliche Substituenten-Muster keinen bemerkenswerten Einfluss auf die katalytische Hydrodefluorierung.

Zum Vergleich wurde die gleiche Reaktion mit dem Carboranatsalz **27**-[$CB_{11}H_6Br_6$] durchgeführt. Die normierten Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 1.29 dargestellt. In diesem Fall ist die Reaktion sehr langsam. Erst ab 75 min wird die Reaktion beschleunigt und die Konzentrationen von 1-Fluordekan und Triethylfluorsilan nehmen exponentiell ab bzw. zu. Diese Induktionsphase kann in beiden Fällen mit einer Reaktionsordnung 0. Ordnung interpretiert werden. Für den Abbau des Fluordekans gilt:

$$c_{\mathrm{CF}} = (-0.00208 \pm 2.05 \cdot 10^{-4})t + (1.01081 \pm 0.00811)$$

$$R^2 = 0.89436$$

$k^{\mathrm{CF}} = (2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ min^{-1}

Für die Bildung des Fluorsilans gilt in diesem Bereich

$$c_{\mathrm{SiF}} = (0.00307 \pm 1.42 \cdot 10^{-4})t + (0.00139 \pm 0.00561)$$

$$R^2 = 0.89436$$

$k^{\mathrm{SiF}} = (3.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ min^{-1}

Bei dem Carboranatsalz ist die Reaktion der Induktionsphase, die sonst nach 5 min abgeschlossen ist, deutlich langsamer als bei den bisherigen Reaktionen. Das Triethylfluorsilan wird im gleichen Maße gebildet, wie das Fluorsubstrat abgebaut wird.

Mit dem Katalysator **27**-TPFPB wurde der Einfluss der Katalysatormenge auf das System untersucht. Wenn nicht anders angegeben, fanden die Reaktionen mit 2.2 mol% Katalysator statt. In Abbildung 1.30 sind die normierten Konzentrationsverläufe für a) 3.3 mol% und b) 4.4 mol% Katatalysator dargestellt. Bei 3.3 mol% ist die Reaktion bei −20° C nach 20 min abgeschlossen, bei 4.4 mol% sogar schon nach 10 min. Damit

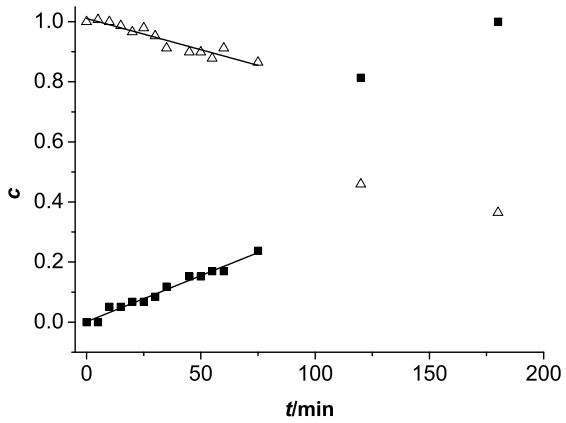


Abbildung 1.29: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **27**-[$CB_{11}H_6Br_6$]:, ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

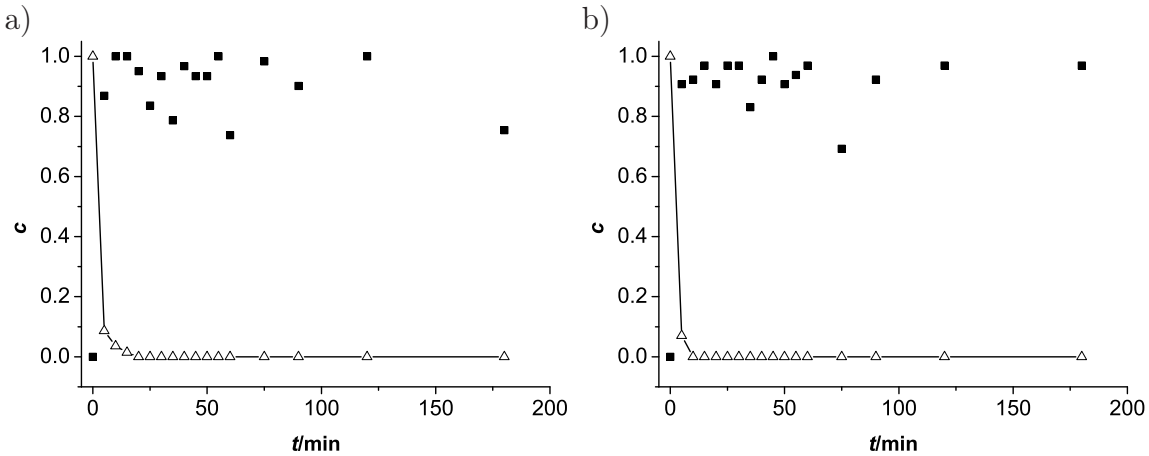


Abbildung 1.30: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **27**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$, a) 3.3 mol% Katalysator, b) 4.4 mol% Katalysator.

sind beide Hydrodefluorierungsreaktionen zu schnell für eine genauere mathematische Betrachtung.

Gemischtsubstituiertes bissilyliertes Areniumion 39

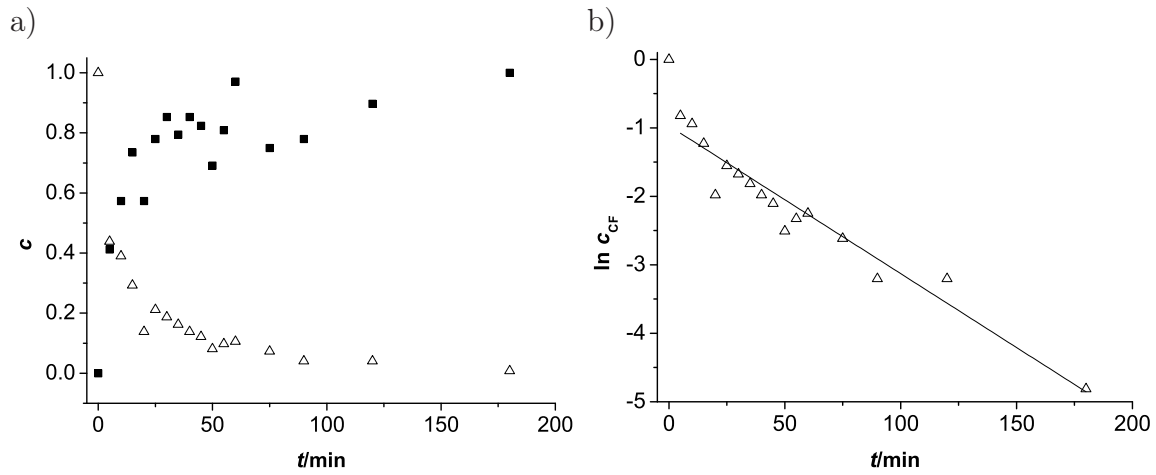


Abbildung 1.31: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Auftragung 1. Ordnung des Abbaus von Fluordekan (Katalysator **39**-TPFPB).

Als weiteres Areniumion wurde das gemischtsubstituierte TPFPB-Salz von **39** eingesetzt. In Abbildung 1.31 sind die normierten Konzentrationsverläufe von Fluordekan und Triethylfluorsilan dargestellt. Obwohl die Streuung der CF-Konzentrationen sehr gering ist, fällt die starke Streuung der Si-F-Konzentrationen auf. Der Abbau des Fluordekans lässt sich nach 1. Ordnung beschreiben. Zwischen unterschiedliche Reaktionsphasen kann nicht unterschieden werden. Die Geradengleichung der Auftragung $\ln c_{\mathrm{CF}}$ gegen t lautet:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.02158 \pm 0.0011)t + (-0.97068 \pm 0.07997)$$

$$R^2 = 0.967169$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt damit $k^{\mathrm{CF}} = (21.6 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$ und ist innerhalb der Fehlertoleranz identisch zu k_1^{CF} der bisher gezeigten Reaktionen. Dies zeigt, dass durch den Einsatz des gemischtsubstituierten Areniumions **39** die langsamere Reaktion, die sonst ab 40 min geschwindigkeitsbestimmend ist, entweder unterbunden wird und garnicht abläuft, oder dass der dort ablaufende Schritt mit diesem Katalysator schneller abläuft.

Die Streuung der c_{SiF}-Werte kann nicht erklärt werden. Ein inhomogener Probenzug kann ausgeschlossen werden, da sich der auch auf die c_{CF}-Werte augewirkt hätte. Auf Grund dieser Streuung kann k^{SiF} nicht ausgewertet werden.

Die Abbildung 1.32 zeigt die normierten Konzentrationsverläufe des Carboranatsalzes **39**-$[CB_{11}H_6Br_6]$. Die Umsetzung beginnt erst ab 100 min Reaktionszeit und verläuft dann sehr langsam. Während das phenylsubstituierte Arenium-Carboranatsalz **27**-$[CB_{11}H_6Br_6]$

nach der Induktionsphase einen sprunghaften Abfall in der CF-Konzentration zeigt (innerhalb von 45 min nimmt die Konzentration an Fluordekan um die Hälfte ab) startet die Reaktion hier sehr langsam. Nachdem in den ersten 3 Stunden nur geringe Änderungen in den Konzentrationen von Fluordekan und Triethylfluorsilan zu beobachten ist, verläuft die Reaktion innerhalb von 30 min fast vollständig ab (Abbau des 1-Fluordekans von 96% auf 11% der ursprünglichen Konzentration). Obwohl die Auftragung der Konzentrationen von 1-Fluordekan und Triethylfluorsilan darauf schließen lässt, dass Triethylfluorsilan im gleichen Maße gebildet wie das 1-Fluordekan abgebaut wird, zeigen die Auftragungen von $\ln c$ gegen t deutliche Unterschiede. Die logarithmische Darstellung des Abbaus von 1-Fluordekan zeigt eine große Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erst bei 170 min. Für die Geradengleichung für den Zeitraum ab t =175 min für den Abbau von 1-Fluordekan gilt:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.05505 \pm 0.00746)t + (9.11 \pm 1.38)$$

$$R^2 = 0.89901$$

Damit ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Abbau von 1-Fluordekan von $k^{\mathrm{CF}} = (55.1 \pm 7.5) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$.

Die Auftragung lnc_{SiF} gegen t hingegen zeigt eine gleichmäßige Zunahme der Triethylfluorsilankonzentration schon ab 90 min. Die dazugehörige Geradengleichung lautet:

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.0380 \pm 0.00174)t - (7.60089 \pm 0.27512)$$

$$R^2 = 0.96544$$

Damit ergibt sich für die Bildung des Triethylfluorsilans eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k^{\mathrm{SiF}} = (38.0 \pm 1.7) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$.

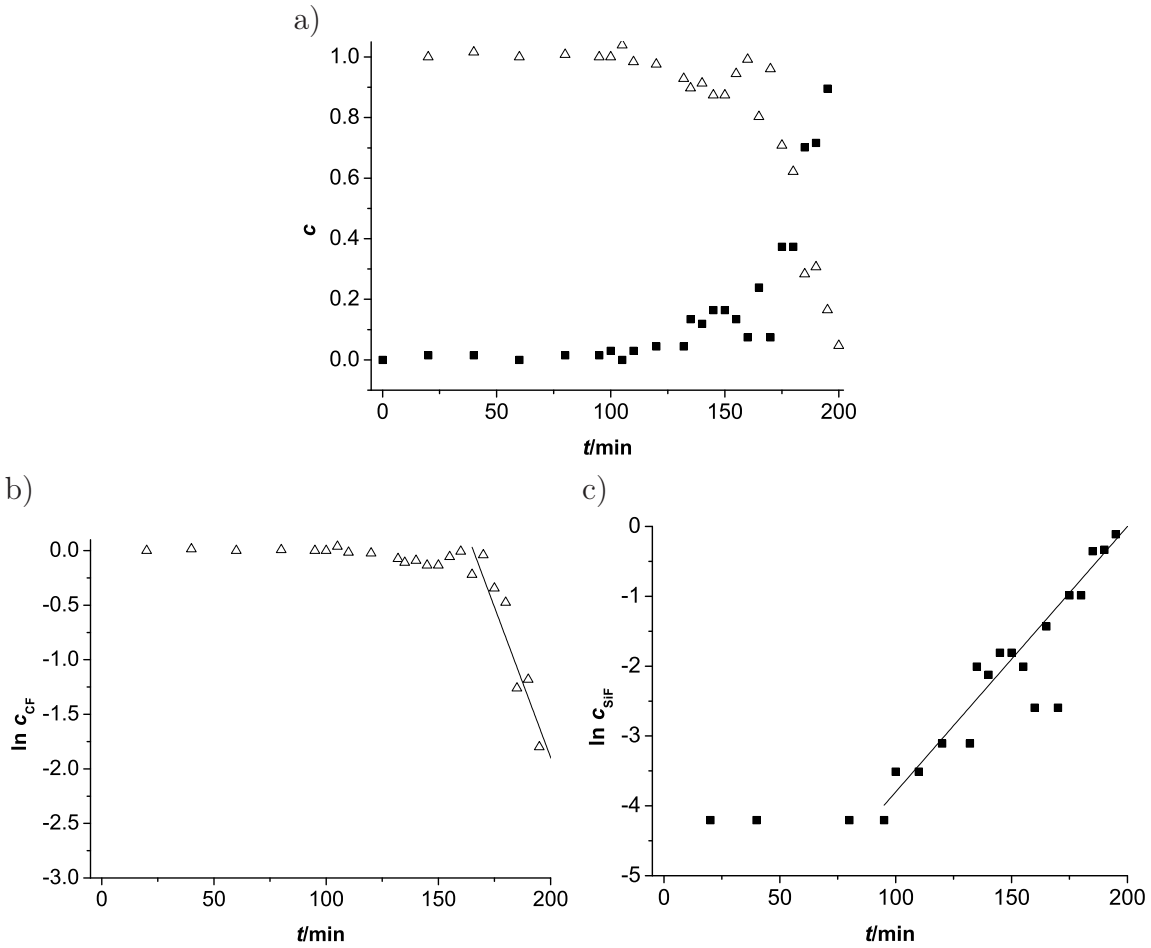


Abbildung 1.32: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Auftragung 1. Ordnung des Abbaus von Fluordekan; c) Auftragung 1. Ordung der Bildung von Triethylfluorsilan (Katalysator **39**-[$CB_{11}H_6Br_6$]).

Methylsubstituiertes bissilyliertes Fluoroniumion 5

Als weitere Katalysatoren stehen die Gruppe der Fluoroniumionen zur Verfügung. In Abbildung 1.33 sind die normierten Konzentrationsverläufe von Fluordekan und Triethylfluorsilan dem methylsubstituierten bissilylierten Fluoroniumsalz **5**-TPFPB als Katalysator in der HDF-Reaktion dargestellt. Obwohl hier die Streuung von c_{SiF} sehr gering ist, weisen die Konzentrationen des Fluordekans eine Streuung auf. Anhand der c_{SiF}-Werte lässt sich auch diese Reaktion sich in unterschiedliche Phasen einteilen. Nach einem schnellen Reaktionsstart (zwischen 0 und 5 min) wird kaum Triethylfluorsilan nachgebildet. Erst ab 40 min steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und ab 75 min ist das Ende der Reaktion fast erreicht. Die einzelnen Reaktionsphasen lassen sich nach 1. Ordnung auswerten:

$t < 35$ min

$$\ln c_{SiF} = (0.01143 \pm 0.00164)t - (2.18181 \pm 0.03667)$$

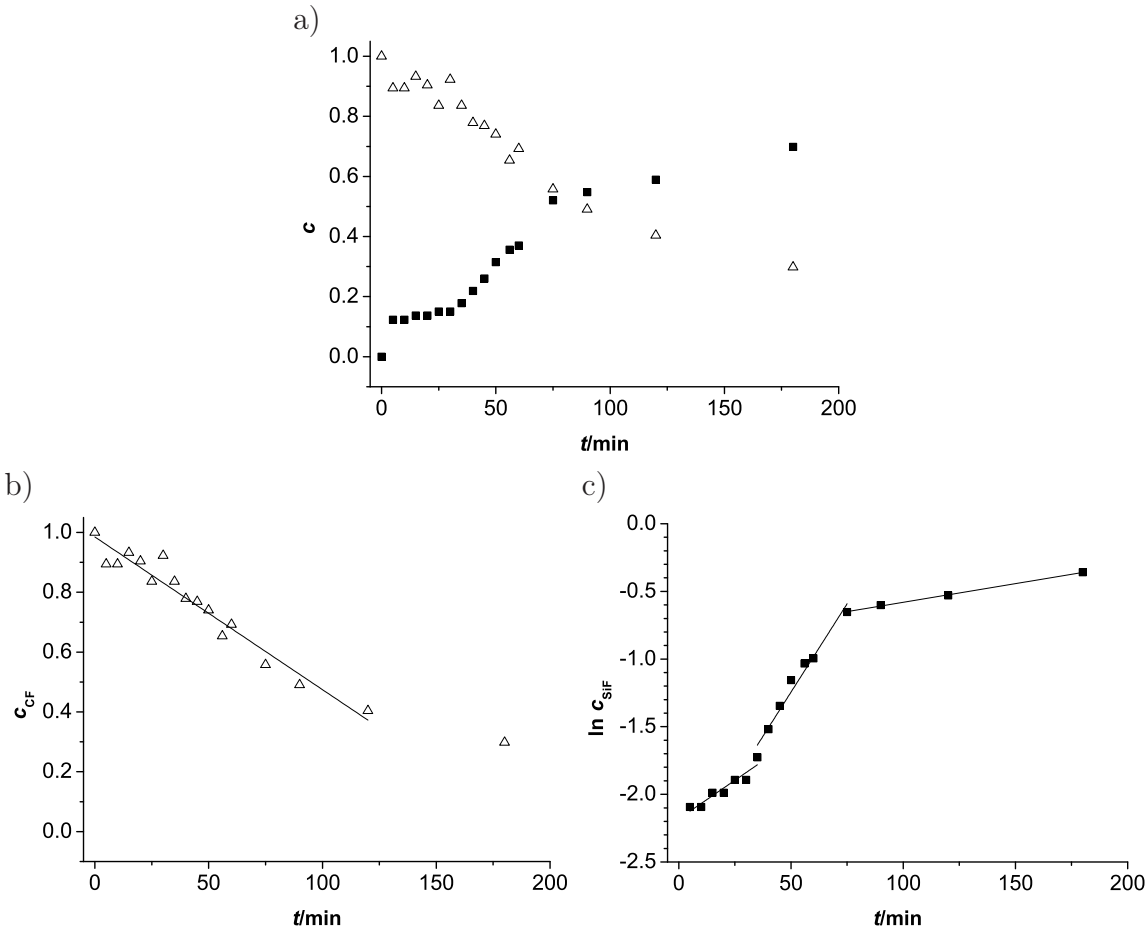


Abbildung 1.33: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Auftragung 0. Ordnung des Abbaus von Fluordekan; c) Auftragung 1. Ordnung der Bildung von Triethylfluorsilan (Katalysator **5**-TPFPB).

$$R^2 = 0.88798$$

$k_1^{\mathrm{SiF}} = (11.4 \pm 1.7) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$,

$35\ \mathrm{min} < t < 75\ \mathrm{min}$

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.02612 \pm 0.00209)t - (2.55048 \pm 0.11101)$$

$$R^2 = 0.9627$$

$k_2^{\mathrm{SiF}} = (26.1 \pm 2.1) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$,

$t > 75\ \mathrm{min}$

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.00276 \pm 0.0000739)t - (0.85682 \pm 0.00909)$$

$$R^2 = 0.99786$$

$k_3^{\mathrm{SiF}} = (2.76 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$

Dieser Kurvenverlauf lässt darauf schließen, dass erst eine Sättigungskonzentration einer aktiven Spezies erreicht werden muss, wodurch die Bildung des Triethylfluorsilans beschleunigt wird. Nimmt die Konzentration dieser bislang unbekannten Spezies im Laufe der Reaktion ab und unterschreitet einen Grenzwert wieder, wird die Bildung des Fluorsilans ebenfalls gebremst.

Der Abbau des Fluordekans kann im Gegensatz zu den bisher gezeigten Reakionen nach 0. Ordnung bestimmt werden.

$$c_{\mathrm{CF}} = (-0.00519 \pm 0.00025)t + (0.98688 \pm 0.01402)$$

$$R^2 = 0.97034$$

Daraus bestimmt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu $k^{\mathrm{CF}} = (5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$. Eine Reaktion nach 0. Ordnung entspräche einem Zerfall des Fluorsubstrats und ist eher unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher hingegen ist, dass ein weiterer Faktor in die Reaktionsordnung eingebunden ist und die Reaktion doch höherer Ordnung ist. Die Reaktion wird in einem Überschuss an Triethylsilan durchgeführt. Die Konzentration des Triethylsilans kann daher als konstant angesehen werden. Um den Einfluss der Silankonzentration genauer zu untersuchen, wurden Reaktionen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Fluordekan/Triethylsilan durchgeführt. Um das Gesamtvolumen der Reaktion konstant zu halten, wurde das Differenzvolumen durch Pentan bzw. Hexan ersetzt, dass keinen Einfluss auf die Reaktivität haben sollte. Es wurden die Verhältnisse von Fluordekan zu Triethylsilan von 1:2 und 2:1 bei gleichbleibender Katalysatormenge gewählt. In beiden Fällen hat unter den Reaktionsbedingungen keine Reaktion stattgefunden. Dies zeigt, dass die Konzentration des Triethylsilans Einfluss auf den Abbau des Fluordekans hat, und unterstützt die Annahme, dass es sich hierbei um eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung handeln muss.

In Abbildung 1.34 sind die Konzentrationen von 1-Fluordekan und Triethylfluorsilan der Hydrodefluorierungsreaktion mit **5**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ als Katalysator dargestellt. Während des Messzeitraums hat keine Reaktion stattgefunden. Eine weitere Probe der Reaktionslösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 12 Stunden Rühren zeigt, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Damit kann ausgeschlossen werden, dass Wasser- oder Lufteintrag die Reaktion unterbunden haben. Bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion zu langsam um innerhalb von 180 min einen Fortschritt messen zu können.

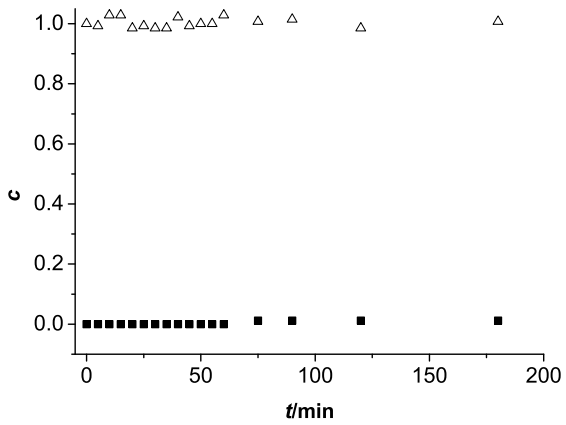


Abbildung 1.34: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **5**-[$CB_{11}H_6Br_6$]: ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Phenylsubstituiertes bissilyliertes Fluoroniumion 28

Die Hydrodefluorierung mit dem phenylsubstituierten Fluoroniumsalz **28**-TPFPB zeigt ein ähnliches Verhalten wie die mit dem methylsubstituierten Fluoroniumsalz **5**-TPFPB (Abb. 1.35). Die Bildung des Fluorsilans erfolgt ziwschen 5 und 35 min bei dieser Reaktion allerdings nicht so langsam wie bei der Verwendung von **5**-TPFPB.

Die Konzentration des Fluordekans streut auch hier, obwohl die Werte von c_{SiF} kaum streuen. Die Konzentration des Fluordekans nimmt wie bei dem vorherigen Katalysator linear ab. Die Geradengleichung für die Auftragung c_{CF} gegen t lautet

$$c_{\mathrm{CF}} = (-0.0043 \pm 0.00016)t + (0.9892 \pm 0.00918)$$

$$R^2 = 0.98562$$

Daraus ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Abbaus von Fluordekan ein Wert von $k^{\mathrm{CF}} = 4.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}. Dieser Wert ist mit k^{CF} der Reaktion mit dem methylsubstituiertem Fluoronium-TPFPB-Salz innerhalb der Fehlertoleranz vergleichbar.

Obwohl c_{SiF} ebenfalls einen leichten s-förmigen Verlauf nimmt, kann hier die Auftragung $\ln c_{\mathrm{SiF}}$ gegen t über einen Zeitraum von 90 min linearisiert werden. Die Geradengleichung dieser Auftragung lautet:

$$\ln c_{\mathrm{SiF}} = (0.01513 \pm 0.000656)t - (2.31227 \pm 0.03035)$$

$$R^2 = 0.97609$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Bildung des Fluorsilans ist demnach $k^{\mathrm{SiF}} = (15.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ min^{-1}. Dieser Wert liegt zwischen k_1^{SiF} und k_2^{SiF} der Reaktion mit **5**-

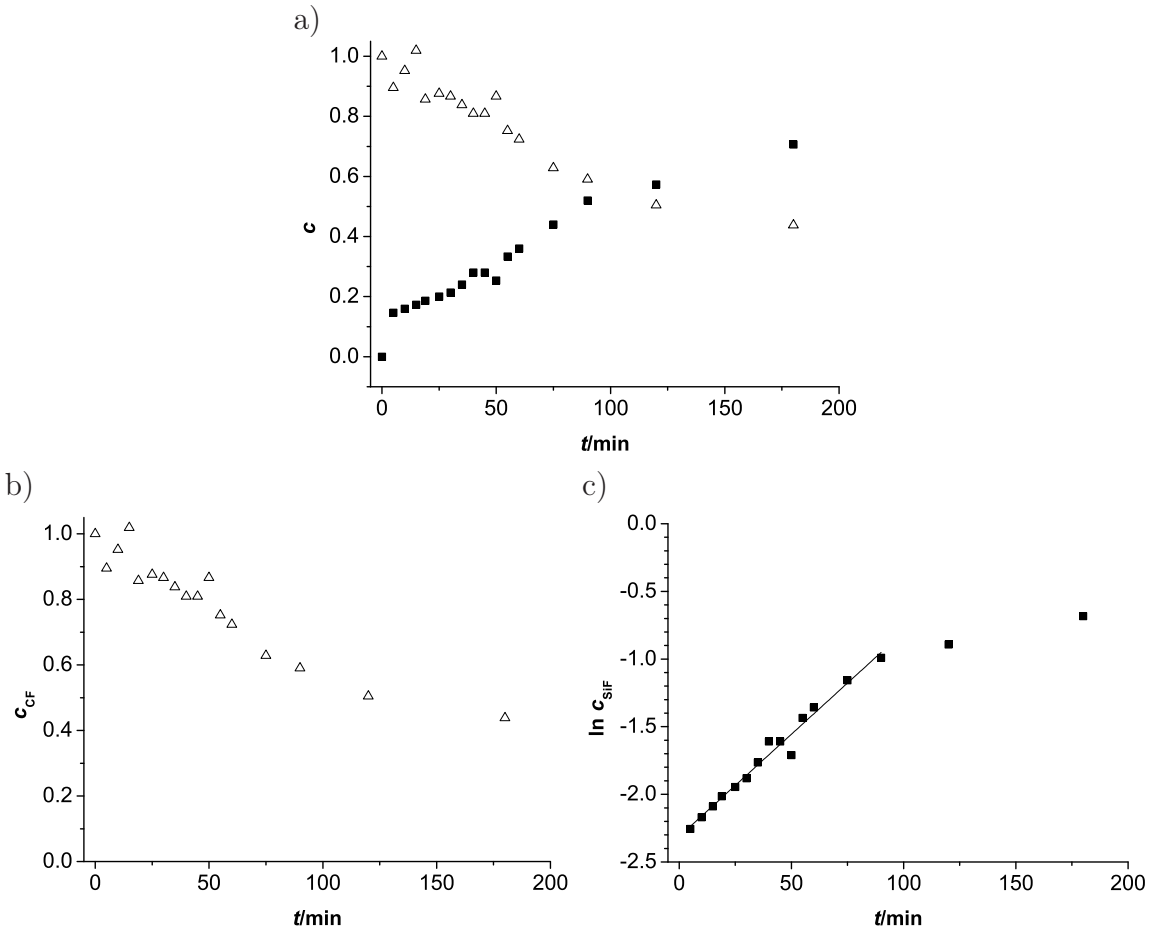


Abbildung 1.35: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Normierter Konzentrationsverlauf des Abbaus von Fluordekan; c) Auftragung 1. Ordnung der Bildung von Triethylfluorsilan (Katalysator **28**-TPFPB).

TPFPB, was schon allein durch die Bestimmung des Wertes über einen größeren Zeitraum erklärt werden kann. Das phenylsubstituierte Fluoroniumsalz **28**-TPFPB unterscheidet sich kinetisch kaum von dem methylsubstituierten Derivat, jedoch können die bisher vorgestellten Fluoroniumionen an Hand der Messergebnisse von den bissilylierten Hydronium- und Areniumionen klar abgegrenzt werden.

Die mit **28**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ katalysierte Hydrodefluorierungsreaktion ist langsam. Bei einer Reaktionstemperatur von −20°C findet innerhalb der Messzeit keine Reaktion statt. Eine Kontrollprobe nach 12 h bei Raumtemperatur zeigt jedoch vollständigen Umsatz der Reaktion, wodurch eine Zersetzung des Katalysators ausgeschlossen werden kann.

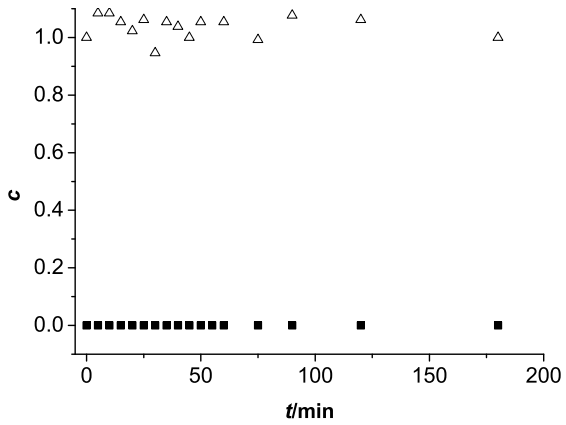


Abbildung 1.36: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **28**-[$CB_{11}H_6Br_6$]: ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Gemischtsubstituiertes bissilyliertes Fluoroniumion 43

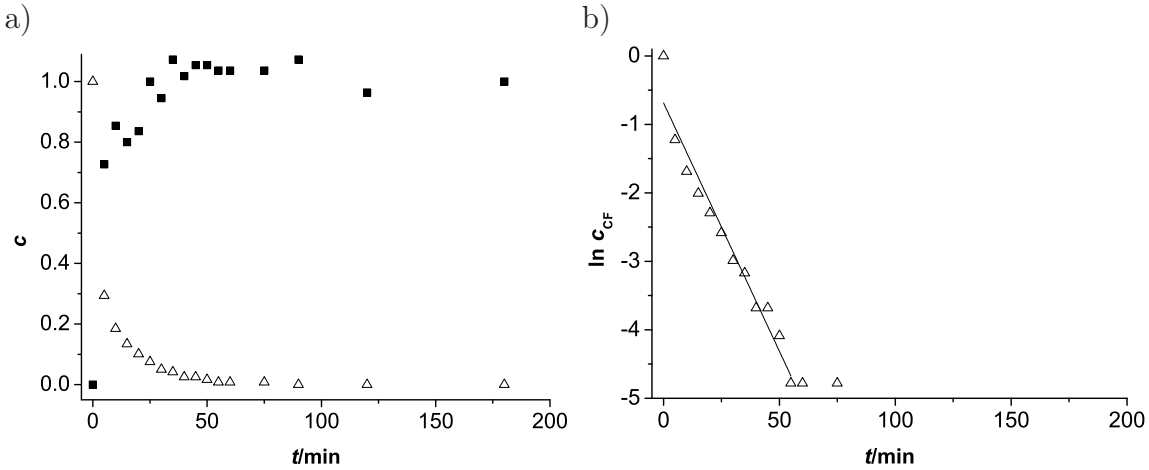


Abbildung 1.37: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$ (Katalysator **43**-TPFPB); b) Auftragung des Abbaus von Fluordekan 1. Ordnung.

Das gemischtsubstitutierte bissilylierte Fluoroniumsalz **43**-TPFPB ist nicht mit den beiden bislang gezeigten Fluoroniumsalzen **5**-TPFPB und **28**-TPFPB vergleichbar. In Abbildung 1.37 sind die normierten Konzentrationsverläufe dargestellt. Nach 50 min ist die Reaktion nahezu abgeschlossen. Die Auftragung des Abbaus des Fluordekans erfolgt nach 1. Ordnung. Die Linearisierung ergibt folgende Geradengleichung:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.0725 \pm 0.00481)t - (0.68765 \pm 0.15604)$$

$$R^2 = 0.9537$$

Daraus ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k^{\mathrm{CF}} = (72.5 \pm 4.8) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$. Dies ist die bislang größte, bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Hier scheinen die Siliciumsubstituenten einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik zu haben.

Auch die Bildung des Triethylfluorsilans zeigt einen anderen Kurvenverlauf als bei den Reaktionen mit **5**-TPFPB und **28**-TPFPB. Die Konzentration des Triethylfluorsilans nimmt schon direkt am Anfang stark zu, jedoch lässt sich auf Grund der Streuung gerade in diesem Zeitraum keine quantitative Aussage über k machen.

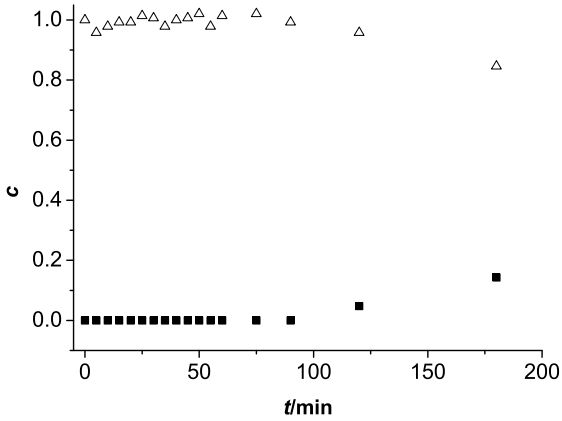


Abbildung 1.38: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **43**-$[CB_{11}H_6Br_6]$: ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Die durch **43**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ katalysierte Hydrodefluorierungsreaktion verläuft langsamer als die durch **43**-TPFPB katalysierte Reaktion. Erst 60 min nach Reaktionsbeginn ist ein Umsetzung messbar. Damit verläuft diese Reaktion schneller als diejenigen mit den anderen Carboranat-stabilisierten Fluoroniumionen als Katalysatoren. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten können hier auf Grund zu weniger Daten nicht bestimmt werden.

Tritylkation 1

Das Tritylkation **1** bildet *in situ* Triethylsilyliumkationen in einer Hydridtransferreaktion, die dann in der HDF-Reaktion weiter reagieren können. In Abbildung 1.39 sind die normierten Konzentrationsverläufe der Bildung von Triethylfluorsilan und des Abbaus von 1-Fluordekan dargestellt. Trägt man $\ln c_{\mathrm{CF}}$ gegen t auf, so erkennt man auch hier ein Wechsel zweier Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen $t = 30$ min und $t = 40$ min. Im ersten Abschnit kann folgende Geradengleichung bestimmt werden:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.02774 \pm 0.0027)t + (-0.8356 \pm 0.04869)$$

$$R^2 = 0.94572$$

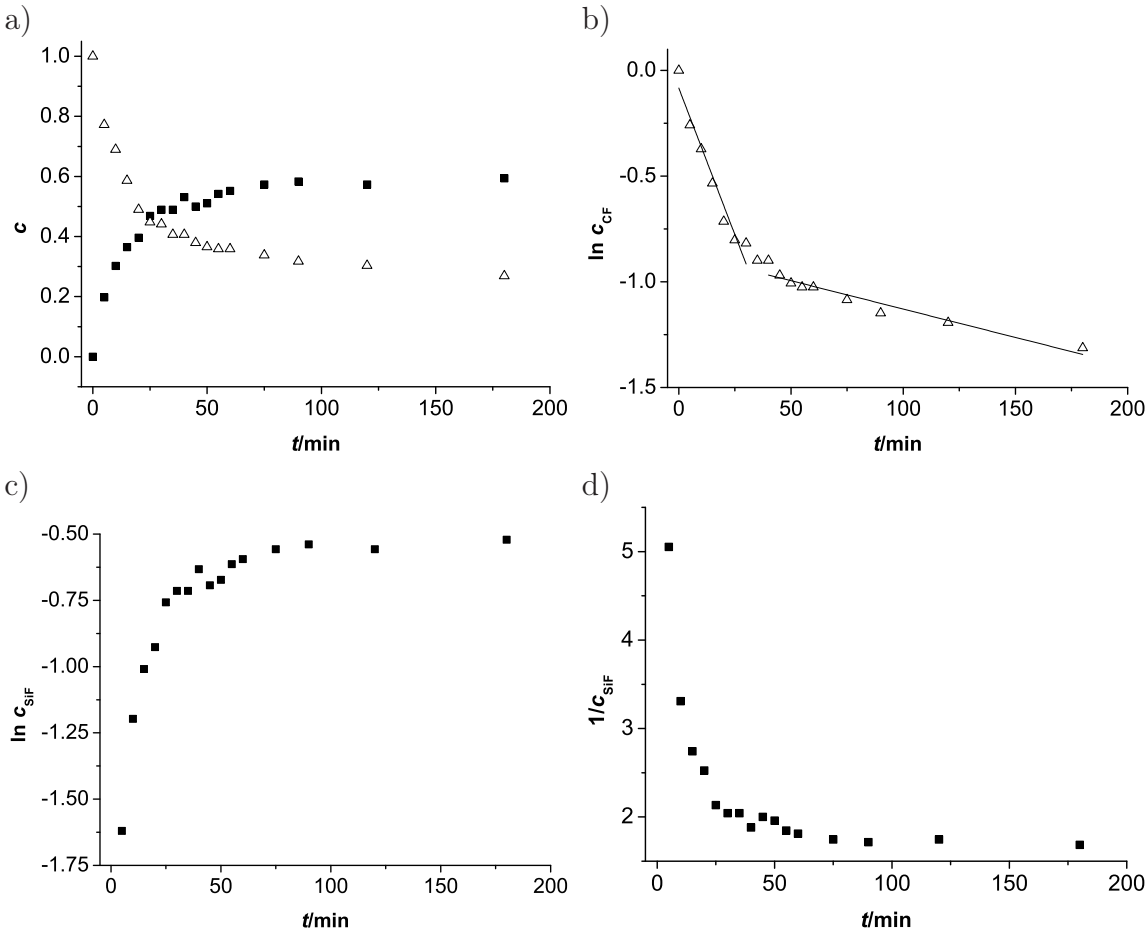


Abbildung 1.39: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Auftragung 1. Ordnung des Abbaus von Fluordekan; c) Auftragung 1. Ordnung der Bildung von Triethylfluorsilan; d) Auftragung 2. Ordnung der Bildung von Triethylfluorsilan (Katalysator **1**-TPFPB).

Hieraus ergibt sich $k_1^{\mathrm{CF}} = (27.7 \pm 2.7) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$.

Die Geradengleichung der Auftragung nach 1. Ordnung lautet für den Bereich zwischen 40 min und 180 min:

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.00268 \pm 0.000279)t + (-0.86065 \pm 0.0252)$$

$$R^2 = 0.9195$$

Die dazugehörige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist mit $k_2^{\mathrm{CF}} = (2.7{\pm}0.3){\cdot}10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$ genau eine Größenordnung kleiner als im ersten Teil der Reaktion. Dieses Verhalten ist auch für das methylsubstituierte Hydroniumion **4**-TPFPB beobachtet worden.

In Abbildung 1.39 sind die zum Triethylfluorsilan gehörenden Auftragungen höherer Ordnung dargestellt. Es kann in keiner Auftragung ein linearisierbarer Bereich mit einem sinnvollen Korrelationsfaktor $R^2 > 0.9$ gefunden werden.

Zum Vergleich wurde auch die Reaktion mit dem Trityl-Carboranatsalz **1**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ durchgeführt. Bei −20° C findet keine Reaktion statt. Die Hydridtransferreaktion des Trityl-Carboranats ist wahrscheinlich auf Grund der schlechteren Löslichkeit gegenüber dem TPFPB-Salz zu langsam.

Et_3Si-Kation 10

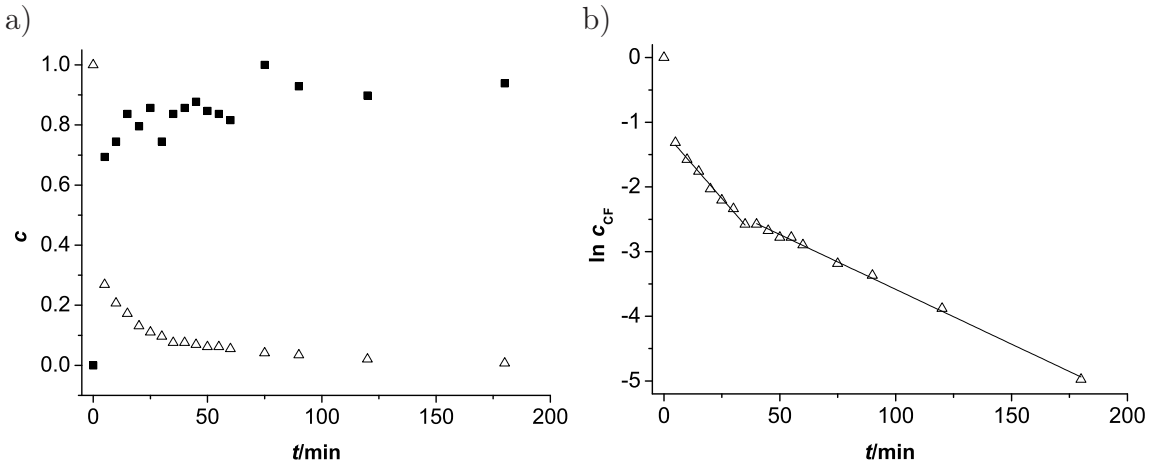


Abbildung 1.40: a) Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$; b) Auftragung 1. Ordnung des Abbaus von Fluordekan (Katalysator **10**-TPFPB).

Da die Hydridtransferreaktion bei -20° C verlangsamt wird, wurde zum Vergleich auch die HDF-Reaktion direkt mit Triethylsilyliumsalzen gestartet.Dazu wurde in einem weiterem Versuch das Trityl-TPFPB vorgelegt, mit einem Teil des Silans reagieren lassen und erst dann die Temperatur auf −20° C heruntergekühlt. Die beobachteten normierten Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 1.40 gezeigt. Der Vergleich mit Abbildung 1.39 macht den hier schnelleren Abbau des Fluordekans deutlich. Bei dieser Reaktion ist der Wechsel zwischen unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht so ausgeprägt wie bei der vorherigen Reaktion, trotzdem lässt sich auch die durch das Triethylsilyliumion katalysierte Reaktion in zwei Zeitabschnitte unterteilen:

$t < 40$ min

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.0412 \pm 0.00156)t + (-1.14742 \pm 0.03497)$$

$$R^2 = 0.99141$$

mit $k_1^{\mathrm{CF}} = (41.2 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$

$t > 40$ min

$$\ln c_{\mathrm{CF}} = (-0.01695 \pm 0.000302)t + (-1.88881 \pm 0.02724)$$

$$R^2 = 0.99747$$

mit $k_2^{\mathrm{CF}} = (17.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$.

Diese Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten liegen höher als bei der Trityl-TPFPB-katalysierten Reaktion. Auch der Übergang von k_1^{CF} zu k_2^{CF} verläuft nicht so drastisch wie bei der Reaktion mit dem Boratsalz. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Hydridtransfers scheint in ähnlichen Bereichen zu liegen, wie die Reaktionsschritte der Hydrodefluorierung.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Bildung des Triethylfluorsilans kann auf Grund der starken Streuung nicht sinnvoll ausgewertet werden.

Die gleiche Vorgehensweise wurde für das Triethylsilyl-Carboranat **10**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ wiederholt. Hier ist die Reaktion für eine kinetische Auswertung zu schnell. Schon nach 5 min ist das Fluorsubstrat vollständig umgesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion mit **10**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ ist damit deutlich größer als bei den Reaktionen mit Disilyl-Carboranatsalzen als Katalysatoren.

Diskussion der kinetischen Untersuchungen

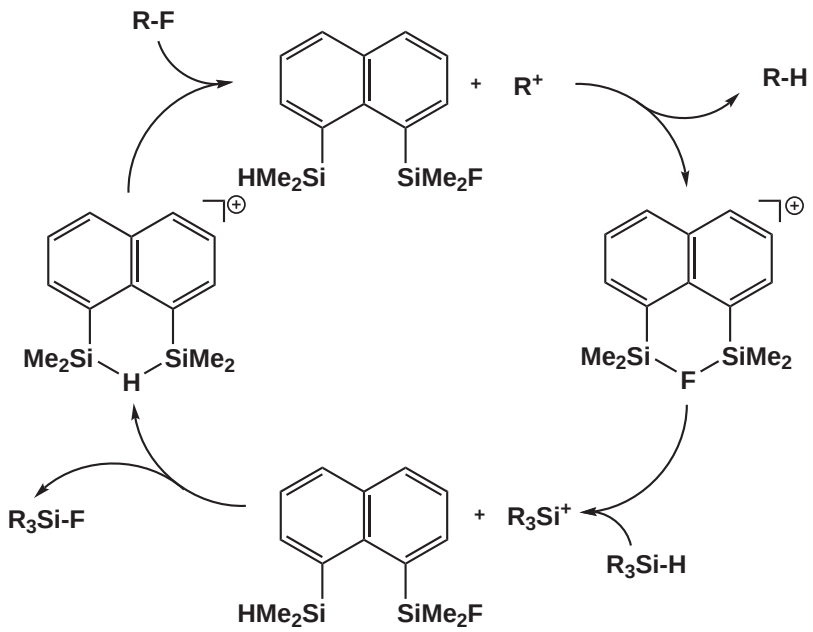


Abbildung 1.41: Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion mit Disilylkationen.

Ausgangspunkt für diese Arbeiten war der in Abbildung 1.41 vorgeschlagene Mechanismus. Das Disilylkation aktiviert die CF-Bindung des Fluorsubstrats unter Ausbildung eines Carbokations und eines neutral geladenen Disilylnaphthalins. Das Carbokation reagiert mit diesem Disilylnaphthalin in einer Hydridtransferreaktion zu einem bissilylierten Fluoroniumion und einem Alkan. Das Fluoroniumion reagiert mit dem zweiten Edukt, dem Triethylsilan, zum neutralen Disilylnaphthalin zurück. Das dabei entstehende Triethylsilyliumion reagiert mit dem Disilylnaphthalin unter Eliminierung von Triethylfluorsilan zu der Startverbindung. Als Produkte der HDF-Reaktion mit 1-Fluordekan und Triethylsilan können nur *n*-Dekan und Triethylfluorsilan detektiert werden. Ein primäres, freies Carbokation, wie der Mechanismus aus Abbildung 1.41 fordert, ist nicht stabil. Erst wird die positive Ladung durch 1,2-H-Umlagerungen von dem primären auf ein sekundäres Kohlenstoffatom verlagert. Wenn diese Stufe nicht abgefangen werden kann, kommt es zu Gerüstumlagerungen der Kohlenstoffkette, unter Ausbildung isomerer sekundärer und teritärer Carbokationen. Da keine weiteren Derivate des Dekans gefunden werden konnten, ist das Vorliegen eines freien Carbokations unwahrscheinlich. Als weiteres Produkt liegt nur Triethylfluorsilan vor. Wie später noch gezeigt wird, bilden sich in Reaktionen mit freien Triethylsilyliumionen nicht nur das Mono- sondern auch das Difluorsilan (Schema 1.24). Dies geschieht durch eine Substituentenübertragung zwischen schon vorhandenem Triethylfluorsilan und dem freien Triethylsilyliumion. Daher muss auch das Triethylsilyliumion während der katalytischen HDF-Reaktion koordiniert vorliegen.

$$2\ FSiEt_3 \xrightarrow{Et_3Si^+} Et_4Si + Et_2SiF_2$$

Schema 1.24: Bildung von Diethyldifluorsilan.

In Abbildung 1.42 sind alle zeitlichen Verläufe der Konzentrationen von 1-Fluordekan und Triethylfluorsilan mit den unterschiedlichen Katalysatoren zusammengefasst. Der Vergleich der Katalysen von dem bissilyliertem Hydroniumion **4**-TPFPB und dem entsprechend substituierten Fluoroniumsalz **5**-TPFPB zeigt das unterschiedliche Verhalten beider Katalysatoren. Während der Abbau des Fluordekans bei der Hydronium-katalysierten Reaktion 1. Ordnung verläuft, wird das 1-Fluordekan bei der Reaktion mit methylsubstituiertem Fluoronium-Borat nach einem Mechanismus 0. Ordnung bezüglich des Fluorsubstrats abgebaut. Die Reaktion mit dem Hydroniumion kann in zwei verschiedene Reaktionsphasen eingeteilt werden, die Reaktion mit dem dazugehörigen Fluoroniumion hingegen kann an Hand des zeitlichen Verlaufs von c_{SiF} in drei unterschiedliche Phasen eingeteilt werden. Ähnliche Unterschiede können auch für das phenylsubstituierte Verbindungspaar **27**-TPFPB und **28**-TPFPB festgestellt werden. Lediglich das gemischt substituierte Ver-

Tabelle 1.4: Übersicht der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Kat.	TPFPB				Carboranat			
	CF		SiF		CF		SiF	
	Ordnung	$k/10^{-3}$ min^{-1}	Ordnung	$k/10^{-3}$ min^{-1}	Ordnung	$k/10^{-3}$ min^{-1}	Ordnung	$k/10^{-3}$ min^{-1}
4	1	k_1 = 20.6 ± 1.6 k_2 = 10.8 ± 0.4	1	k_1 = 20.2 ± 1.1 k_2 = 2.7 ± 0.5	1	k = 28.4 ± 1.6	1	k = 22.0 ± 2.1
27	1	k_1 = 19.9 ± 1.6 k_2 = 11.6 ± 0.4	1	k_1 = 7.1 ± 0.5 k_2 = 0.93 ± 0.1	-	-	-	-
39	1	k_1 = 21.6 ± 1.1	-	-	1	k = 55.1 ± 7.5	1	k = 38.0 ± 1.7
5	0	k_1 = 5.2 ± 0.3	1	k_1 = 11.4 ± 1.7 k_2 = 26.1 ± 2.1 k_3 = 2.76 ± 0.07	keine Reaktion unter diesen Bedingungen			
28	0	k_1 = 4.3 ± 0.2	1	k_1 = 15.1 ± 0.7	keine Reaktion unter diesen Bedingungen			
43	1	k_1 = 72.5 ± 4.8	-	-	keine Reaktion unter diesen Bedingungen			
1	1	k_1 = 27.7 ± 2.7 k_2 = 2.7 ± 0.3	-	-	keine Reaktion unter diesen Bedingungen			
10	1	k_1 = 41.2 ± 1.6 k_2 = 17.0 ± 0.3	-	-	nach 5 min vollständiger Umsatz			

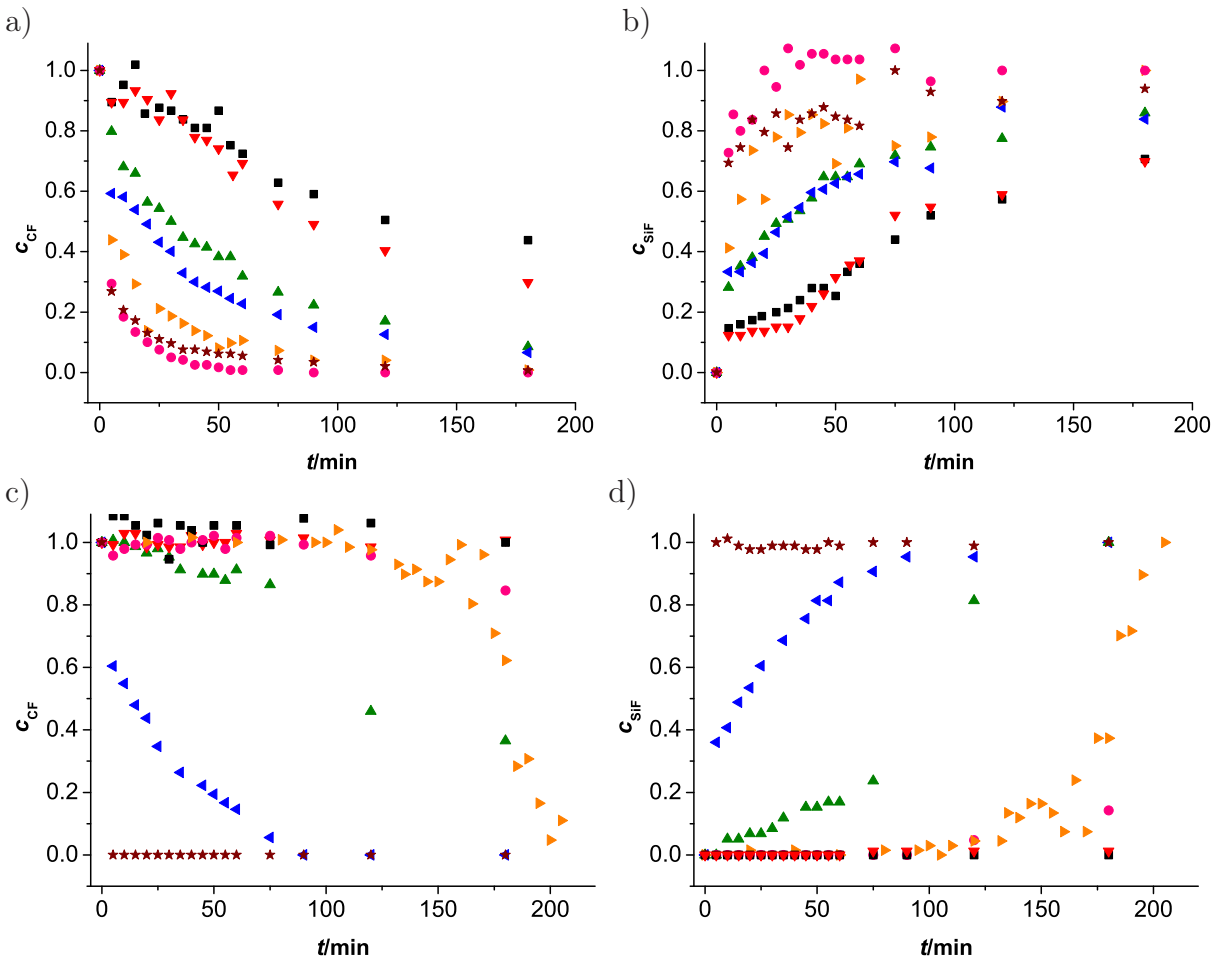


Abbildung 1.42: Alle Katalysen im Überblick: a) Abbau von Fluordekan und b) Bildung von Triethylfluorsilan mit den TPFPB-Salzen; c) Abbau von Fluordekan und d) Bildung von Triethylfluorsilan mit den Carboranatsalzen.
◀: **4**, ▲: **27**, ▶: **39**, ▼: **5**, ■: **28**, ●: **43**, ★: **10**

bindungspaar **39**-TPFPB und **43**-TPFPB zeigt ein vergleichbares Verhalten. Bei beiden Reaktionen nimmt die 1-Fluordekan-Konzentration exponentiell ab, d.h. folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k^{CF} von **43**-TPFPB ist mit $72.5 \pm 4.8 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} am höchsten von allen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und auch deutlich höher als k^{CF} des dazugehörigen Arenium-Borats **39**-TPFPB. Ein Mechanismus, wie er in Abbildung 1.41 dargestellt ist, lässt aber ein vergleichbare Reaktivität des Fluoroniumions mit dem Hydroniumion bzw. einem Areniumion erwarten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen dies aber nicht. Hingegen können beide Areniumionen **27** und **39** mit dem bissilyliertem Hydroniumion **4** auf Grund ihres kinetischen Verhaltens zu einer Gruppe zusammen gefasst werden, wie auch das methylsubstituierte Fluoroniumion **5** mit dem phenylsubstituierten Fluoroniumion **28** eine weitere Gruppe bildet.

Der zeitliche Verlauf der Triethylfluorsilan-Konzentrationen c_{SiF} zeigt bei fast allen Reaktionen einen deutlichen Wechsel der Reaktionsgeschwindigkeit an. Bei der Reaktion des bissilylierten Hydroniumions **4**-TPFPB mit einem Gemisch aus 1-Fluordekan und Triethylsilan im Verhältnis 1:1 konnte die Akkumulation einer unbekannten Spezies (δ^{19}F = −131) mit einem Maximum bei ca. 30 min beobachtet werden. Der zeitliche Verlauf der Triethylfluorsilan-Konzentration bei der Katalyse durch das methylsubstituierte Fluoroniumion **5** weist eine Plateauphase bis 35 min auf, obwohl weiter 1-Fluordekan abgebaut wird. Es muss sich eine Fluorverbindung in diesem Zeitraum akkumulieren, bis eine Grenzkonzentration erreicht ist. Nach Überschreitung dieser Konzentration läuft die Bildung des Triethylfluorsilans mit erhöhter Geschwindigkeit ab. Zum Ende der Reaktion nimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_3^{SiF} um eine Größenordnung ab. Die Bildung des Triethylfluorsilans verlangsamt sich bei dem bissilyliertem Hydroniumsalz **4**-TPFPB und dem phenylsubstituierten Arenium-Borat **27**-TPFPB ebenfalls um eine Größenordnung. Allerdings fehlen hier die Hinweise auf eine Akkumulation einer Fluorspezies. Die Konzentration des Triethylfluorsilans steigt erst schnell und wird nach 35 min verlangsamt.

Neben dem perfluorierten Phenyl-Borat TPFPB als Gegenion wurde auch das Carboranat $[CB_{11}H_6Br_6]^-$ als zweites wenig nucleophiles Anion in der HDF-Reaktion getestet. Der Wechsel des Anions führt im Falle des bissilyierten Hydroniumions **4** zu einer Verlängerung der Reaktionsphase mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit. Das phenylsubstituierte Areniumsalz **27**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ erfolgt hingegen deutlich langsamer. Nach ca. 60 min sind 10% des vorgelegten 1-Fluordekans umgesetzt. Das Triethylfluorsilan wird im gleichen Maße gebildet, wie das 1-Fluordekan abgebaut wird, wodurch eine Akkumulation einer Spezies ausgeschlossen werden kann. Die Reaktion mit dem methyl- und phenylsubstituiertem Areniumsalz **39**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ hingegen reagiert noch langsamer. Erst nach 90 min kann eine Veränderung in den Konzentrationen erfasst werden. Die Induktionsphase der HDF-Reaktion ist hier deutlich länger. Im weiteren Reaktionsverlauf ähneln die ermittelten Kurven der Reaktion mit **39**-TPFPB. Obwohl die HDF-Katalyse mit dem gemischtsubstituierten Arenium-Carboranat **39**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ vom Wert her die höchste Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufweist, muss dabei berücksichtigt werden, dass hier die Induktionsphase länger ist als bei der HDF-Reaktion mit dem bissilyliertem Hydronium-Carboranat **4**-$[CB_{11}H_6Br_6]$. Die bissilyierten Fluoroniumsalze **5**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ und **28**-$[CB_{11}H_6Br_6]$ reagieren noch langsamer. Während der ersten 180 min nach Reaktionsbeginn ist kein Umsatz messbar. Erst wenn die Temperatur erhöht wird, findet eine Reaktion statt. Das gemischtsubstituierte bissilylierte Fluoroniumion **43**, das als TPFPB-Salz die größte bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in der HDF-Katalyse be-

sitzt, führt auch als Carboranatsalz zu einer schnelleren HDF-Reaktion als die anderen Fluoronium-Carboranate.

Zusätzlich zu den verschiedenen Disilylkationen wurden als weitere Katalysatoren das Tritylkation und das Triethylsilyliumion gewählt. Das Tritylkation **1** reagiert mit dem Triethylsilan in einer Hydridtransferreaktion und erzeugt *in situ* das eigentlich reaktive Triethylsilyliumion **10**. Es wurde jeweils das TPFPB- und das Carboranatsalz verwendet. Im Gegensatz zu dem Tritylborat reagiert das Tritylcarboranat bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht. Erst wenn die Temperatur -20°C übersteigt, kann eine Reaktion beobachtet werden. Dies zeigt, dass entweder die Hydridtransferreaktion bei der Reaktionstemperatur zu langsam ist, um für die gewünschte Hydrodefluorierungsreaktion den Katalysator zu stellen, oder die Löslichkeit des Tritylcarboranats bei der gewählten Temperatur zu klein ist und dadurch keine Reaktion eintritt. Erzeugt man das Triethylsilyliumcarboranat bei Raumtemperatur, kühlt dann auf die erforderlichen -20°C und startet die HDF-Reaktion, ist nach 5 min vollständiger Umsatz erreicht. Das Triethylsilyliumborat hingegen reagiert langsamer als das Carboranat. Damit verhalten sich die Triethylsilyliumsalze umgekehrt zu den Disilylsalzen, wenn man die immer länger werdende Induktionsphase bei den Carboranaten berücksichtigt (Et_3Si^+-$[CB_{11}H_6Br_6]$>>Et_3Si^+-TPFPB≈Disilyl-TPFPB>Disilyl-$[CB_{11}H_6Br_6]$). Dies zeigt zum Einen, dass unterschiedliche Silylkationen die Reaktionskinetik stark beeinflussen. Zum Anderen besitzen die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion einen großen Einfluss auf die katalytische Hydrodefluorierung. Wie diese Wechselwirkungen zwischen dem Carboranatanion und den Disilylkationen in Lösung aussehen, konnte auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht geklärt werden.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurde die Vorstellung über den katalytischen Mechanismus überarbeitet. In Abbildung 1.43 ist auf der Basis der hier erarbeiteten experimentellen Ergebnisse die katalytische Hydrodefluorierung am Beispiel des bissilyierten Hydroniumions **4** gezeigt. Das Hydroniumion bildet mit dem Fluorsubstrat einen Komplex aus, in dem das Substrat durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung über das Fluoratom an das Kation gebunden ist. Hierdurch wird die CF-Bindung geschwächt und die Substitution des Fluoratoms durch das hydridische Wasserstoffatom der Silylgruppe unter Bildung des Kations C (mit einer 3c2e-Mehrzentrenbindung) ermöglicht. Jetzt gibt es zwei mögliche Wege, die Reaktion fortzusetzen:

a) Das Alkan wird abgespalten, und es bildet sich das Fluoroniumion aus. Dieses bindet ein Silanmolekül in einer intermolekularen Mehrzentrenbindung unter Bildung des Kations E (C⟶D⟶E).

b) Es erfolgt eine direkte Substitution des Alkanmoleküls aus dem Katalysatorsubstratkomplex C durch das Silan unter Bildung von E (C⟶E).

In beiden Fällen reagiert das Kation E durch eine Silylwanderung von einer Si-H-Si-Mehrzentrenbrücke zu einer Si-F-Si-Mehrzentrenbrücke zu dem Kation F weiter. Dies kann ebenfalls auf zwei Wegen den Katalysezyklus schließen. Die erste Möglichkeit ist die Eliminierung des Fluorsilans unter Bildung des Hydroniumions A (F⟶A). Der zweite, alternative Reaktionsweg ist die Substitution des Fluorsilans aus dem Katalysator durch das Fluorsubstrat. In diesem Fall wird die stabilere Si-F-Si-Mehrzentrenbindung durch eine Si-F-C-Mehrzentrenbindung ersetzt (F⟶B).

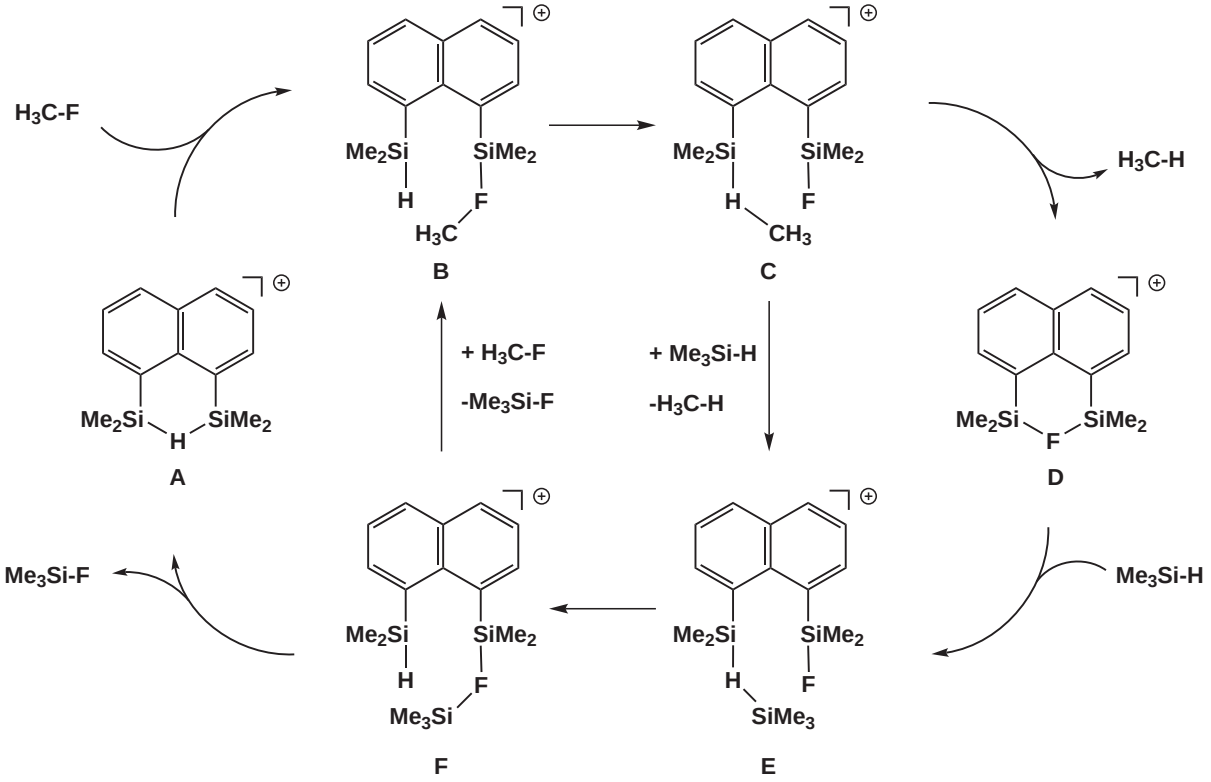
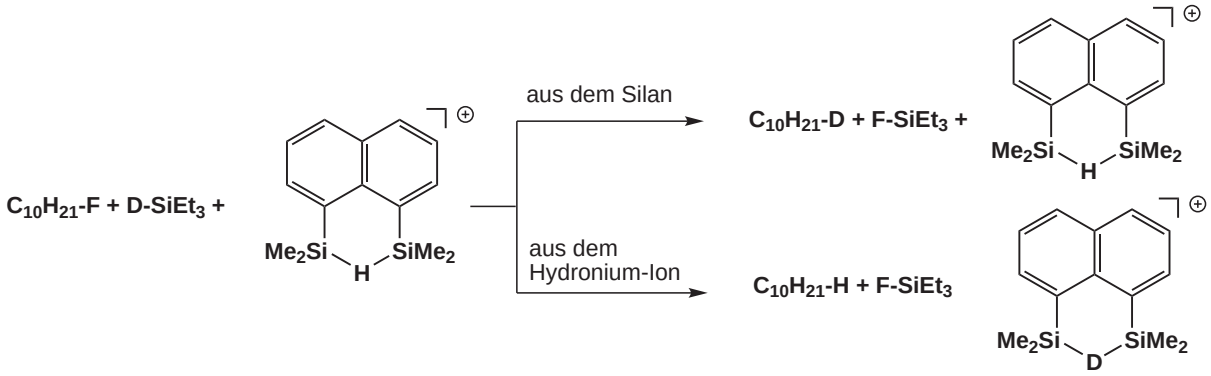


Abbildung 1.43: Modifizierter Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion mit Disilylkationen.

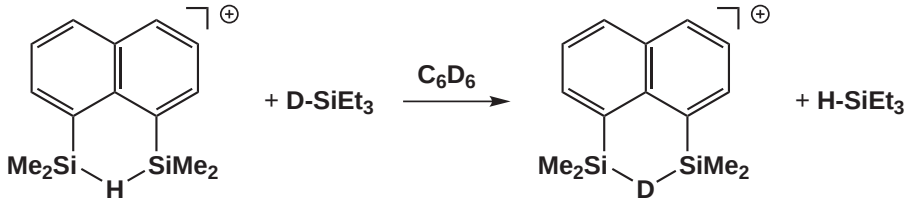
Eine Hydrodefluorierungsreaktion des bissilylierten Hydroniumions in D-$SiEt_3$ im stöchiometrischem Maßstab sollte zeigen können, ob die Bildung des Alkans auf dem Reaktionsweg, der in Abbildung 1.43 dargestellt ist, der Realität entspricht. Sollte das Wasserstoffatom aus dem Disilylkation auf die Alkylgruppe übertragen werden, dürfte kein deuteriertes *n*-Dekan in dem Produkt vorhanden sein (Schema 1.25). Liegt aber nach nur einem Zyklenumlauf deuteriertes Alkan vor, so muss die Hydridquelle direkt das Triethylsilan und nicht der Katalysator sein. Vorraussetzung hierfür ist allerdings, dass das

bissilylierte Hydroniumion selbst nicht mit dem deuteriertem Triethylsilan reagiert. Daher wurde zu einer benzolischen Lösung des Hydroniumions **4**-TPFPB ein Äquivalent D-$SiEt_3$ gegeben und NMR-spektroskopisch untersucht.



Schema 1.25: Mögliche Überprüfung des H-Transfers in der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion.

Die Abbildung 1.44 zeigt ein $^{29}Si\{^1H\}$ INEPT NMR-Spektrum dieser Reaktion. Schon nach sehr kurzer Zeit ist ein zusätzliches um 0.7 ppm hochfeldverschobenes Signal zu erkennen. Es hat ein H/D-Austausch in der Mehrzentrenbindung des Hydroniumions stattgefunden (Schema 1.26). Die $^1J_{SiD}$-Kopplungskonstante beträgt 6.5 Hz. Das Verhältnis $^1J_{SiH}/^1J_{SiD}$ (45.7 Hz/6.5 Hz) entspricht damit wie erwartet dem der gyromagnetischen Verhältnisse γ_H/γ_D.[63] Die Verringerung der Kopplungskonstante durch einen H/D-Austausch wurde auch für das alkylverbrückte Hydroniumion **3** beobachtet.[16]



Schema 1.26: H/D-Austausch bei der Reaktion von **4** mit D-$SiEt_3$.

Des Weiteren wurde die Reaktion des bissilylierten Hydroniumions mit einem der Produkte der HDF-Reaktion, dem Triethylfluorsilan, untersucht. Eine äquimolare Menge an Triethylfluorsilan wurde zu einer benzolischen Lösung des **4**-Borats bei Raumtemperatur gegeben und das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Es fand eine Übertragung des Fluoratoms statt, Produkte dieser Reaktion sind das entsprechende Fluoroniumion und Triethylsilan (Schema 1.27). Diese Reaktion zeigt, dass das Fluoroniumion in Anwesenheit von Fluorsilanen dem bissilyliertem Hydroniumion thermodynamisch bevorzugt ist. Überträgt man dies auf den Katalyse-Mechanismus, so ist die Reaktion von

dem Fluoroniumion zum Hydroniumion ein endothermer Prozess, für den die erforderliche Energie aus der Aktivierung der CF-Bindung kommen muss, da sonst die Katalyse nicht möglich ist.

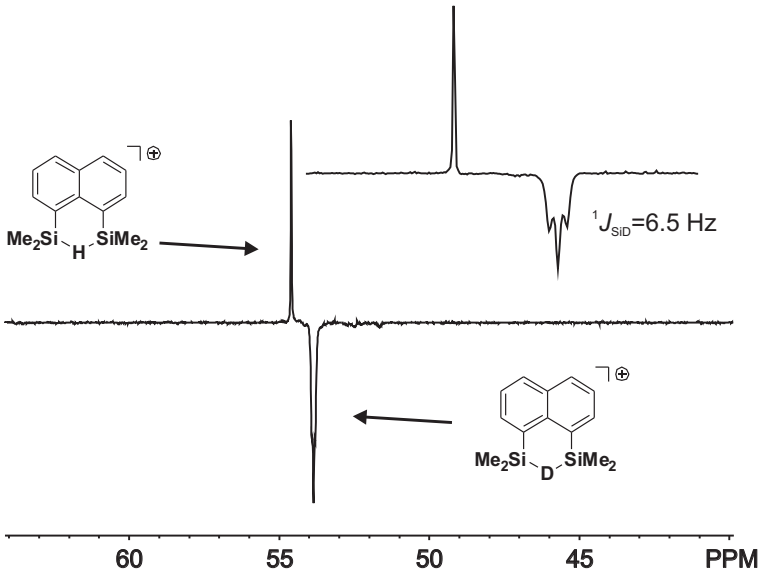
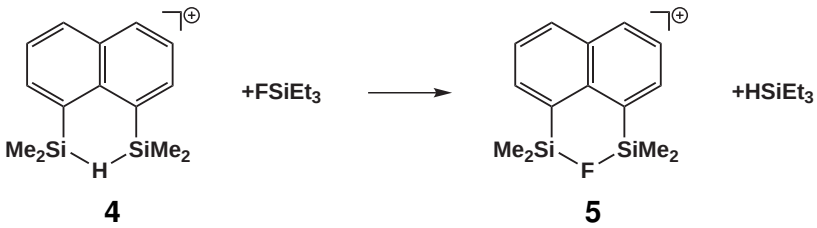


Abbildung 1.44: ^{29}Si{^{1}H} INEPT NMR-Spektrum der Reaktion zwischen deuteriertem Triethylsilan und dem Hydroniumion **4**.



Schema 1.27: Bildung des Fluoroniumions aus dem Hydroniumion mit Triethylfluorsilan.

Die in Tabelle 1.4 dargestellten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind effektive Geschwindigkeitskonstanten, die sich aus mehreren einzelnen Reaktionsschritten zusammensetzen. In Abbildung 1.45 sind diese Schritte mit den einzelnen möglichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dargestellt. Das bissilylierte Fluoroniumion D reagiert mit Alkanen nicht zu dem bissilyliertem Hydroniumion A zurück. Daher können die Rückreaktionen von D zu B zu A vernachlässigt werden. Hingegen konnte gezeigt werden, dass das bissilylierte Hydroniumion **4** mit Triethylfluorsilan zu dem bissilylierten Fluoroniumion zurückreagieren kann. Daher können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{-4} bis k_{-6} nicht vernachlässigt werden. Es ergibt sich für den Abbau des Fluorsubstrats c_{CF} folgenden Zusammenhang:

$$\frac{d}{dt}c_{\mathrm{CF}} = -k_1 c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{CF}} \tag{1.3}$$

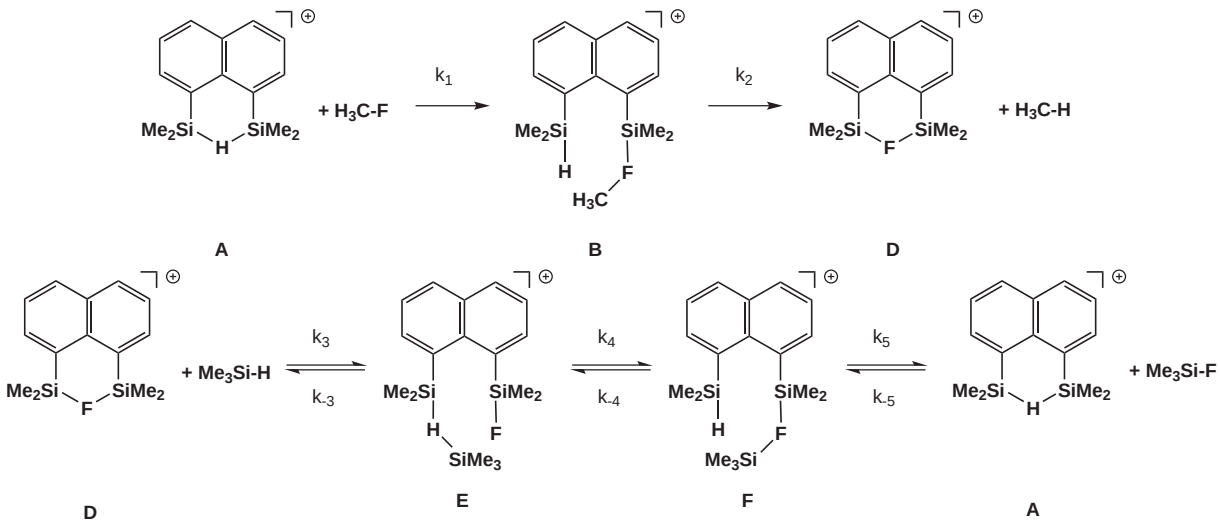


Abbildung 1.45: Formalkinetische Betrachtung des vorgeschlagenen Katalysemechanismus der Hydrodefluorierungsreaktion.

Dabei ist die Konzentration c_A auf Grund des Quasistätionaritätsprinzips als konstant anzusehen. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{CF} setzen sich damit aus

$$k_{CF} = k_1 c_A \tag{1.4}$$

zusammen. Eine Änderung von k_{CF} hängt direkt mit der Konzentration des Kations A zusammen.

Die Bildung des Fluorsilans ist abhängig von

$$\frac{d}{dt} c_{SiF} = k_5 c_F - k_{-5} c_A c_{SiF} \tag{1.5}$$

Auf die Bildung des Fluorsilans nimmt nicht nur die Konzentration des Kations F, aus dem das Fluorsilan abgespalten wird, sondern auch die des Kations A Einfluss. Da die unterschiedlichen Disilylkationen durch Reaktionsgleichgewichte miteinander verknüpft sind, sind die Konzentrationen von A und F voneinander abhängig. Dadurch wirken sich alle Reaktionsschritte auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Fluorsilans aus.

Theoretische Betrachtungen

Als weiteres Instrument zur Aufklärung des Mechanismus der katalytischen CF-Aktivierung dienen quantenchemische Rechnungen. Als Modell dient die Hydrodefluorierungsreaktion von Fluormethan mit Trimethylsilan katalysiert durch das Hydroniumion **4** auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau. Die Reaktion verläuft exotherm ab. Die Reaktionsenthal-

pie beträgt ΔH_R^{298}=-242.8 kJ mol^{-1}. Die Abbildung 1.46 zeigt ein Reaktionsdiagramm. Die Bildung der C-F-Si-Mehrzentrenbindung (Kation B, Abb. 1.43) erfordert eine Aktivierungsenergie von 73.2 kJ mol^{-1}. Das Kation C kann nicht als Minimum-Struktur gefunden werden. Die Optimierung der Struktur des Kations C führt direkt zu dem Fluoroniumion D und Methan. Die Abspaltung eines Methanmoleküls und gleichzeitige Ausbildung des Fluoroniumions (B $\longrightarrow$ D, Abb. 1.43) ist ein stark exothermer Prozess mit einer Energiedifferenz von ΔE = −298.5 kJ mol^{-1}. Hierzu konnte der dazugehörige Übergangszustand nicht ermittelt werden. Ein Übergangszustand der D (+Me_3SiH) mit dem Kation E verbindet, konnte ebenfalls nicht identifiziert werden. Der Übergang der intermolekularen Si-H-Si-Mehrzentrenbindung des Kations E zu einer intermolekularen Si-F-Si-Mehrzentrenbindung (Kation F, Abb. 1.43) erfordert eine Aktivierungsenergie von 48.56 kJ mol^{-1} und läuft mit ΔE = −23.58 kJ mol^{-1} exotherm ab. Durch die anschließende exotherme Abspaltung von Trimethylfluorsilan wird das Hydroniumion A zurückgebildet (E_A = 64.08 kJ mol^{-1} und ΔE = −39.20 kJ mol^{-1}). Der direkte Reaktionsweg von Kation F zu Kation B ist ein endothermer Prozess mit ΔH_R = +20.7 kJ mol^{-1}. Bei den dargestellten Energien ist zu beachten, dass die Rechnungen nur für die Gasphase gültig sind. Die Reaktion findet allerdings in Lösung in einer stark polaren Umgebung statt. Die Disilylkationen liegen solvatisiert vor, wobei das Solvens gleichzeitig ein Reaktand ist. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Substitution, wie es für den direkten Weg von F zu B nötig wäre, schneller ist als der dissoziative Mechanismus über A.

Fazit der Hydrodefluorierungsreaktion

Auf Grund des unterschiedlichen reaktionskinetischen Verhaltens der einzelnen Disilylsalze zu den Triethylsilyliumsalzen sowie innerhalb der Gruppe der Disilylsalze kann gezeigt werden, dass die Disilylsalze als aktive Spezies in der katalytischen HDF-Reaktion fungieren. Die Wahl des Anions wirkt sich auf die Reaktion aus. Die Katalysatoren können an Hand ihrer Reaktivität folgendermaßen eingeordnet werden:

Et_3Si^+-[$CB_{11}H_6Br_6$]>>Et_3Si^+-TPFPB≈Disilyl-TPFPB>Disilyl-[$CB_{11}H_6Br_6$]

Hierbei ist allerdings die lange Induktionsphase bei den Disilyl-Carboranaten zu berücksichtigen. Innerhalb der Gruppe der Disilylsalze reagieren die Fluoroniumionen langsamer als die Arenium- bzw. Hydroniumionen. Eine Ausnahme bildet hier das gemischtsubstituierte Areniumsalz **39**-TPFPB. Die Fluoronium-Carboranate reagieren bei -20°C sehr langsam bzw. nicht. Die Reaktionsprodukte *n*-Dekan und Triethylfluorsilan weisen darauf hin, dass keine freien Carbokationen bzw. Triethylsilyliumionen während der Reaktion vorliegen. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen keinen Komplex C, wie er in Abbildung 1.43 dargestellt ist, als Minimum auf der Potentialhyperfläche. Daher muss von

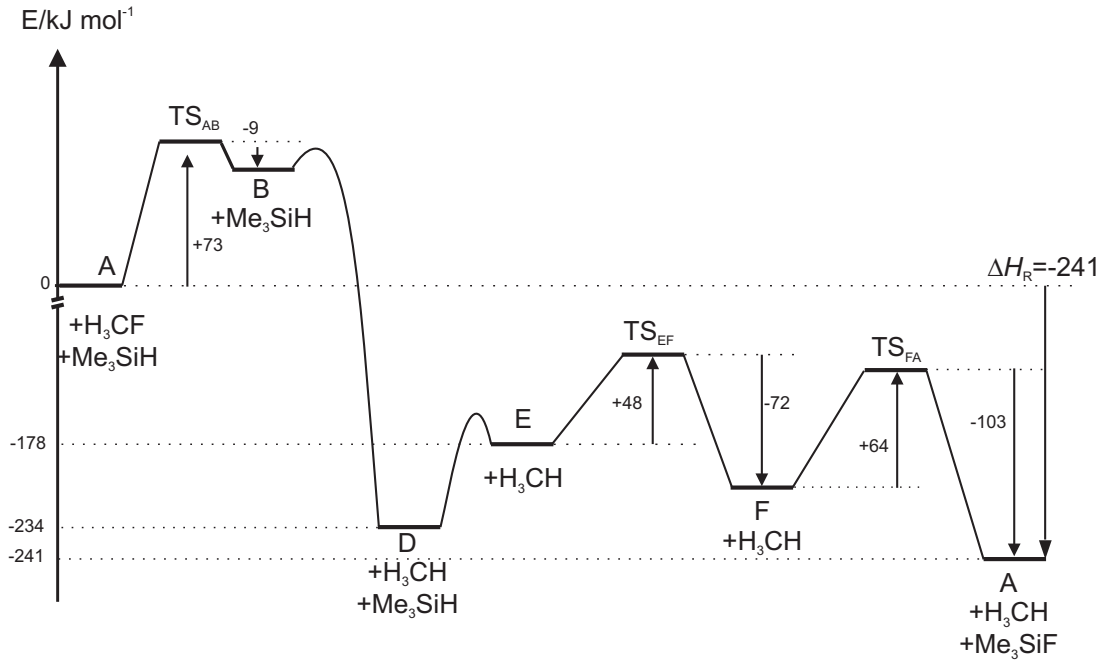


Abbildung 1.46: Energiediagramm der katalytischen Hydrodefluorierung mit Disilylkationen (B3LYP/6-311G(d,p)).

einem Übergang des Komplexes B direkt zu dem Fluoroniumion D ausgegangen werden. Dessen Aktivierungsenergie ist jedoch unbekannt.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird durch den energiereichsten Übergangszustand definiert. Dieser Schritt muss laut den thermodynamischen Ergebnissen in der Aktivierung der CF-Bindung liegen. Dies kann aus thermodynamischer Sicht entweder die Reaktion von A zu B (k_2) oder von B zu D (k_3) sein (Abb. 1.45). Startet die Reaktion mit dem Fluoroniumion D, wird dies schneller abgebaut als gebildet, da die Bildung von D vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt abhängt. Dies führt zu einer sehr schnellen Bildung von Triethylfluorsilan in der initialen Phase der Reaktion. Das gebildete Hydroniumion wird akkumuliert, da der Abbau des Hydroniumions geschwindigkeitsbestimmend ist. Während dieser Zeit findet ein kontinuierlicher Abbau des Fluordekans statt. Wenn annähernd soviel Hydroniumion A gebildet wurde, wie in der Reaktion, bei der das Hydroniumion als Katalysator eingesetzt wird, gleichen sich die zeitlichen Konzentrationsverläufe an. Erkennbar ist dies auch an den effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1^{SiF} der Reaktionen mit **4**-TPFPB ($k_1^{\mathrm{SiF}} = 20.2 \pm 1.1 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}) und k_2^{SiF} von **5**-TPFPB ($k_2^{\mathrm{SiF}} = 26.1 \pm 2.1 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}, s. Tab. 1.4), die vergleichbar groß sind. Der schnellere Abbau des Fluorsubstrats mit dem Hydroniumsalz **4**-TPFPB als Katalysator im Vergleich zum Fluoroniumsalz **5**-TPFPB ($k_1^{\mathrm{CF}} = 20.6 \pm 1.6 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} gegenüber $k_1^{\mathrm{CF}} = 5.2 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}, s. Tab. 1.4) wird durch die höhere Konzentration des Hydroniumions zu Beginn

der Reaktion hervorgerufen. In Abbildung 1.47 ist der aus diesen Ergebnissen resultierende Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierung dargestellt. Das Hydroniumion A aktiviert die CF-Bindung unter Bildung des Komplexes B. Dieser reagiert unter Abspaltung eines Alkans zu dem Fluoroniumion D, das das Triethylsilan über eine intermolekulare Mehrzentrenbindung (E) bindet. Durch intramolekulare Umlagerungen wird Triethylfluorsilan eliminiert, und das Hydroniumion A kann zurückgewonnen werden. Ein direkter Schritt von F zu B kann dagegen ausgeschlossen werden: Hierbei würde das Hydroniumion A einen Präkatalysator darstellen. Da aber eine Katalyse, die mit einem Präkatalysator gestartet wird, nicht schneller sein darf als eine Katalyse, die mit einer aktiven Spezies gestartet wird, kann die direkte Reaktion von F zu B für die Interpretation dieses Mechanismus vernachlässigt werden.

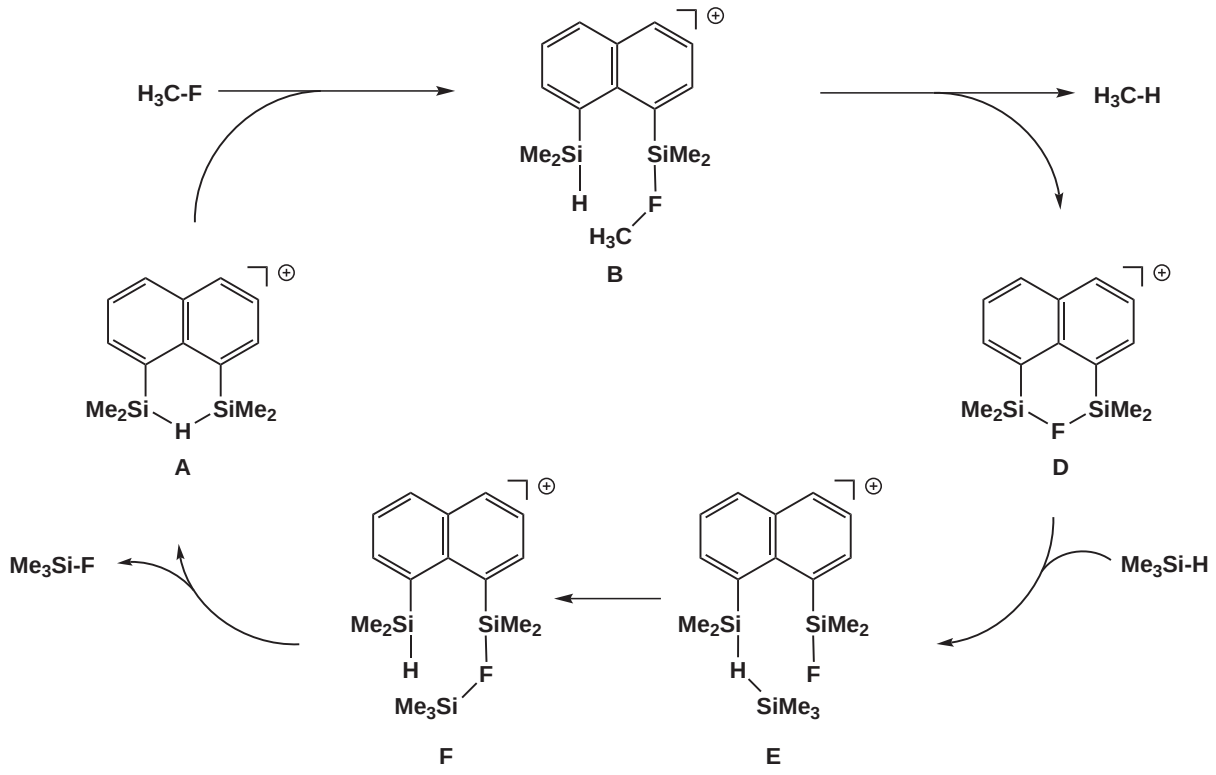
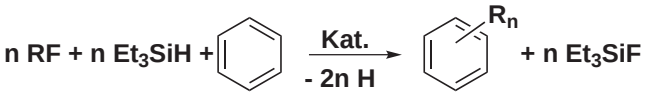


Abbildung 1.47: Resultierender Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion mit Disilylkationen.

1.3.3 CC-Knüpfung[A1]

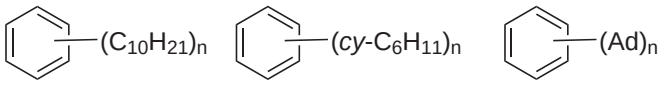
Die bislang gezeigten Hydrodefluorierungsreaktionen wurden ohne weitere Lösungsmittel durchgeführt. Die CF-Aktivierung in aromatischen Lösungsmitteln führen zu anderen Reaktionsprodukten. Anstatt der erwarteten Alkane konnte in den Reaktionsgemischen

Alkylierungsprodukte des Lösungsmittels gefunden werden (Schema 1.28, Tab. 1.5). Bei dieser Reaktion wurden die Alkylfluoride mit Triethylsilan in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Als Katalysator diente das bissilylierte Hydroniumsalz **4**-TPFPB. Die Reaktionsprodukte wurden mittels GC/MS und NMR ohne weitere Isolierung charakterisiert. Als Fluorsubstrate sind jeweils ein primäres (1-Fluordekan), sekundäres (Fluorcyclohexan) und tertiäres Alkylfluorid (1-Fluoradamantan) eingesetzt worden. In allen Fällen wurde das Fluorsubstrat vollständig umgesetzt. Während die Reaktionen von 1-Fluordekan und Fluorcyclohexan zu alkylierten Aromaten führt, reagiert 1-Fluoradamantan unter diesen Bedingungen zu 90% zu Adamantan. Bei diesem sterisch anspruchsvollen Fluorsubstrat wird die Hydrodefluorierung der Alkylierung bevorzugt. Die gebildeten Produkte verdeutlichen, dass während der durch Disilylkationen katalysierten CF-Aktivierung stark elektrophile Carbokationen oder carbokationenartige Spezies gebildet werden, die in der Lage sind, das Lösungsmittel in einer elektrophilen aromatischen Substitution anzugreifen. Im Gegensatz zur Hydrodefluorierungsreaktion erfolgt die Stabilisierung des aktivierten Fluorsubstrats nicht durch den Katalysator, sondern mit Hilfe des Lösungsmittels.



Schema 1.28: Hydrodefluorierungsreaktion in Benzol; eingesetzter Katalysator **4** -TPFPB.

Tabelle 1.5: Ergebnisse der Hydrodefluorierung in Benzol, Katalysator **4** -TPFPB, 4 mol%.



45 **46** **47**

Alkylfluorid	Reaktionsprodukt	n=1	n=2	n=3	n=4	andere Produkte
n-$C_{10}H_{21}F$	**45**	91	9	-	-	-
cy-C_6H_{11}-F	**46**	67	24	9	-	-
cy-C_6H_{11}-F[a]	**46**	29	31	40	-	-
1-Ad-F[b]	**47**	10	-	-	-	90[c]

[a] 1 eq Benzol, [b] 1-Ad: 1-Adamantyl, [c] Adamantan

Durch den Alkylsubstituenten am Reaktionsprodukt ist das Molekül gegenüber eines weiteren elektrophilen Angriffs aktiviert. Dies führt zu Mehrfachalkylierungen. Der Alkylierungsgrad ist wie bei der klassischen Friedel-Crafts-Reaktion abhängig von der Konzentration der Reaktionslösung. So zeigt der Vergleich der Reaktion von Fluorcylcohexan in einem Überschuss Benzol mit der Reaktion von Fluorcyclohexan mit nur einem Äquiva-

lent Benzol (Tab. 1.5), dass der prozentuale Anteil an mehrfachalkylierten Aromaten von 33% auf 70% gestiegen ist. Bei der Reaktion von 1-Fluoradamantan hingegen ist keine Mehrfachalkylierung zu erkennen. Eine Zweitsubstitution ist aus sterischen Gründen nicht bevorzugt.

Einen weiteren Hinweis für die Existenz von elektrophilen Carbokationen liefert die CF-Aktivierung von 1-Fluordekan in Benzol. Hier können 5 verschiedene Strukturisomere des monoalkylierten Phenyldekans nachgewiesen und an Hand der Massenspektren identifiziert werden. Das primäre Carbokation unterliegt 1,2-H-Umlagerungen, so dass sich neben 1-Phenyldekan auch 2-, 3-, 4- und 5-Phenyldekan bilden, wie es in der klassischen Friedel-Crafts-Alkylierung bei primären Substraten bekannt ist.[64–66] Das sekundäre Cyclohexylkation unterliegt keiner weiteren Umlagerungsreaktion.

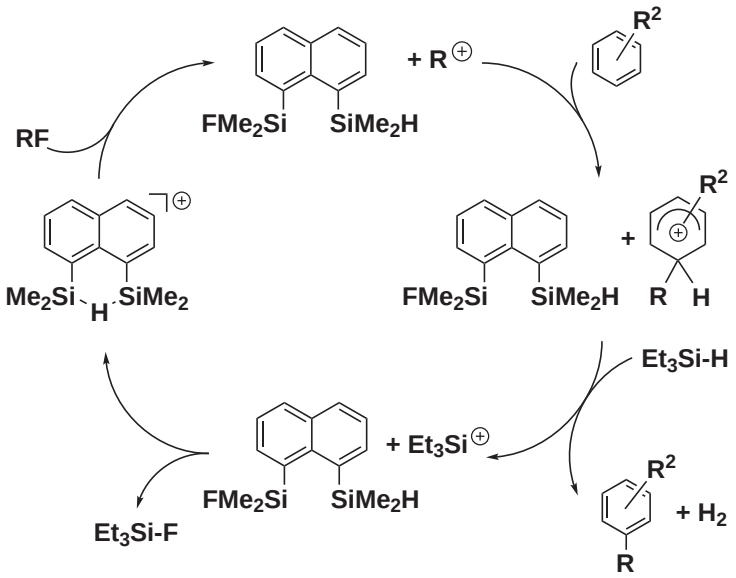


Abbildung 1.48: Mechanismus der katalytischen Alkylierung von Benzol mit Disilylkationen.

Die Alkylierung des Aromaten läuft katalytisch ab, da das Fluorsubstrat bei Einsatz von nur 4 mol% des bissilylierten Hydroniumsalzes **4**-TPFPB vollständig verbraucht wird. In Abbildung 1.48 ist der Mechanismus dieser Reaktion vorgeschlagen. Das Disilylkation aktiviert die CF-Bindung, das resultierende Carbokation greift dann in einer elektrophilen aromatischen Substitution das Benzolmolekül an. Das Wheland-Intermediat reagiert anschließend mit dem Triethylsilan unter Wasserstoffabspaltung zu einem neutralen, alkylierten Aromaten. Das dabei entstehende Silyliumkation reagiert mit dem bissilylierten Naphthalin unter Eliminierung von Triethylsilylfluorid, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird. Der gebildete Wasserstoff konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Allerdings ist es bekannt, dass protonierte Silane H_2 abspalten.[67]

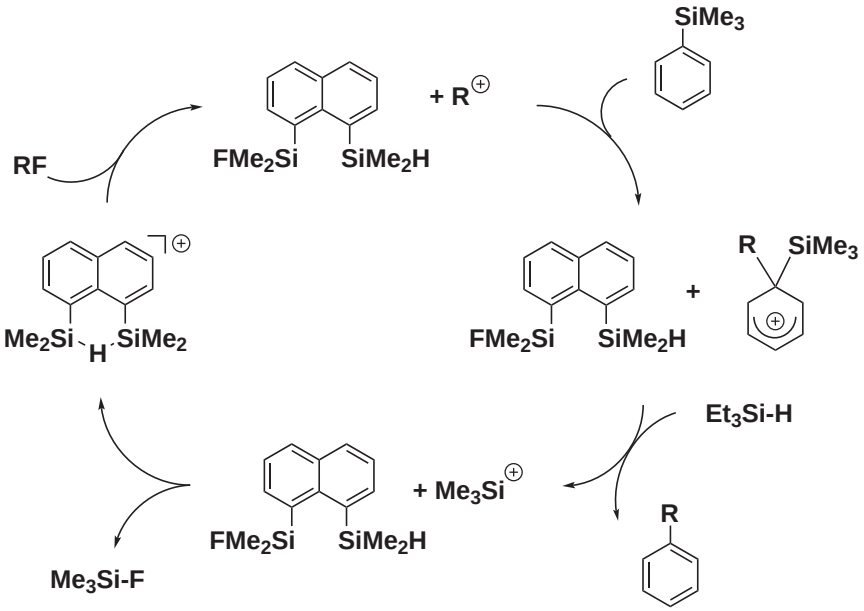


Abbildung 1.49: Mechanismus der CC-Knüpfungsreaktion katalysiert durch Disilylkationen.

Diese Reaktionsweise verbindet die Aktivierung der sehr starken CF-Bindung mit einer CC-Knüpfungsreaktion. Um das aber präparativ nutzen zu können, muss die Selektivität erhöht werden. Eine Möglichkeit hierzu besteht durch den Einsatz von Phenylsilanen (Abb. 1.49). Phenylsilane kombinieren die Funktion des Triethylsilans in der Reaktion mit der Rolle des zu alkylierenden Substrats. Anstatt einer Deprotonierung des Wheland-Komplexes mit dem Triethylsilan kann durch den Einsatz silylsubstituierter Aromaten gleich das Silyliumion abgespalten werden, damit der Katalysezyklus geschlossen bleibt. Desweiteren übt eine Silylgruppe am Aromaten einen *ipso*-dirigierenden Effekt aus. Es sollte daher diese Position bei der Alkylierung bevorzugt sein und die Selektivität der Reaktion erhöhen. Die Ergebnisse dieser katalytischen Kreuz-Kupplungsreaktion sind in Tabelle 1.6 dargestellt. In allen Reaktionen ist das Fluorsubstrat vollständig verbraucht. Diese Kreuzkupplung läuft daher katalytisch ab. Durch die Alkylierung des Phenylringes ist das Produkt für eine Zweitsubstitution aktiviert, eine Mehrfachalkylierung kann zu Lasten der Selektivität so nicht verhindert werden. Bei der Reaktion von 1-Fluoradamantan mit $PhSiMe_3$ **48** ist das Hauptprodukt nicht das gewünschte 1-Phenyladamantan, sondern es wurde zu 56% Ph_2SiMe_2 gebildet. Die *ipso*-Substitution mit dem sterisch anspruchsvollen Adamantylkation ist gehindert. Der Mechanismus der Bildung von Ph_2SiMe_2 konnte nicht aufgeklärt werden. Zur Untersuchung der Regioselektivität dient die Reaktion von *p*-Trimethylsilyltoluol **49** mit Fluorcyclohexan (Tab. 1.6, Zeile 4). Der Anteil an Mehrfachalkylierungsprodukten ist mit der Reaktion von $PhSiMe_3$ vergleichbar. Im GC/MS sind allerdings zwei Isomere für das cyclohexylsubstituierte Toluol nachweisbar. Das Produkt

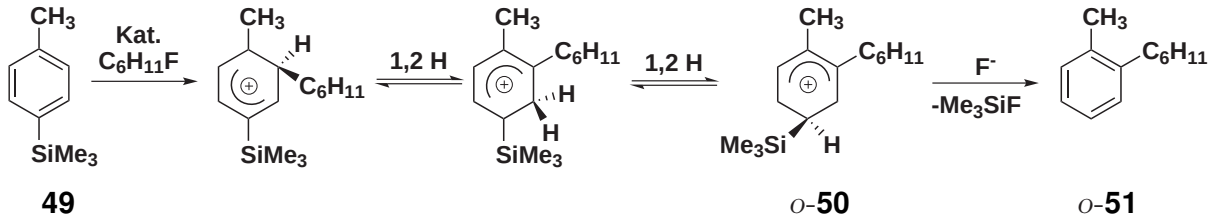


Abbildung 1.50: Vorgeschlagener Mechanismus der der Bildung von *o*-Cyclohexyltoluol **51**.

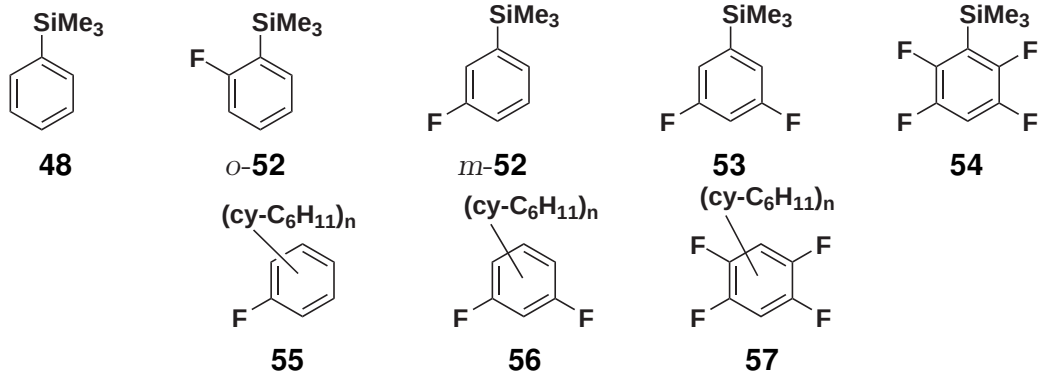
der *ipso*-Substitution (*p*-**51**, 17%) wird in annähernd gleichen Mengen gebildet wie das das *ortho*-Produkt (*o*-**51**, 19%). Das *meta*-Isomer kann nicht nachgewiesen werden. Die Identifizierung dieser drei Isomere erfolgte durch gezielte Synthese der entsprechenden Regioisomere und dem anschließenden Vergleich der GC/MS-Daten. Um zu untersuchen, ob *o*-**51** durch eine Umlagerung aus *p*-**51** in einer elektrophilen Umgebung entstehen kann, wurde *o*-**51** mit einem Überschuss Fluorcyclohexan und 4 mol% **4**-TPFPB versetzt. Unter diesen Reaktionsbedingungen findet keine Umlagerung statt. *o*-**51** muss in einer Konkurrenzreaktion zu der *ipso*-Substitution entstehen. In Abbildung 1.50 ist ein möglicher Vorschlag für die Bildung des *ortho*-Isomers dargestellt. Der Angriff des Elektrophils verläuft unter kinetischer Kontrolle in *ortho*-Position. Durch zwei sich anschließenden 1,2-H-Umlagerungen bildet sich das β-silylstabilisierte Areniumion *o*-**50**, das thermodynamisch begünstigt ist. Es ist allerdings auch denkbar, dass an statt der 1,2-H-Umlagerungen auch mehrere intermolekulare Protonierungs-/Deprotonierungsschritte ablaufen. Zur Desaktivierung des aromatischen Systems wurden fluorierte Silylaromaten mit Fluorcyclohexan in dieser Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.7 aufgelistet. Zum Vergleich ist die Reaktion zwischen **48** mit Fluorcyclohexan wiederholt. Der Einsatz der monofluorierten Phenylsilane **52** führt zu einer Herabsetzung der Aktivität der Kreuzkupplung. Der Anteil an nicht reagiertem Substrat steigt auf 28% (*o*-**52**) bzw. sogar 52% (*m*-**52**) an. Trotzdem finden weitere elektrophile Substitutionen am Substrat statt. Desaktiviert man das aromatische System durch weitere Fluorsubstituenten, findet keine Reaktion mehr statt.

Tabelle 1.6: Ergebnisse der Kreuzkupplungsreaktion unterschiedlicher Fluorsubstrate mit $PhSiMe_3$ (Eintrag 1-3) und *p*-Trimethylsilyltoluol (Eintrag 4), Katalysator **4** - TPFPB, 4 mol%.

	Alkylfluorid	Reaktionsprodukt	n=1	n=2	n=3	n=4	andere Produkte
1	n-$C_{10}H_{21}F$	$C_6H_{6-n}(C_{10}H_{21})_n$	56	40	-[a]	-	4
2	cy-C_6H_{11}-F	$C_6H_{6-n}(cy\text{-}C_6H_{11})_n$	32	36	28	3	1
3	1-Ad-F[b]	1-Ad-C_6H_5	21	15	-	-	64[c]
4	cy-C_6H_{11}-F	**51**	36	36	28	-	-

[a] weniger als 1%, [b] 1-Ad: 1-Adamantyl,
[c] 56% Ph_2SiMe_2, 5% (Ad-C_6H_4)$SiMe_3$, 3% Adamantan

Tabelle 1.7: Katalytische Kreuzkupplung zwischen fluorierten Aromaten und Fluorcyclohexan (Katalysator **4**-TPFPB, 4 mol%).



	Aromat	Reaktionsprodukt	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4
1	**48**	$C_6H_{6-n}(cy\text{-}C_6H_{11})_n$	8	30	34	26	3
2	**52**	**55**	28	35	21	15	1
3	**52**	**55**	52	22	16	10	-
4	**53**	**56**	100	-	-	-	-
5	**54**	**57**	100	-	-	-	-

Theoretische Betrachtungen

Die katalytische CC-Kreuzkupplungsreaktion zwischen Fluorcyclohexan und *p*-Trimethylsilyltoluol **49** liefert neben dem *ipso*-Substitutionsprodukt *p*-**51** auch *o*-Cyclohexyltoluol *o*-**51** (s. Kapitel 1.3.3). Der Mechanismus hierzu ist in Abbildung 1.50 gezeigt. Diese Reaktion ist zusätzlich quantenchemisch untersucht worden (B3LYP/6-311G(d,p)). Die Reaktionsenthalpie der *ipso*-Substitution beträgt ΔH_R = −170.7 kJ mol^{-1}. Die Reaktion, die zu *m*-**51** führt, weist eine Reaktionsenthalpie von ΔH_R = −170.8 kJ mol^{-1} auf, und entspricht daher der Enthalpie der *ipso*-Substitution. Die Reaktion zu *o*-**51** hingegen setzt nur −151.5 kJ mol^{-1} frei (vgl. Abb. 1.51). Thermodynamisch sollte also die Bildung von *p*-**51** und *m*-**51** gleichberechtigt sein, jedoch konnte *m*-**51** nicht im Experiment nachgewiesen werden.

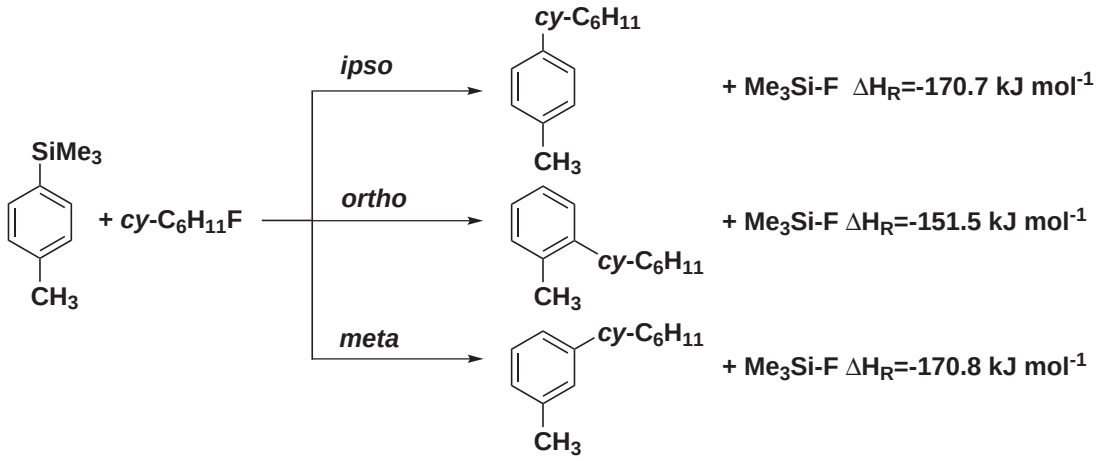


Abbildung 1.51: Berechnete Reaktionsenthalpien der katalytischen Kreuzkupplungsreaktion zwischen Trimethylsilyltoluol **49** und Fluorcyclohexan (B3LYP/6-311G(d,p)).

Da die Reaktionsenthalpien alleine nicht die gewünschte Erklärung bringen, ist diese Reaktion genauer untersucht worden. In Abbildung 1.52 ist das Energiediagramm für den Reaktionsverlauf der drei Substitutionen an Trimethylsilyltoluol dargestellt. Die *ipso*-Substitution dient hier als Referenz, daher ist das entsprechende Wheland-Intermediat **58** des elektrophilen Angriffs auf 0 kJ mol^{-1} gesetzt. Das Intermediat, das durch den Angriff des Cyclohexylkations in *ortho*-Stellung zur Methylgruppe entsteht **59**, liegt um 61.9 kJ mol^{-1} höher in der Energie, der Angriff in meta-Stellung zur Methylgruppe sogar um 88.6 kJ mol^{-1} (**60**). Da die Bildung von *m*-**51** thermodynamisch nicht gehindert wird, muss diese Reaktion aus kinetischen Gründen unterbunden sein. Das Wheland-Intermediat **60** besitzt die höchste Energie der drei Wheland-Intermediate. Dadurch kann angenommen werden, dass auch die Bildung dieses Intermediats die höchste Aktivierungsenergie besitzt, wodurch der Angriff kinetisch gehemmt wird. Erfolgt der Angriff in *ortho*-Stellung

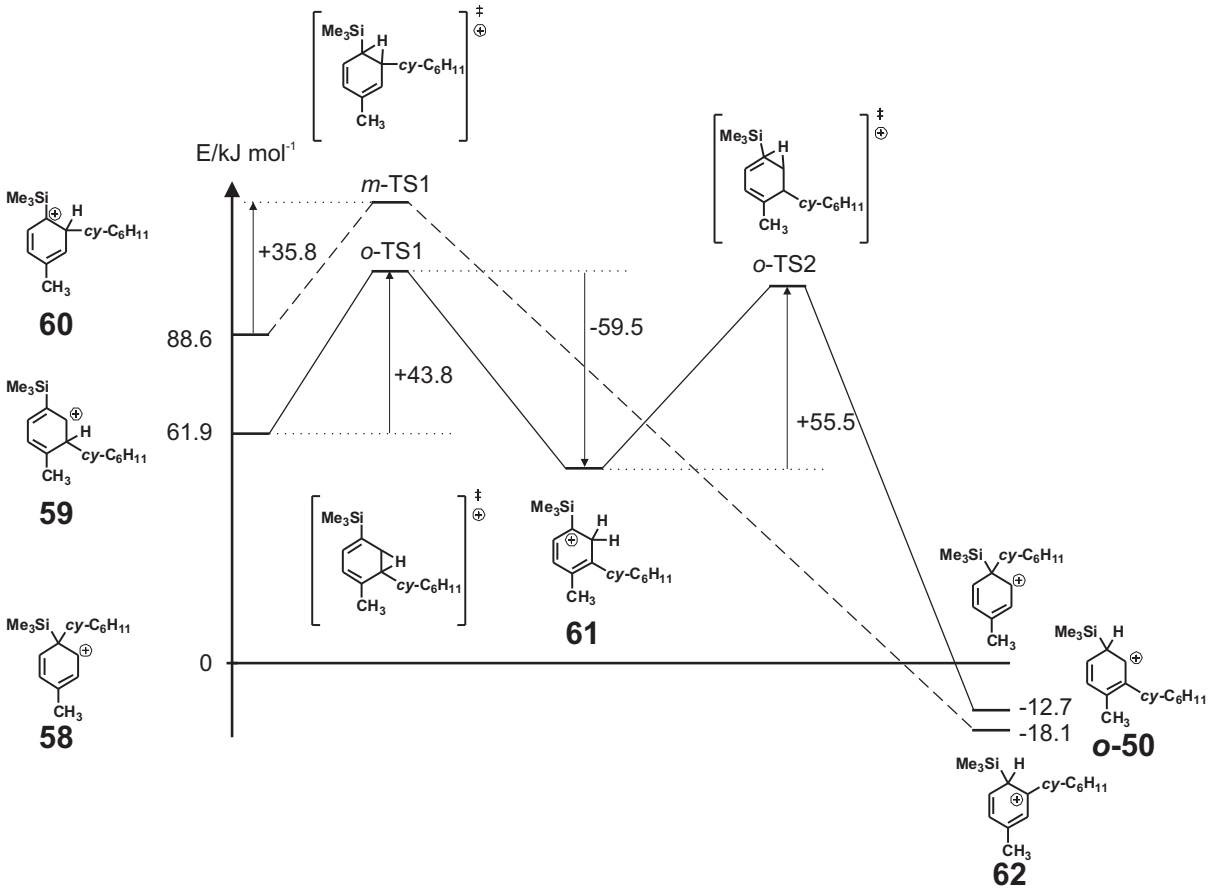


Abbildung 1.52: Energiediagramm der Umlagerung der regioisomeren Wheland-Intermediate bei dem elektrophilen Angriff eines Cyclohexylkations an Trimethylsilyltoluol (B3LYP/6-311G(d,p)).

zur Methylgruppe, müssen zwei 1,2-H-Umlagerungen stattfinden, damit die Silylgruppe abgespalten werden kann. Die Barriere der ersten Umlagerung ist mit 43.8 kJ mol^{-1} zwar höher als die 1,2-H-Umlagerung im Falle der *meta*-Substitution, allerdings liegt dieser Übergangszustand insgesamt 18.7 kJ mol^{-1} tiefer als der Übergangszustand für die *meta*-Substitution. Das intermediär gebildete Produkt der ersten Umlagerung **61** liegt sogar um 15.7 kJ mol^{-1} tiefer als das primär gebildete Wheland-Intermediat. Damit die Abspaltung der Silylgruppe überhaupt möglich ist, muss eine zweite 1,2-H-Umlagerung erfolgen, für deren Aktivierung eine Energie von 55.5 kJ mol^{-1} aufgebracht werden muss. Obwohl also die Bildung des *meta*-substituierten Cyclohexyltoluols von der Reaktionsenthalpie begünstigt ist, so sind die hier zu überwindenden Aktivierungsenergien deutlich höher als im Falle der *ortho*-Substitution, bei der die Reaktion zweistufig ablaufen muss.

Im Gegensatz zur katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion wird bei der CC-Kreuzkupplungsreaktion nicht nur Triethylfluorsilan sondern auch Diethyldifluorsilan gebildet. Ein möglicher Bildungsweg ist in Abbildung 1.53 dargestellt. Während der HDF-Reaktion

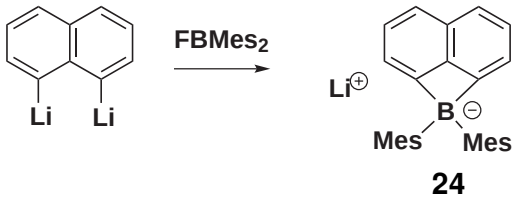
$$\begin{array}{rcl} Et_3Si^+ + FSiEt_3 & \longrightarrow & Et_4Si + Et_2SiF^+ \\ Et_2SiF^+ + FSiEt_3 & \longrightarrow & Et_3Si^+ + Et_2SiF_2 \\ \hline 2\ FSiEt_3 & \xrightarrow{Et_3Si^+} & Et_4Si + Et_2SiF_2 \end{array}$$

Abbildung 1.53: Bildung von Diethyldifluorsilan.

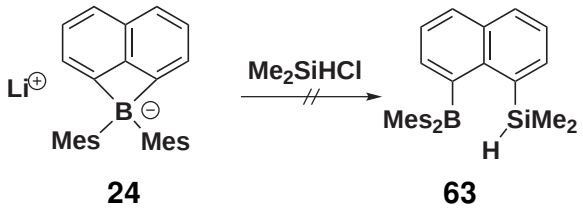
liegt das Triethylsilyliumion entweder an dem Disilylkation oder an Triethylsilan gebunden vor. Dies ist bei der Kreuzkupplungsreaktion nicht der Fall. Hier kann das Triethylsilyliumion mit dem Aromaten ein Areniumion ausbilden. Daher ist das intermediär gebildete Triethylsilyliumion hier Lewis-acider und kann schon gebildetes Triethylfluorsilan angreifen. Als Modellreaktion für die quantenchemischen Rechnungen dient die Reaktion zwischen dem Triethylsilyliumion und Triethylfluorsilan auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau. Die Reaktion zu Et_4Si und Et_2SiF^+ ist mit ΔH_R = +72.00 kJ mol^{-1} endotherm. Im zweiten Schritt kann das Et_2SiF^+ion ein zweites Molekül Triethylfluorsilan unter Ausbildung des beobachteten Diethyldifluorsilans und eines Triethylsilyliumions angreifen. Dieser Reaktionsschritt ist mit ΔH_R = −75.97 kJ mol^{-1} exotherm. Die Nettoreaktion entspricht einer Et_3Si^+-vermittelten Ligandenumverteilung von Triethylfluorsilan, mit einer Gesamtreaktionsenthalpie von ΔH_R = −3.97 kJ mol^{-1}.

1.3.4 Synthese von neutralen Verbindungen mit einer E-H-Si-Verbrückung

Zur Synthese einer naphthylsubstituierten B-H-Si-Mehrzentrenbindung wurde der Syntheseweg über das cyclische Borat **24** gewählt. Hierzu wird 1,8-Dilithionaphthalin mit Dimesitylborfluorid zu **24** umgesetzt (Schema 1.29). Im nächsten Schritt wurde **24** mit Dimethylchlorsilan umgesetzt (Schema 1.30). Es konnte nicht das gewünschte Produkt **63** isoliert werden. Da die Umsetzung von **24** mit dem größeren Trimethylzinnchlorid erfolgreich verläuft,[34] kann ausgeschlossen werden, dass das Dimethylchlorsilan zu groß für die Salzmetathese ist. Da die Reaktionsprodukte dieser Umsetzung nicht charakterisiert werden konnten, kann der Reaktionsablauf nicht geklärt werden.

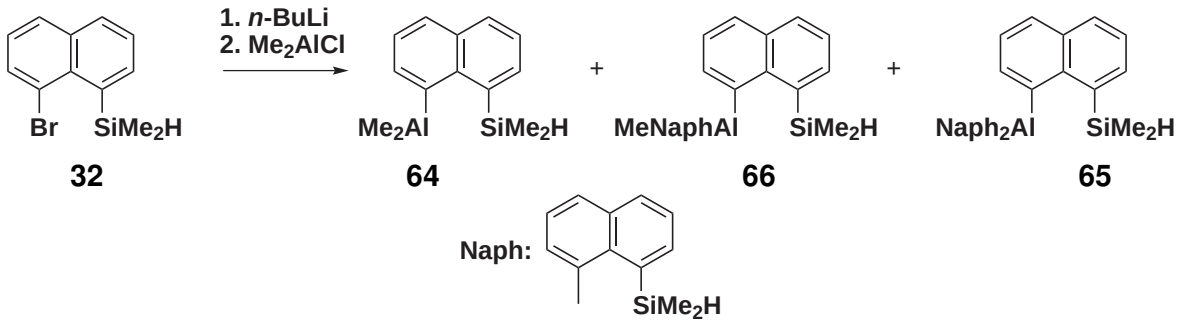


Schema 1.29: Synthese des cyclischen Borats **24**.



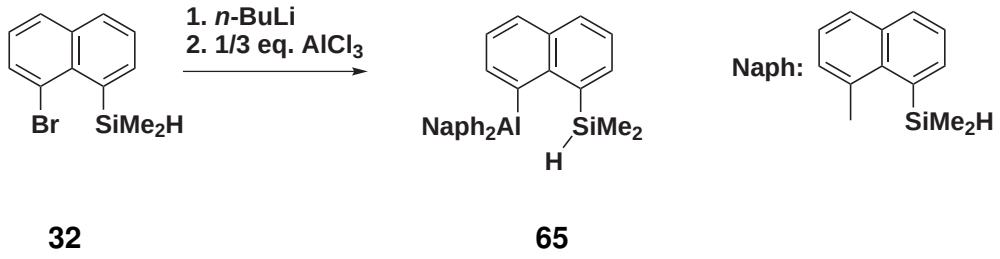
Schema 1.30: Versuchte Darstellung von **63**.

Daraufhin wurde der Schwerpunkt auf die Synthese einer Al-H-Si-Mehrzentrenbindung gelegt. Um die Salzmetathese nicht durch sterische Aspekte zu erschweren, wurde als erste Zielverbindung **64** gewählt. Hierzu wurde **32** lithiiert und mit Me_2AlCl umgesetzt (Schema 1.31).



Schema 1.31: Versuchte Darstellung von **64**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt drei verschiedene Signale bei δ= 6.52, 5.70 und 5.66, die SiH-Gruppen zugeordnet werden können. Das Signal bei 6.52 ppm ist sehr breit, und das Integral nimmt nach einem Tag bei Raumtemperatur ab. Gleichzeitig nehmen die Integale der beiden anderen Signale zu. Aus der Reaktionslösung konnten Einkristalle gewonnen werden, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eigneten. Hierbei handelt es sich um die Verbindung **65**. Während der Synthese wurden die Methylgruppen des Aluminiums gegen Naphthylgruppen ausgetauscht. Der Verbleib der Methylgruppen konnte nicht geklärt werden. Bei den zusätzlichen SiH-Signalen handelt es sich vermutlich um die gewünschte Verbindung **64** und dem zweifach naphthylsubstituierten Alan **66**. Liegen diese Verbindungen nebeneinander vor, so kommt es zu einem intermolekularem Austausch der Substituenten. Daher ist es nicht möglich **64** zu isolieren.



Schema 1.32: Darstellung des Alans **65**.

Das Alan **65** kann auch auf direktem Weg synthetisiert werden. Hierzu wird das silyl-substituierte Naphthalin **32** lithiiert und mit trockenem $AlCl_3$ umgesetzt (Schema 1.32. Die Verbindung **65** ist vollständig charakterisiert. Die molekulare Struktur von **65** ist in Abbildung 1.54 dargestellt. Das Aluminiumzentrum ist symmetrisch von drei Naphthylringen substituiert. In *peri*-Stellung zum Aluminium sind die Dimethylsilylgruppen gebunden. Die SiH-Bindung ist zum Aluminiumatom hin ausgerichtet. Die SiH-Bindungslängen sind mit 141.9(2.1) bis 144.6(2.0) pm leicht gegenüber nichtverbrückt vorliegenden SiH-Bindungen verlängert (Me_2Si-H in **34**: 139 pm). Das Aluminium ist antiprismatisch koordiniert. Es kann sowohl das Λ- als auch das Δ-Enantiomer in der Elementarzelle gefunden werden. Obwohl **65** aus einer diethyletherhaltigen Lösung kristallisiert werden konnte, sind keine Lösungsmittelmoleküle in die Kristallstruktur eingebunden. Das Lewis-saure Aluminiumzentrum wird durch die umgebenden Wassertoff-Bindungen abgeschirmt. Diese Al-H-Si-Brücken sind auch in Lösung stabil. Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann ein Signal bei δ=6.52 der Me_2SiH-Gruppe zugeordnet werden kann. Die Halbwertsbreite dieses Signals beträgt 18 Hz. Das Wasserstoffatom koppelt mit dem schnell relaxierenden ^{27}Al-Kern. Durch die Ausbildung der Mehrzentrenbindung ist die $^1J_{\mathrm{SiH}}$-Kopplungskonstante im Vergleich zu dem Edukt **32** von 198.6 Hz auf 150.5 Hz verringert. Im ^{29}Si-NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei $\delta = -16.1$ zu beobachten, was die symmetrische Struktur von **65** auch in Lösung belegt. Auf Grund des hohen Quadrupolmoments von ^{27}Al kann von **65** keine chemische Verschiebung für das zentrale Aluminiumatom im ^{27}Al-NMR beobachtet werden.

Das Alan **65** wurde auf seine Aktivität in der CF-Aktivierung hin getestet. Eine Umsetzung von **65** mit Triethylsilan und 1-Fluordekan führt zu keiner Reaktion. Die drei Al-H-Si-Mehrzentrenbindungen senken die Lewis-Acidität von **65** herab. Dadurch, dass die drei Mehrzentrenbindungen auch in Lösung stabil sind, wird das Reaktionszentrum sterisch abgeschirmt.

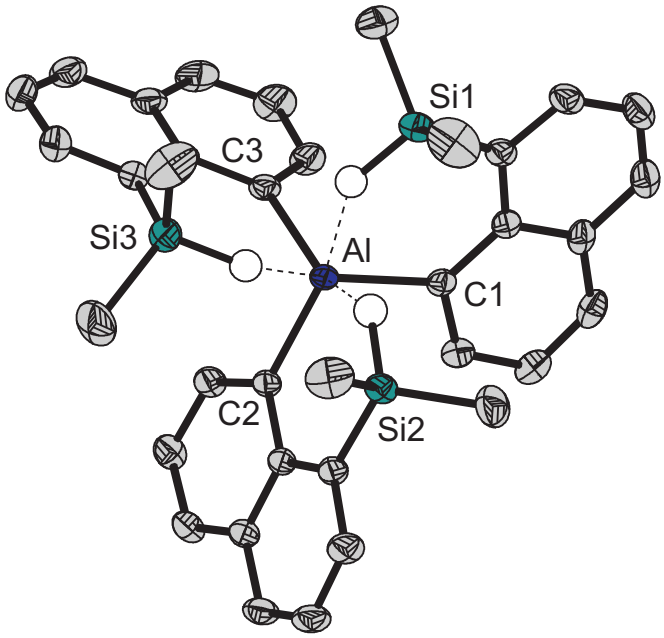
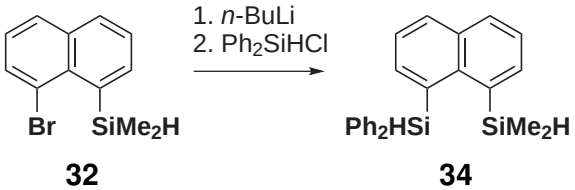


Abbildung 1.54: Molekulare Struktur von Δ-**65**; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, thermische Elipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; Al-H1 217.6(1.7) pm, Al-H2 215.2(1.7) pm, Al-H3 218.3(1.8) pm, Al-C1 198.8(2) pm, Al-C2 198.8(2) pm, Al-C3 198.9(2) pm, Si1-H1 143.3(2.1) pm, Si2-H2 144.6(2.0) pm, Si3-H3 141.9(2.1) pm.

1.4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Disilylkationen und deren Anwendung in der katalytischen CF-Aktivierung. Die Synthese von symmetrisch substituierten 1,8-Disilanaphthalinen mit sterisch anspruchsvolleren Resten als Phenyl ist auf Grund des hohen Platzbedarfs schwierig, und die Salzmetahese zwischen 1,8-Dilithionaphthalin und entsprechenden Chlorsilanen R_2SiHCl führt häufig zur Reduktion des 1,8-Dilithionaphtalins. Mit der Verbindung **32** ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen Disilanaphthaline mit unterschiedlichen Substitutionen an den Siliciumatomen in guten Ausbeuten zu erhalten (Schema 1.33).



Schema 1.33: Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin **34**.

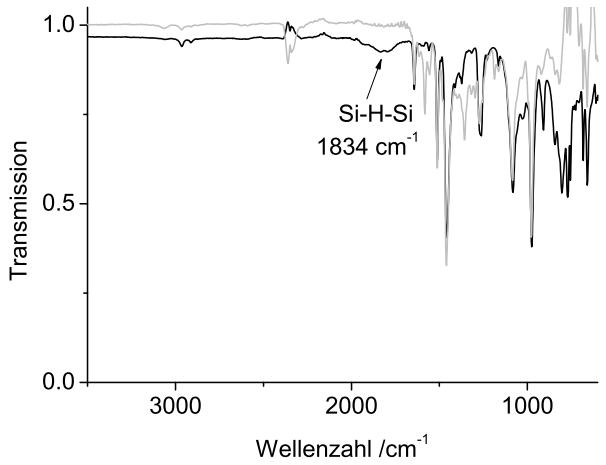
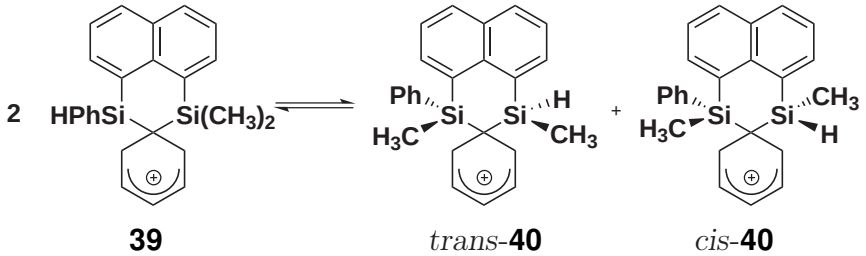


Abbildung 1.55: IR-Spektren des methylsubstituierten Hydronium-Salzes **4**-TPFPB (schwarz) und des methylsubstituierten Fluoronium-Salzes **5**-TPFPB (grau).

Des Weiteren wurde das Hydroniumsalz **4**-TPFPB erstmals IR-spektroskopisch charakterisiert. Die Si-H-Si-Mehrzentrenbindung zeichnet sich durch eine sehr breite und dadurch intensitätsschwache Bande bei 1834 cm^{-1} aus.



Schema 1.34: Bildung der Kationen *trans*-**40** und *cis*-**40**.

Das Areniumion **39** verdeutlicht eindrücklich die Dynamik innerhalb von Disilylkationen. Die Bildung der umgelagerten Produkte *cis*-**40**-TPFPB und *trans*-**40**-TPFPB konnte NMR-spektroskopisch und durch unabhängige Synthese gezeigt werden. Ein möglicher Reaktionsweg zur Bildung der Disilylkationen **40** ist in Abbildung 1.34 dargestellt. Eine Bindung des verbrückenden Ringes zu einem Siliciumatom bricht auf, die Silylgruppe kann um die Si-C(Naphthyl)-Bindung rotieren. In **42** kann die Methylgruppe von einem Siliciumatom auf das zweite übertragen werden. Abschließend werden die Areniumionen **40** gebildet.

Das Areniumsalz **39**-TPFPB reagiert in einer CF-Aktivierungsreaktion zu dem Fluoroniumsalz **43**-TPFPB (Schema 1.35). Das Fluoroniumion **43** konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die experimentellen Ergebnisse werden von DFT-Untersuchungen gestützt. Ein dynamisches Verhalten wie bei dem Areniumion **39** konnte nicht beobachtet werden. Die Si-F-Si-Bindung ist zu stark, als dass eine der Silylgruppen um die

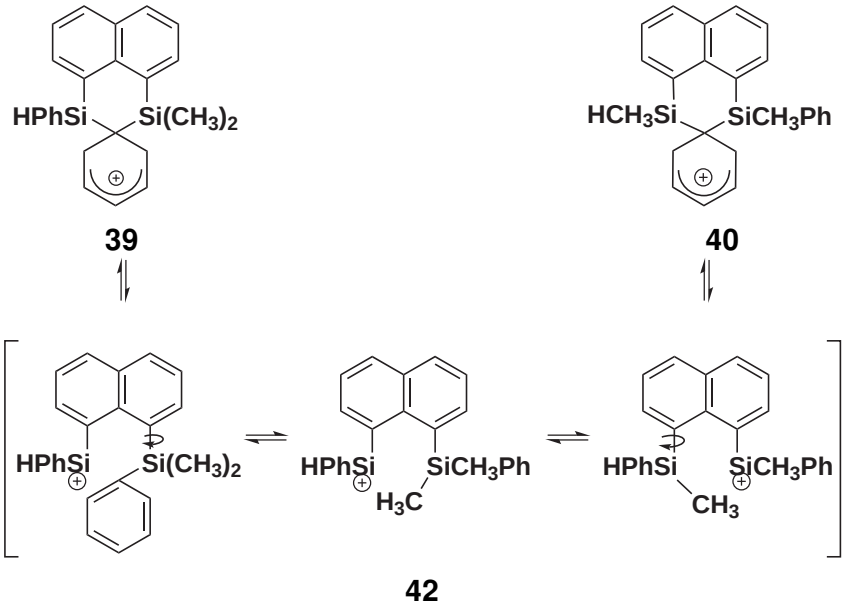
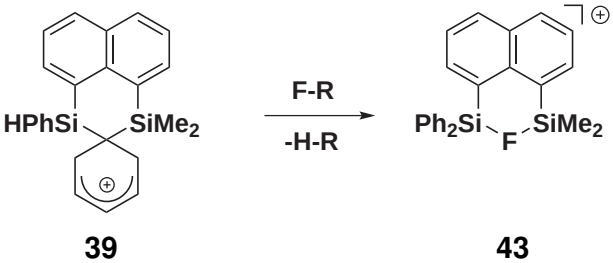


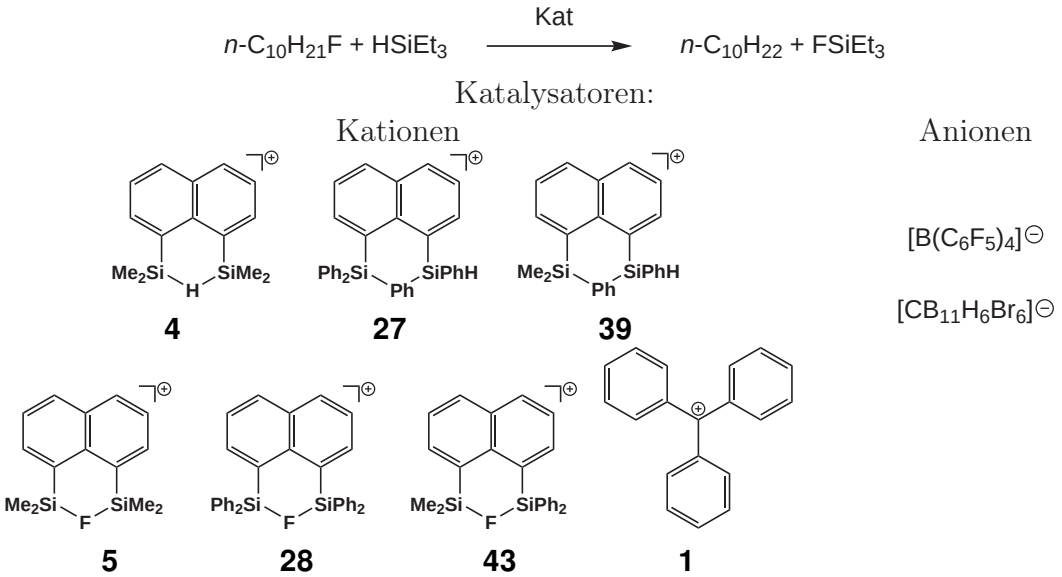
Abbildung 1.56: Vorgeschlagener Mechanismus zur Umlagerung von **39**.

Si-C(Naphthyl)-Bindung rotieren kann. Es konnte gezeigt werden, dass das Areniumion **39** in der Lage ist aliphatische CF-Bindungen zu aktivieren.



Schema 1.35: Synthese des Fluoroniumions **43**.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der katalytischen CF-Aktivierung in Hydrodefluorierungsreaktionen. Hierzu wurde die in Schema 1.36 dargestellte Testreaktion gewählt. 1-Fluordekan wird mit Triethylsilan und katalytischen Mengen unterschiedlicher Disilylsalze umgesetzt. Produkte dieser Reaktion sind ausschließlich *n*-Dekan und Triethylfluorsilan. Neben dem perfluorierten Tetraphenylborat diente das ebenfalls schwach nucleophile Carboranat $[CB_{11}H_6Br_6]^-$ als Gegenion. In Abbildung 1.57 sind die ermittelten Konzentrationsverläufe der Bildung von Triethylfluorsilan und des Abbaus von 1-Fluordekan zusammengefasst. Die Disilylkationen führen zu einem anderen Konzentrationsverlauf als das Referenz-System mit Et_3Si^+ als Katalysator, das ebenfalls in der Lage ist aliphatische Fluorkohlenwasserstoffe zu aktivieren. Werden die Siliciumsubstituenten der Disilylkationen variiert, wirkt sich



Schema 1.36: Modellreaktion zur kinetischen Untersuchung der Hydrodefluorierungsreaktion und dabei verwendete Katalysator-Salze.

das auf das kinetische Verhalten der Hydrodefluorierung aus. Beide Ergebnisse zeigen, dass die Disilylkationen aktiv an der Katalyse beteiligt sein müssen.

Neben den kinetischen Untersuchungen wurde die Thermodynamik der Hydrodefluorierungsreaktion mit Hilfe von DFT-Studien untersucht. In Abbildung 1.58 ist der an Hand dieser Ergebnisse vorgeschlagene Mechanismus dieser Katalyse dargestellt. Das Fluorsubstrat bildet über das Fluoratom einen Komplex B mit dem Disilylkation A aus. Aus diesem kann das Alkan abgespalten werden, es bildet sich ein bissilyliertes Fluoroniumion D. Dieses kann wiederum mit dem Trialkylsilan unter Ausbildung einer Mehrzentrenbindung reagieren. Der Silylrest wandert zum Fluoratom (F), so dass das Trialkylfluorsilan eliminiert werden und sich das Hydroniumion A zurückbilden kann.

Die Hydrodefluorierungsreaktion findet direkt in dem Silan statt. Ist ein aromatisches Lösungsmittel wie Benzol in der Reaktionsmischung vorhanden, können zusätzlich alkylierte Aromaten als Produkte identifiziert werden. Diese CC-Knüpfungsreaktion kann durch die Verwendung von silylsubstituierten Aromaten gezielt durchgeführt werden. Die silylsubstituierten Aromaten verbinden die Funktion des Trialkylsilans, die Ausbildung eines Trialkylsilyliumions, mit dem zu alkylierenden Substrat (s. Abb. 1.59). Hierdurch wird aus der reinen, defunktionalisierenden Hydrodefluorierungsreaktion eine CF-Aktivierung mit anschließender CC-Knüpfungsreaktion. Die Produkte der CC-Knüpfungsreaktion sind durch die Einführung der Alkylreste für Zweitsubstitutionen aktiviert, wodurch es zu Mehrfachalkylierungen kommt. Eine Desaktivierung des Aromaten

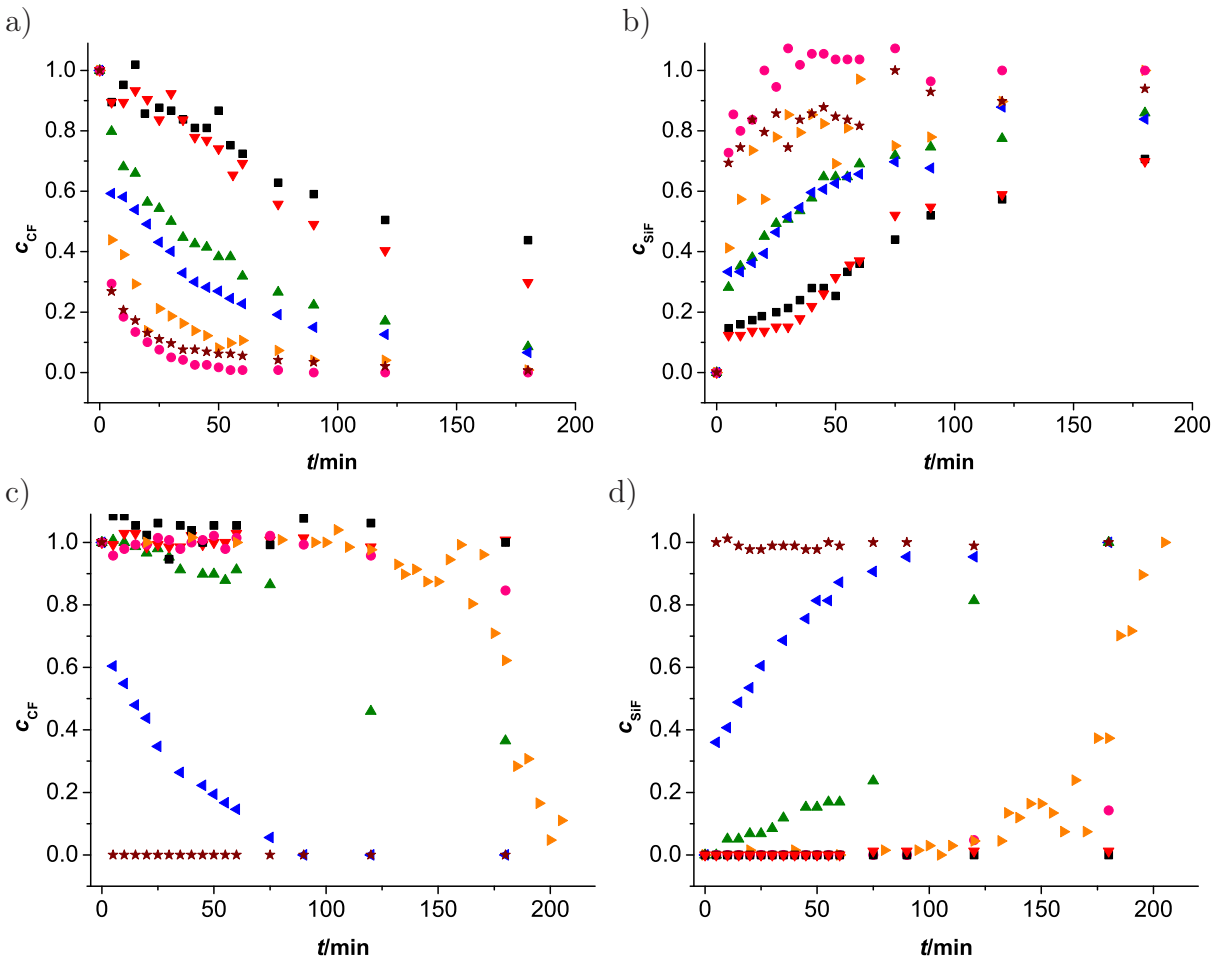


Abbildung 1.57: Alle Katalysen im Überblick: a) Abbau von Fluordekan und b) Bildung von Triethylfluorsilan mit den TPFPB-Salzen; c) Abbau von Fluordekan und d) Bildung von Triethylfluorsilan mit den Carboranatsalzen.
◀: **4**, ▲: **27**, ▶: **39**, ▼: **5**, ■: **28**, ●: **43**, ★: **10**

durch zusätzliche Fluorsubstituenten ermöglicht es nicht, den Alkylierungsgrad zu steuern.

Die Disilylsalze sind in unpolaren Lösungsmitteln schlecht bis nicht löslich. Bei neutralen Verbindungen hingegen ist das Löslichkeitsverhalten besser. Durch den Ersatz einer R_3Si^+-Gruppe durch eine isolobale R_3E-Einheit mit Elementen der Gruppe 13 sollte das reaktive Strukturmotiv, das Lewis-saure Zentrum, in eine neutrale und damit besser lösliche Verbindung integriert werden. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich das Alan **65** zu synthetisieren und die molekulare Struktur aufzuklären (Abb. 1.60). In **65** liegt das Aluminiumatom antiprismatisch koordiniert vor. Die SiH-Bindungen sind zum Aluminiumatom ausgerichtet. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist eine Kopplung zwischen dem Si-gebundenen Wasserstoffatom und dem Al-Kern zu beobachten. In der CF-Aktivierung ist das Alan **65** jedoch inaktiv. Vermutlich wird das Lewis-saure Zentrum am Aluminiuma-

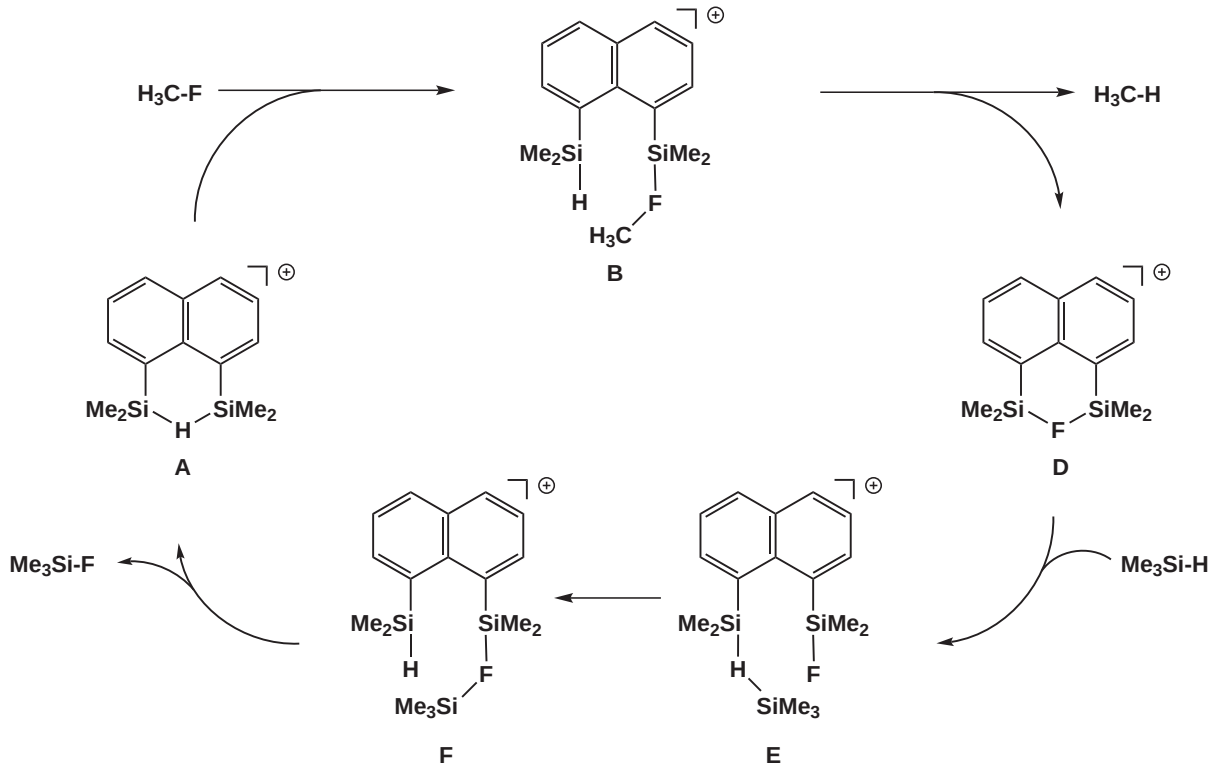


Abbildung 1.58: Resultierender Mechanismus der katalytischen Hydrodefluorierungsreaktion mit Disilylkationen.

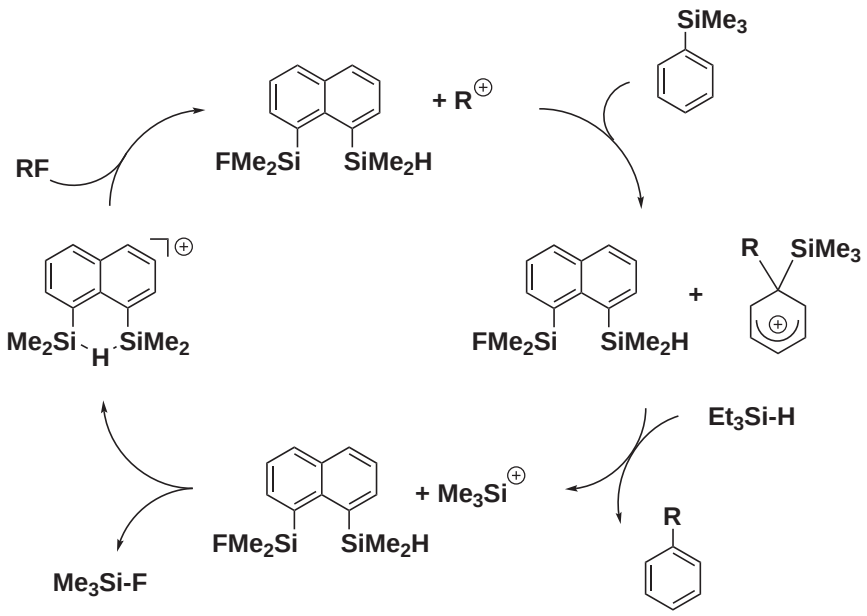


Abbildung 1.59: Mechanismus der CC-Kreuzkupplungsreaktion, katalysiert durch Disilylkationen.

tom durch die drei umgebenen Silylgruppen zum einen zu stark abgeschirmt, zum anderen in der Lewis-Acidität durch den Al-H-Kontakt herabgesenkt.

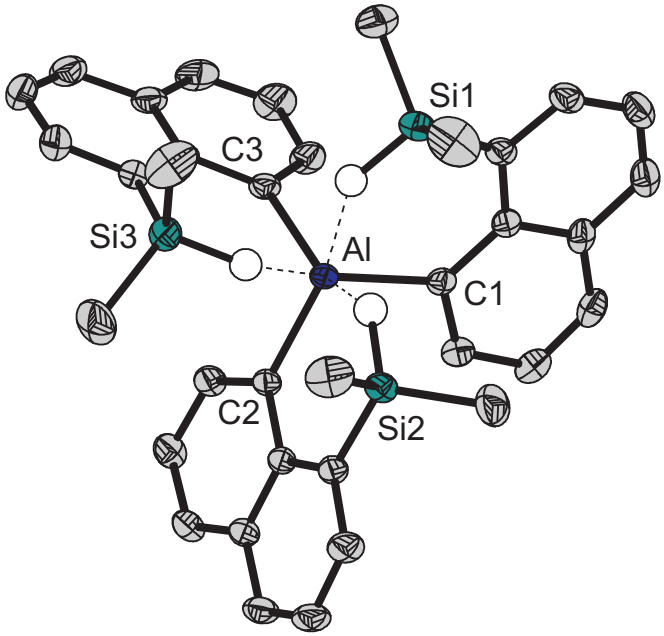


Abbildung 1.60: Molekulare Struktur von Δ-**65**; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, thermische Elipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; Al-H1 217.6(1.7) pm, Al-H2 215.2(1.7) pm, Al-H3 218.3(1.8) pm, Al-C1 198.8(2) pm, Al-C2 198.8(2) pm, Al-C3 198.9(2) pm, Si1-H1 143.3(2.1) pm, Si2-H2 144.6(2.0) pm, Si3-H3 141.9(2.1) pm.

1.5 Experimenteller Teil

1.5.1 Allgemeine Methoden, Chemikalien und Lösungsmittel

Die Synthesen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt. Diethylether wurde über Natrium, Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol über Kalium getrocknet. TMEDA, Chlorsilane und Triethylsilan wurden jeweils frisch von Calciumhydrid abdestilliert. Hexafluorbenzol, 1-Fluordekan und Fluorcyclohexan wurden über P_4O_{10} getrocknet und frisch abdestilliert. Alle weiteren verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

1.5.2 Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie

Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen ein *DPX 300* und zwei *DRX 500* der Firma Bruker zur Verfügung. Zur Referenzierung dienten die Lösemittelrestsignale der

verwendeten deuterierten Lösemittel bzw. bei den ^{29}Si und ^{19}F wurden die angebenen externen Standards zur Referenzierung genutzt.

^{1}H-NMR:	$\delta(CHCl_3)$	= 7.24
	$\delta(C_6D_5H)$	= 7.20
^{13}C-NMR:	$\delta(CDCl_3)$	= 77.0
	$\delta(C_6D_6)$	= 128.0
^{29}Si-NMR:	$\delta(Me_2SiHCl)$	= 11.1 in $CDCl_3$
^{19}F-NMR:	$\delta(CF_2Cl_2)$	= 0.0

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden die üblichen Abkürzungen wie folgt verwendet:

Singulett: s; Dublett: d; Triplett: t; Quartett: q; Multiplett: m

Die verwendete Messfrequenz ist der Charakterisierung der Verbindungen zu entnehmen. Die Zuordnung bekannter Verbindungen wurde mittels Literaturdaten vorgenommen. Für die Zuordnung der Signale von neuen Verbindungen wurden DEPT-Experimente sowie zweidimensionale NMR-Methoden, in diesem Fall HSQC, herangezogen. Die ^{29}Si-NMR-Spektren wurden mit INEPT-Experimenten aufgenommen, wobei die Messparameter an die jeweiligen Substituenten angepasst wurden.

GC/MS

Die gaschromatographische Trennung erfolgte an einem *Focus* der Firma Thermo mit einer DB5-Säule der Länge 25 m und 0.2 mm Innendurchmesser. Die Detektion erfolgte mit dem Massenspektrometer DSQ von Thermo mit Elektronenionisation. Die angegebenen Peakintensitäten beziehen sind relativ zum höchsten Peak angegeben.

Gaschromatographie

Die gaschromatographische Analyse erfolgte an einem 6890 N-Gaschromatograph der Firma Agilent. Als Säule diente eine DB5 mit 30 m Länge und 0.3 mm Durchmesser.

Massenspektrometrie

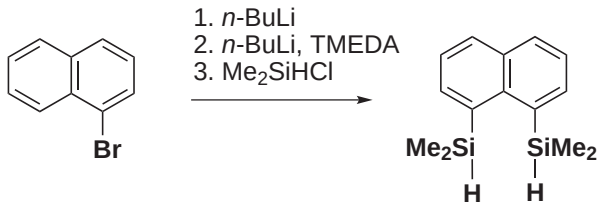
Als Massenspektrometer stand ein Finnigan MAT 212 zur Verfügung. Die Ionisationsmethode ist der Charakterisierung zu entnehmen.

Tabelle 1.8: Geräteparameter der unterschiedlichen GC/MS-Methoden.

Methode		A	B
MS:	Source Temp:	240°C	250°C
	Scan Rate:	1991.10	563.10
	Polarity:	positive	positive
GC:Injektor	Base Temperature:	280°C	250°C
	Mode:	Split	Split
	Split Flow Flow:	20 mL min^{-1}	20 mL min^{-1}
	Splitless Time	1.00 min	1.00 min
GC:Ofen	Initial Temperature:	60°C	160°C
	Initial Time:	2.0 min	2.0 min
	Number of Ramps:	1	1
	Rate:	10°C min^{-1}	10°C min^{-1}
	Final Temperature:	280°C	320°C
	Hold Time:	10 min	10 min
	Mass Transfer Line:	250°C	280°C

1.5.3 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

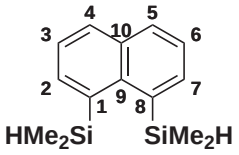
Darstellung von 1,8-Dimethylsilylnaphthalin 33



67 **33**

10 mmol 1-Bromnaphthalin **67** (1 eq) werden in Diethylether gelöst, auf -30°C heruntergekühlt und mit 1.2 eq *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch auf -75°C gekühlt, mit Hexan versetzt und der Niederschlag mehrmals mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand mit weiteren 1.4 eq *n*-Butyllithium und 1.4 eq TMEDA versetzt. Die Reaktion wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Quenchen einer Probe mit D_2O und anschließendem Aufnehmen des deuteriertem Naphthalins in Hexan kann der Lithiierungsfortschritt mit GC/MS überprüft werden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand mit einem Eisbad gekühlt. Nach Zugabe von 200 mL Diethylether werden 2.0 eq Me_2SiHCl mit einer Spritze hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird durch Hexan ersetzt und die organische Phase mehrmals mit ges. NH_4Cl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt.

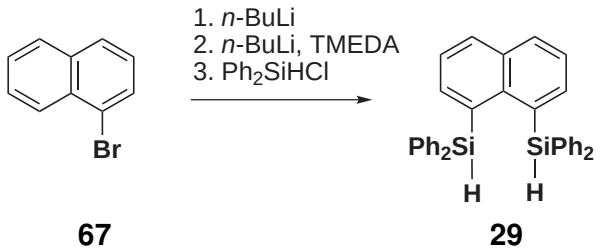
Charakterisierung von 33



Ausbeute: 9 mmol eines gelblichen Öls, 90% d. Th.

^{1}H-NMR (300.13 MHz, C_6D_6, T = 300 K)
δ = 0.42 (d, 12H, CH_3, $^3J_{H,H}$ = 3.4 Hz), 5.29 (sept, 2H, Si-H, $^3J_{H,H}$ = 3.4 Hz, $^1J_{Si,H}$ = 192.3 Hz) 7.27 - 7.32 (m, 3H), 7.68 - 7.75 (m, 5H)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 300 K)
δ = 0.7 (CH_3), 124.7 ($C^{3/6}$), 131.5 ($C^{2/7}$), 134.3 (C^{10}), 136.0 ($C^{4/5}$), 138.3 ($C^{1/8}$), 142.0 (C^9)
^{29}Si-NMR (99.35 MHz, C_6D_6, T = 298 K)
δ = -19.4
GC/MS:
m/z (%): 244.18 (10) $[M]^+$, 227.11 (8), 185.04 (100) $[M\text{-}SiMe_2H]^+$,169.08 (25)

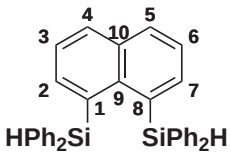
Darstellung von 1,8-Diphenylsilylnaphthalin 29



10 mmol 1-Bromnaphthalin **67** (1 eq) werden in Diethylether gelöst, auf -30°C heruntergekühlt und mit 1.2 eq *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch auf -75°C gekühlt, mit Hexan versetzt und der Niederschlag mehrmals mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand mit weiteren 1.4 eq *n*-Butyllithium und 1.4 eq TMEDA versetzt. Die Reaktion wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Quenchen einer Probe mit D_2O und anschließendem Aufnehmen des deuteriertem Naphthalins in Hexan kann der Litiierungsfortschritt mit GC/MS überprüft werden. Das Lösungsmittel wird in Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand mit einem Eisbad gekühlt. Nach Zugabe von ca 200 mL Diethylether werden

2.0 eq Ph_2SiHCl mit einer Spritze zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird durch Pentan ersetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die Filtrate werden im Vakuum eingeengt. Eventuell vorhandene TMEDA-Reste können mit kaltem Pentan herausgewaschen werden.

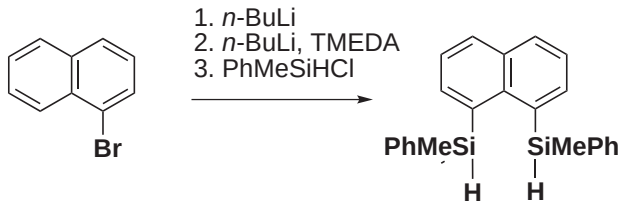
Charakterisierung von 29



Ausbeute: 9 mmol eines farblosen Feststoffs, 90% d. Th.

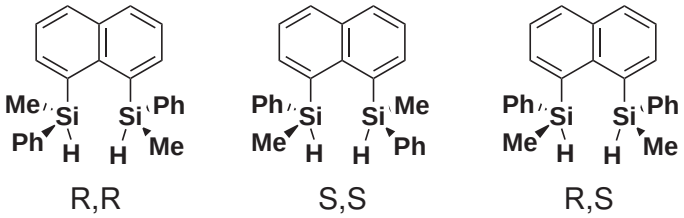
^{1}H-NMR (300.13 MHz, C_6D_6, T = 300 K)
δ = 6.57 (s, 2H, Si-H $^1J_{Si,H}$ = 203 Hz), 7.09-7.20 (m, 14H, Ph-H), 7.51 - 7.54 (m, 8H), 7.66 - 7.69 (m, 2H, $H^{2/7}$), 7.96 - 7.99 (m, 2H, $H^{4/5}$)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 300 K)
δ = 124.7 ($C^{3/6}$), 128.3 ($C^{3'}$), 129.6 ($C^{4'}$), 132.6 ($C^{4/5}$), 133.8 ($C^{1/8}$), 134.8 (C^{10}), 136.0 ($C^{1'}$), 136.4 ($C^{2'}$), 140.5 ($C^{2/7}$), 143.4 (C^9)
GC/MS:
m/z (%): 491.8 (6) $[M]^+$, 489. 3 (8), 414.9 (10) $[M^+$-Ph] 335.2 (25), 309.3 (98), 105.0 (100)

Darstellung von 1,8-Di-(methylphenylsilyl)-naphthalin 41



67 **41**

10 mmol 1-Bromnaphthalin **67** (1 eq) werden in Diethylether gelöst, auf -30°C heruntergekühlt und mit 1.2 eq *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch auf -75°C gekühlt, mit Hexan versetzt und der Niederschlag mehrmals mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand mit weiteren 1.4 eq *n*-Butyllithium und 1.4 eq TMEDA versetzt. Die Reaktion wird



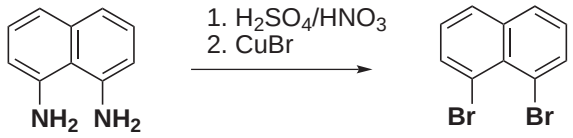
für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Quenchen einer Probe mit D_2O und anschließendem Aufnehmen des deuteriertem Naphthalins in Hexan kann der Litiierungsfortschritt mit GC/MS überprüft werden. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze entfernt und der Rückstand einmal mit Hexan gewaschen. Unter Eisbadkühlung werden 10 mL Diethylether hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 eq PhMeSiHCl versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch Hexan ersetzt. Das LiCl wird abfiltriert, das Filtrat eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Tetrahydrofuran, R_f=0.9) Das Gemisch der 3 Stereoisomere konnte nicht getrennt werden.

Charakterisierung von 41

Ausbeute: 3.2 g farbloses Öl, 87% d. Th.

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 0.59 (d, 6H, CH_3, $^3J_{H,H}$ = 3.6 Hz), 0.68 (d, 6H, CH_3, $^3J_{H,H}$ = 3.6 Hz), 5.89-5.93 (m, 4H, SiH,$^1J_{Si,H}$ = 198.8 Hz), 7.13 - 7.25 (m), 7.49 - 7.51 (m, 5H), 7.54 - 7.56 (m, 6H), 7.69 - 7.77 (m, 9H), 7.83 - 7.85 (m, 4H)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =0.0 (CH_3), 0.3 (CH_3), 126.8, 127.5, 127.9, 131.2, 131.3, 131.3, 131.7, 132.9, 134.0, 135.7, 136.5, 137.2, 137.3, 137.4, 137.6, 137.8, 137.9, 139.8, 139.9, 140.2
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -20.3 ($^1J_{Si,H}$ = 198.8 Hz)

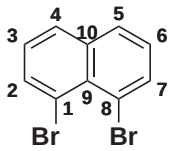
Darstellung von 1,8-Dibromnaphthalin 68



68

In einen 2L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wird 21.52 g (136 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin in 360 mL halbkonzentrierter Schwefelsäure suspendiert und auf -30°C heruntergekühlt. Es wird vorsichtig eine Lösung aus 28.9 g (419 mmol) $NaNO_2$ in 180 mL Wasser zugetropft. Nitrose Gase steigen auf. Es ist darauf zu achten, die Reaktionstemperatur einzuhalten, da sonst die Reaktion nicht einsetzt bzw. Zersetzung stattfindet. Anschließend wird eine Lösung aus 77.8 g (542 mmol) CuBr in 180 mL konz. HBr vorsichtig bei -25°C zugetropft. Es ist zu beachten, dass starke Schaumbildung eintreten kann. Der Schaum kann durch kleine Portionen von Diethylether gebrochen werden. Nach Zugabe des CuBr wird die Reaktionslösung erst auf Raumtempertur gebracht, anschließend 90 min bei 50°C erwärmt. Die Reaktionslösung wird mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Das 1,8-Dibromnaphthalin wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, die rotbraunen Kristalle aus Ethanol umkristallisiert.

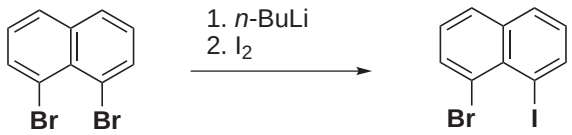
Charakterisierung von 68



Ausbeute: 8.58 g, 22% d. Th.

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 7.20-7.28 (m, 2H, $H^{3/6}$), 7.76-7.79 (m, $H^{4/5}$), 7.89-7.91 (m, $H^{2/7}$)

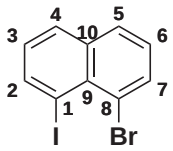
Darstellung von 8-Brom-1-iodnaphthalin 31 [51]



68 **31**

10 mmol 1,8-Dibromnaphthalin **68** (1 eq) werden in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst, auf −78°C heruntergekühlt und mit 1 eq *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1.5 h bei −78°C wird eine Lösung aus 1 eq I_2 in Tetrahydrofuran zugegeben. Die Reaktion wird auf Raumtemperatur gebracht und anschließend mit 50 mL 2M $Na_2S_2O_3$ versetzt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Die Umkristallisation der rotbraunen Plättchen erfolgt in Hexan.

Charakterisierung von 31



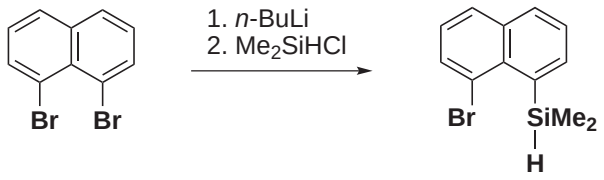
31

Ausbeute: 6.9 mmol, 69% d. Th.

^{1}H-NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, T = 305 K)
δ = 7.01-7.04 (m, 1H), 7.21 - 7.22 (m, 1H), 7.77 - 7.81 (m, 2H), 7.90 - 7.92 (m, 1H), 8.37 - 8.39 (m, 1H)
^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 6.48 - 6.51 (m, 1H, H-6), 6.67 - 6.70 (m, 1H, H-3), 7.24 - 7.28 (m, 2H, H-4/H-5), 7.65 - 7.67 (m, 1H, H-2), 8.17 - 8.19 (m, 1H, H-7)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 91.5 (CI), 122.0 (CBr), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 130.8 (C^q) 135.2 (CH), 136.6 (C^q), 144.6 (CH)
Massenspektrum (EI):Hochauflösung
m/z berechnet für $^{12}C_{10}{}^1H_6{}^{79}Br^{127}I$: 331.8698
m/z gefunden: 331.8703

Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin 32

ausgehend von 1,8-Dibromnaphthalin **68**



68 **32**

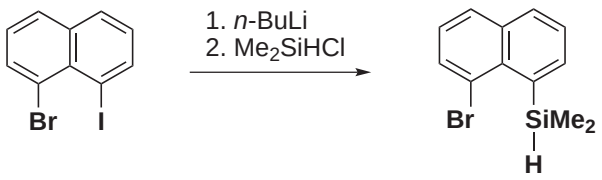
10 mmol 1,8-Dibromnaphthalin **68** (1 eq) werden in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst, auf -78°C heruntergekühlt und mit 1 eq *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1.5 h bei -78°C wird mittels Spritze 1 eq Me_2SiHCl hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach wässriger Aufarbeitung und Trocknung der organischen Phasen über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das braune Öl wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel 60/Hexan, R_f=0.52).

Charakterisierung von 32

Ausbeute: 9.5 mmol eines gelben Öls, 95% d. Th.

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 0.61 (d, 6H, CH_3, $^3J_{H,H}$ = 3.7 Hz), 5.44 (sept, 1H, Si-H, $^3J_{H,H}$ = 3.7 Hz, $^1J_{Si,H}$ = 198.6 Hz), 6.88 (t, 1H,), 7.17 (t, 1H,), 7.45 (d, 1H,), 7.53 (d, 1H,), 7.67 (d, 1H,), 7.96 (d, 1H,)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 1.1 (CH_3), 123.5 (C-Br), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 136.4 (C^q), 137.0 (C^q), 137.1 (C^q), 138.9 (CH)
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -13.3
Massenspektrum (EI):
m/z (%): 265.9(20) $[M+2]^+$, 263.9 (27) $[M]^+$, 265.0 (28) $[M+2-H]^+$, 262.9 (26) $[M-H]^+$, 250.9 (100) $[M+2 -Me]^+$, 248.8 (98) $[M-Me]^+$, 169.0 (85)

ausgehend von 8-Brom-1-iodnaphthalin **31**

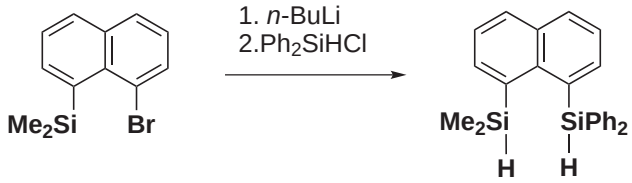


31 **32**

5 mmol 8-Brom-1-iodnaphthalin **31** (1 eq) werden in 100 mL Diethylether gelöst, auf -78°C heruntergekühlt und mit 1 eq *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1.5 h bei -78°C wird mittels Spritze 1 eq Me_2SiHCl hinzugegeben. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch Pentan ersetzt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließend wurde das braune Öl destillativ gereinigt (150°C , 0.18 mbar)

Ausbeute: 3.5 mmol eines farblosen Öls, 72% d. Th.

Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin 34



32 **34**

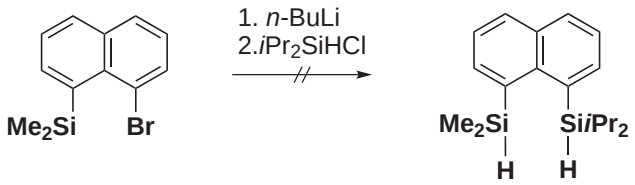
7 mmol 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin **32** (1 eq) werden in 10 mL Diethylether gelöst, auf -78°C heruntergekühlt und mit 1 eq *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1.5 h bei -78°C wird mittels Spritze 1 eq Ph_2SiHCl hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, durch Hexan ersetzt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert. Das Filtrat wird bis zum Eintreten einer Trübung im Vakuum eingeengt und anschließend wird das Produkt bei -20°C auskristallisiert.

Charakterisierung von 34

Ausbeute: 1.8 mmol eines farblosen Feststoffs, 25% d. Th.

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 0.30 (d, 6H, CH_3, $^3J_{H,H}$ = 3.4 Hz), 5.40 (sept, 1H, Si-H, $^3J_{H,H}$ = 3.4 Hz, $^1J_{Si,H}$ = 193.7 Hz), 6.44 (s, 1H, Si-H, $^1J_{Si,H}$ = 203.2 Hz), 7.09 - 7.20 (m, 9H,), 7.27 - 7.30 (m, 1H), 7.59 - 7.61 (m, 4H), 7.72 - 7.73 (m, 1H), 7.94 - 7.96 (m, 1H)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 300 K)
δ = -0.8 (CH_3), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 129.6 (CH), 131.6 (CH), 132.4 (CH), 133.3 (C^q), 134.5 (C^q), 135.5 (CH), 136.2 (C^q), 136.3 (CH), 138.7 (C^q), 140.3 (CH), 142.7 (C^q)
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -19.5 ($Si(CH_3)_2$), -19.2 ($SiPh_2$)

Versuchte Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diisopropylsilylnaphthalin 35



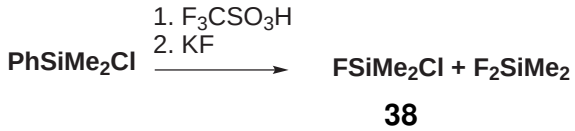
35

4 mmol 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin **32** (1 eq) werden in 10 mL Diethylether gelöst, auf −78°C heruntergekühlt und mit 1 eq *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1.5 h bei −78°C wird mittels Spritze 1 eq *i*-Pr_2SiHCl hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, durch Hexan ersetzt und die Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Charakterisierung von 35

GC/MS:
m/z (%): 299.19 (1) [M^+-H], 285.17 (3) [M^+-Me], 257.08 (100) [M^+-*i*Pr] 213.02 (20), 169.01 (20)

Darstellung von Chlorfluordimethylsilan 38[53]



Unter Eisbadkühlung wird 8.2 mL $PhMe_2SiCl$ zu 4.4 mL Trifluormethansulfonsäure gegeben und 30 min gerührt. 3.5 g im Vakuum getrocknetes Kaliumfluorid und 0.27 g Dibenzo-18-krone-6 werden in 100 mL frisch getrocknetem Dimethylformamid suspendiert, anschließend mit einem Eisbad gekühlt. Die Triflatlösung wird mit einem Teflonschlauch vorsichtig zu der KF-Suspension unter Eiskühlung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wird durch eine vorsichtige Kältedestillation bei -80°C aus der Reaktionslösung destilliert.

Ausbeute: 1.58 g eines Gemisches aus Me_2SiClF (80% nach ^{1}H- und ^{19}F-NMR) und Me_2SiF_2

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)

δ = -0.07 (t, 6H, $^3J_{HF}$=6.3 Hz, Me_2SiF_2), 0.1 (d, $^3J_{HF}$=6.2 Hz, Me_2SiFCl)

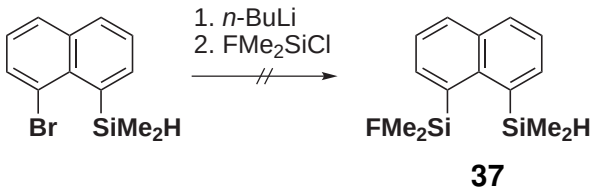
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)

δ = 4.7 (t, $^1J_{SiF}$=291.2 Hz, Me_2SiF_2), -6.2(d, $^1J_{SiF}$=279.1 Hz, Me_2SiFCl

^{19}F-NMR (470.27 MHz, C_6D_6, T = 305 K)

δ =-131.0 ($^1J_{SiF}$=291.2 Hz, Me_2SiF_2), -130.4 (Me_2SiFCl, $^1J_{SiF}$=279.1 Hz)

Versuchte Darstellung von 1-Fluordimethylsilyl-8-dimethylsilylnaphthalin 37



5 mmol 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin **32** werden in 20 mL Diethylether gelöst, auf −78°C heruntergekühlt und mit 1 eq *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1.5 h bei −78°C wird mittels Spritze das gleiche Volumen Hexan hinzugegeben und anschließend das Lösungsmittel entfernt. 1 eq Me_2SiClF wird bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Reaktion über Nacht gerührt. Nach Zugabe von Hexan werden die Salze abfiltriert und das Lösungsmittel erneut entfernt. Das Rohprodukt wird analysiert.

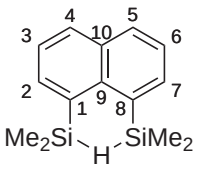
Charakterisierung von 37

Ausbeute (GC/MS): 12%
^{19}F-NMR (470.27 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-147.5 ($^1J_{SiF}$=278.1 Hz)
GC/MS:
m/z (%): 262.14 (10) [M$^+$], 185.09 (100) [M-SiMe$_2$H]$^+$, 169.06 (40)

Kationenpräparation

0.5 mmol Trityl-TPFPB (1 eq) werden zusammen mit 1.1 eq festen Vorläuferverbindungen vorgelegt und ca. 2 mL Benzol hinzukondensiert. Bei flüssigen Vorläuferverbindungen wird das Tritylsalz erst in Benzol gelöst und dann 1.1 eq der Vorläuferverbindung mit einer Insulinspritze bei 5 bis 10°C zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende gelbe Lösung wird mit einem Teflonschlauch entfernt und das Silylsalz mit ca 1 mL Pentan gewaschen. Nach 30 min Rühren wird das Pentan mit einem Teflonschlauch entfernt. Ist das Silylsalz verklumpt, wird wenig Benzol zukondensiert, so dass erneut ein Öl entsteht. Das Benzol wird abkondensiert, so dass das Silylsalz aufschäumt und im Vakuum trocknet. Zum Einwägen des Silylsalzes wird erneut Pentan hinzukondensiert und nach ca. 30 min wieder im Vakuum entfernt. Zur Synthese der Fluoroniumionen wird die gewaschenene, benzolische Lösung des Silyl-Salzes mit 0.6 eq α, α, α-Trifluortoluol bei 50°C versetzt und 3h gerührt. Die Vollständigkeit der Reaktion wird mittels NMR überprüft. Das Fluoroniumion wird trockengezogen und mit Pentan gewaschen.

Charakterisierung des Hydroniumions 4



4

Ausbeute: 90% d. Th.

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =0.38 (d, 12H, CH_3, $^3J_{H,H}$=1.8 Hz), 3.34 (sept, 1H, Si-H, $^1J_{Si,H}$= 45.7 Hz, $^3J_{H,H}$=1.8 Hz),

7.18 - 7.23 (m, 2H, $H^{2/7}$), 7.32 - 7.38 (m, 2H, $H^{3/6}$), 7.74 - 7.82 (m, 2H, $H^{4/5}$)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -2.8 ($SiMe_2$), 126.4 ($C^{1/8}$), 126.6 ($C^{3/6}$), 133.2 (C^{10}), 133.8 ($C^{2/7}$), 134.3 ($C^{4/5}$), 137.0 (d, $^1J_{C,F}$= 244.1 Hz, CF, $[B(C_6F_5)]_4$), 137.6 (C^9), 138.9 (d, $^1J_{C,F}$= 246.3 Hz, CF, $[B(C_6F_5)_4]$), 149.1 (d, $^1J_{C,F}$= 240.4 Hz, CF, $[B(C_6F_5)]_4$).
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 54.6
IR
1834 cm^{-1} Si-H-Si (br)

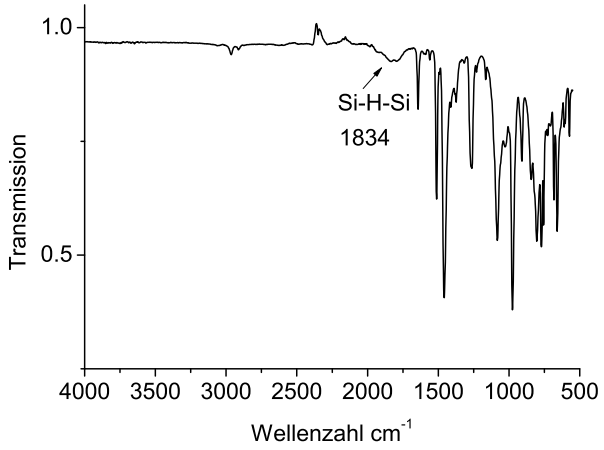
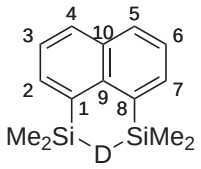


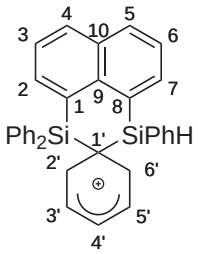
Abbildung 1.61: IR-Spektrum von **4**-TPFPB, fest, ATR.



4

^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 53.9 (t, $^1J_{SiD}$= 6.5 Hz)

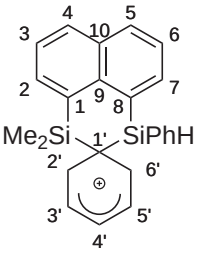
Charakterisierung des Areniumions 27



27

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =5.18 (s, 1H, $^{1}J_{Si,H}$=247 Hz), 6.59 - 6.61 (m, 2H), 6.78 - 6.79 (m, 2H), 6.81 - 6.84 (m, 1H), 6.98 - 7.49 (m), 7.97 - 8.00 (m), 8.18 - 8.22 (m, 1H, m-Ph)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =95.2 (μ-Ph, C^{1}'), 121.8 (C^{q}), 122.6 (C^{q}), 124.4 (C^{q}), 125,1 (C^{q}), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 132.6 (CH), 133.0 (CH), 133.8 (C^{q}), 134.7 (CH), 135.0 (CH), 135.2 (CH), 135.3 (CH), 135.7 (CH), 136.0 (CH), 136.1 (CH), 137.2 (CH), 137.9 (CH), 138.0 (d, $^{1}J_{C,F}$=232.6 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 138.7 (CH), 139.8 (CH), 141.0 (CH), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$=242.6 Hz, [B(C_6F_5)$_4$]), 153.2 (μ-Ph, C^{4}'), 164.8 (μ-Ph, C^{2}'), 165.8 (μ-Ph, C^{6}')
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -2.1, -9.6

Charakterisierung des gemischt substituierten Areniumions 39

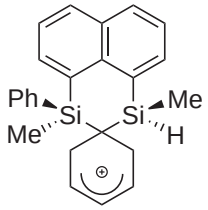


39

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-0.55 (s, 3H, CH_3), 0.37 (s, 3H, CH_3), 5.35 (s, 1H, SiH, $^{1}J_{Si,H}$=233.4 Hz), 6.67-7.34 (m, ArH), 7.60 - 7.63 (m, ArH), 7.72 - 7.79 (m, ArH), 8.08 - 8.11 (m, ArH)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)

δ =-2.4 (CH_3), 1.0 (CH_3), 95.2 ($C^{1'}$), 121.9 (C^q), 125.7 (C^q), 125.9, 126.0, 126.1, 128.2, 128.3, 128.5 (C^q), 129.5, 132.5, 133.3 (C^q), 133.8, 134.2, 134.4, 134.5, 134.7, 136.3, 138.1, 139.3 (C^q), 153.0 ($C^{4'}$), 165.0 ($C^{2'}/C^{6'}$)
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -13.5 (SiH), 12.9 ($SiMe_2$)

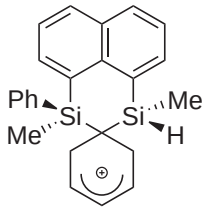
Charakterisierung von *cis*-40



cis-**40**

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-0.60 (d, 3H, CH_3, $^3J_{H,H}$=3.2 Hz), -0.35 (s, 3H, CH_3), 4.82 (m, 1H, SiH $^1J_{SiH}$=236.6 Hz),
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-5.5, -2.6, 95.7 (C^{ipso})
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-10.2 (SiH), 4.8 (SiMePh)
Die NMR-chemischen Verschiebungen der fehlenden Signale können auf Grund von Überlagerungem mit **39** und *trans*-**40** nicht definiert werden.

Charakterisierung von *trans*-40



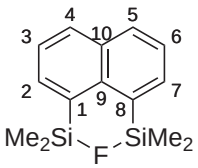
trans-**40**

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-0.42 (d, 3H, CH_3, $^3J_{H,H}$=3.2 Hz), 0.57 (s, 3H, CH_3), 4.93 (m, 1H, SiH, $^1J_{SiH}$=228.6 Hz)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-5.1, -1.1, 95.3 (C^{ipso})

^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -11.8 (SiH), 6.1 (SiMePh)

Die NMR-chemischen Verschiebungen der fehlenden Signale können auf Grund von Überlagerungem mit **39** und *cis*-**40** nicht definiert werden.

Charakterisierung des methylsubstituierten Fluoroniumions 5



5

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =0.36 (d, 12H, CH_3, $^{3}J_{H,F}$=14.3 Hz), 7.13 -7.14 (m, 2H), 7.33 - 7.37 (m, 2H), 7.76 -7.79 (m, 2H)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-1.0 (d, CH_3, $^{2}J_{C,F}$=15.6 Hz), 125.0 (d,$^{2}J_{C,F}$=11.2 Hz, $C^{1/8}$) , 126.3 (d,$^{4}J_{C,F}$=2.8 Hz, $C^{3/6}$), 133.5 (C^{10}), 134.3 (d, $^{3}J_{C,F}$=8.1 Hz, $C^{2/7}$), 135.1 ($C^{4/5}$), 136.4 (d, $^{3}J_{C,F}$=6.0 Hz, C^{9}) 137.0 (d, $^{1}J_{C,F}$=244.1 Hz, $[B(C_6F_5)]_4$), 138.9 (d, $^{1}J_{C,F}$=246.3 Hz, $[B(C_6F_5)]_4$), 149.0 (d, $^{1}J_{C,F}$=240.4 Hz, $[B(C_6F_5)]_4$)
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 77.2 (d, $^{1}J_{Si,F}$=241.6 Hz)
^{19}F-NMR (470.27 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -166.7 (m, 8F), -162.7 (m, 4F), -144.0 (s, 1F, $^{1}J_{Si,F}$= 243 Hz, Si-F), -132.0 (m, 8F).

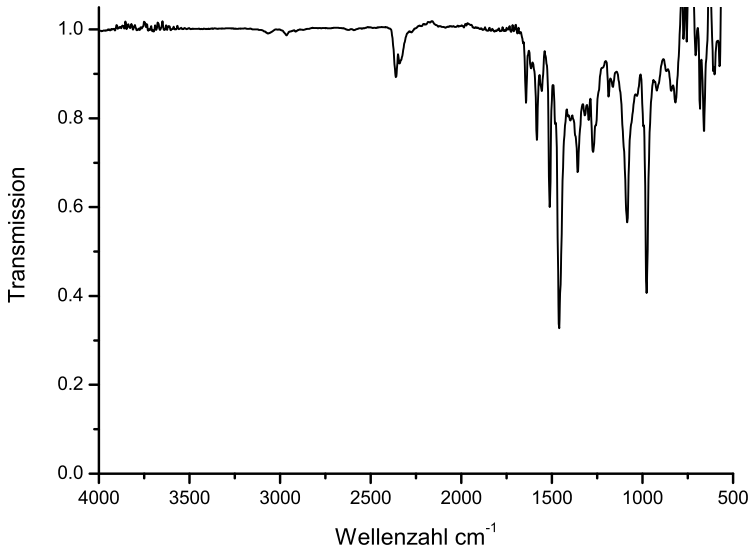
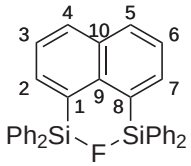


Abbildung 1.62: IR-Spektrum von **5**-TPFPB, fest, ATR.

Charakterisierung des phenylsubstituierten Fluoroniumions 28



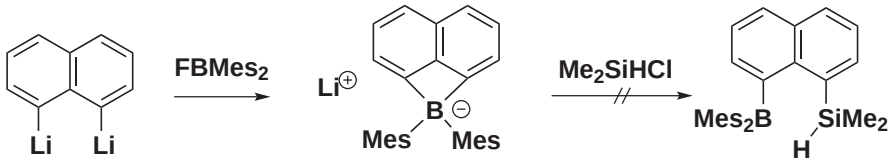
28

<u>^{1}H-NMR</u> (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =7.04 - 7.07 (m, 8H), 7.12 - 7.13 (m, 8H), 7.26 - 7.30 (m, 6H), 7.32 - 7.34 (m, 2H), 7.90 - 7.92 (m, 2H)
<u>^{13}C-NMR</u> (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =121.9 (d, $^{4}J_{CF}$=5.6 Hz, $C^{2/7}$), 123.4 (d,J_{CF}=19.1 Hz, $C^{1/8}$), 126.5, 129.4, 134.0, 134.8, 135.9, 136.1, 136.9 (d, $^{1}J_{C,F}$= 246.3 Hz, CF, $[B(C_6F_5)_4]$) 137.8 (d, J_{CF}=14.2 Hz, $C^{1'}$), 138.9 (d, $^{1}J_{C,F}$=246.3 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$), 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$=242.6 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$)
<u>^{29}Si-NMR</u> (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 40.0 (d, $^{1}J_{Si,F}$= 253.1 Hz)
<u>^{19}F-NMR</u> (470.27 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = -166.4 (m, CF), -162.4 (t, $^{3}J_{F,F}$=20 Hz), -132.2 (m, CF), -130.8 (s, $^{1}J_{Si,F}$=253 Hz, SiF)

Charakterisierung des gemischtsubstituiertem Fluoroniumions 43

^{1}H-NMR (499.87 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =0.16 (d, 6H, $^{3}J_{H,F}$)=13.1 Hz, CH_3), 7.11 - 7.12 (m, 1H), 7.23 (m, 2H), 7.25 - 7.28 (m, 1H), 7.29 - 7.31 (m, 5H), 7.35 - 7.38 (m, 4H)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ =-0.8 (d, $^{2}J_{C,F}$=14.2 Hz), 121.0 (d, $J_{C,F}$=14.8 Hz), 123.2 (d, $J_{C,F}$=19.6 Hz), 125.9 (d, $J_{C,F}$=10.7 Hz), 126.4 (d, $J_{C,F}$=2.0 Hz), 126.5 (d, $J_{C,F}$=3.1 Hz), 129.7, 133.7, 134.4 (d, $J_{C,F}$=7.6 Hz), 135.0, 135.2, 135.9, 136.1, 138.9 (d, $^{1}J_{C,F}$=246.3 Hz, $[B(C_6F_5)]_4$), 142.1, 149.1 (d, $^{1}J_{C,F}$=242.6 Hz, $[B(C_6F_5)_4]$)
^{29}Si-NMR (99.30 MHz, C_6D_6, T = 305 K)
δ = 41.2 (d, $SiPh_2F$, $^{1}J_{SiF}$=249.5 Hz), 76.8 (d, $SiMe_2F$, $^{1}J_{SiF}$=245.9 Hz)
^{19}F-NMR (470.27 MHz, C_6D_6, T = 305 K) δ = -166.5 (m, 8F), -162.6 (m, 4F), -137.1 (s, 1F, SiF, $^{1}J_{SiF}$= 245.9 Hz), -131.9 (m, 8F)

Versuchte Darstellung von 63



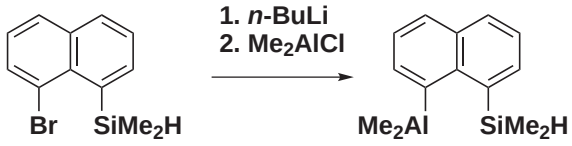
63

1.27 g 1-Bromnaphthalin **67** werden in Diethylether gelöst, auf -30°C heruntergekühlt und mit 1.2 eq *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch auf -75°C gekühlt, mit Hexan versetzt und der Niederschlag mehrmals mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand mit weiteren 1.4 eq *n*-Butyllithium und 1.4 eq TMEDA versetzt. Die Reaktion wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Quenchen einer Probe mit D_2O und anschließendem Aufnehmen des deuteriertem Naphthalins in Hexan kann der Litiierungsfortschritt mit GC/MS überprüft werden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand auf -78°C heruntergekühlt und mit 30 mL Diethylether versetzt. Es wird eine Lösung aus 1 eq Mes_2BF in 10 mL Diethylether hinzugetropft. Es bildet sich ein grüner Niederschlag. Die Mutterlauge wird abdenkantiert und der Niederschlag zweimal mit Diethylether gewaschen, und erneut in 20 mL Diethylether bei -20°C suspendiert. 1 eq Dimethylchlorsilan wird mit einer Spritze hinzugegeben und die Reaktion für 8 h bei

Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird durch Hexan ersetzt. Ein weißer Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat getrocknet.

Ausbeute: 600 mg eines farblosen Öls

Versuchte Darstellung von 64

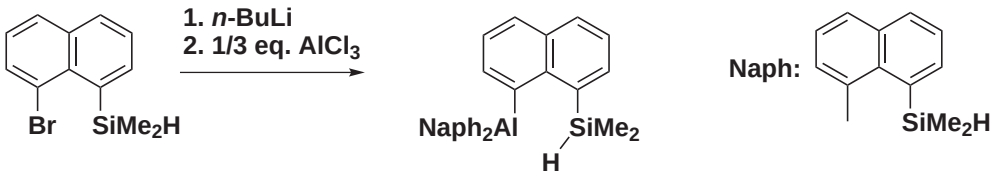


64

2 mmol **32** werden in 5 mL Diethylether gelöst und bei -80°C mit 2 eq *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 60 min bei tiefer Temperatur wird 1 eq Me_2AlCl (1 M in Hexan) hinzugegeben. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird durch Hexan ersetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt. Es bleibt ein gelbes, viskoses Öl zurück, in dem ein weißer Feststoff auskristallisiert.

Ausbeute: 666 mg eines gelben Öls

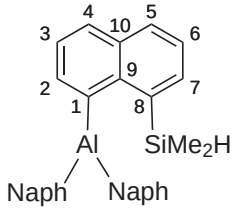
Synthese von Tris-(8-dimethylsilylnaphthyl)aluminium 65



65

3 eq **32** werden in Diethylether gelöst, auf -80°C heruntergekühlt, mit 1 eq *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und 2h bei dieser Temperatur gerührt. 1 mmol (1eq) trockenes $AlCl_3$ wird in Diethylether gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch Hexan ersetzt. Der Niederschlag wird in Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wird eingeengt.

Charakterisierung von 65



65

Ausbeute: 0.75 mmol weißer Feststoff, 75% d. Th.

^{1}H-NMR (300.13 MHz, C_6D_6, T = 300 K)
δ =-0.58 (s, b, 9H, CH_3), 0.35 (b, 9H, CH_3), 6.52 (s, b, 3H, $^1J_{SiH}$=150.5 Hz, SiH), 7.03 - 7.08 (m, 3H, H^3), 7.29 - 7.32 (m, 3H, H^6), 7.48 - 7.51 (m, 3H, H^7), 7.76 - 7.80 (m, 3H, H^5), 8.09 (s, b, H^1)
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6, T = 300 K)
δ = -3.6 (CH_3), -2.0 (CH_3), 124.3 (C^6), 125.5 (C^3), 129.6 (C^4), 132.1 (C^5), 133.2 (C^7), 134.2 (C^{10}), 137.6 (C^9), 138.6 (C^2), 143.4 (C^8), 151.4 (C^1)
^{29}Si-NMR (99.35 MHz, C_6D_6, T = 298 K)
δ = -16.1
GC/MS:CI (Isobutan)
m/z (%): 640.5 (60) $[M+Isobutan]^+$, 639.4 (100) $[M-H+Isobutan]^+$, 583.3 (20) $[M+H]^+$, 397.2 (60) $[M-(HMe_2SiNaph)]^+$, 185.2 (60)$[HMe_2SiNaph]^+$

1.5.4 Kinetiken

Allgemeine Durchführung

0.1 mmol Katalysator werden vorgelegt, auf -20°C mit einem Kryostaten gekühlt. Ein ebenfalls auf -20°C vorgekühltes Gemisch aus 4.5 mmol Fluordekan, 60 μL Hexafluorbenzol und 3 mL Triethylsilan wird mit der Spritze zugegeben. Zu den angegebenen Zeitpunkten wird mit einer Spritze eine Probe gezogen, und durch Zugabe von wasserhaltigem Deuterochloroform wird die Reaktion abgebrochen.

Ergebnisse

Hydroniumion 4

	4-TPFPB				**4**-$[CB_{11}H_6Br_6]$			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	c/c_{max}
0	1.67	1	0	0	1.44	1	0	0
5	0.99	0.59	0.33	0.33	0.87	0.60	0.31	0.36
10	0.97	0.58	0.33	0.33	0.79	0.55	0.35	0.41
15	0.9	0.54	0.36	0.36	0.69	0.48	0.42	0.49
20	0.82	0.49	0.39	0.39	0.63	0.44	0.46	0.53
25	0.72	0.43	0.46	0.46	0.5	0.35	0.52	0.60
30	0.67	0.40	0.51	0.52	–	–	–	
35	0.55	0.33	0.54	0.55	0.38	0.26	0.59	0.69
40	0.5	0.30	0.59	0.60	–	–	–	–
45	0.47	0.284	0.6	0.61	0.32	0.22	0.65	0.76
50	0.45	0.27	0.62	0.63	0.28	0.19	0.7	0.81
55	0.41	0.25	0.64	0.65	0.24	0.17	0.7	0.81
60	0.38	0.23	0.65	0.66	0.21	0.15	0.75	0.87
75	0.32	0.19	0.69	0.70	0.08	0.06	0.78	0.91
90	0.25	0.15	0.67	0.68	0	0	0.82	0.95
120	0.21	0.13	0.87	0.88	0	0	0.82	0.95
180	0.11	0.07	0.83	0.84	0	0	0.86	1
über Nacht	0	0	0.99	1	–	0	–	1

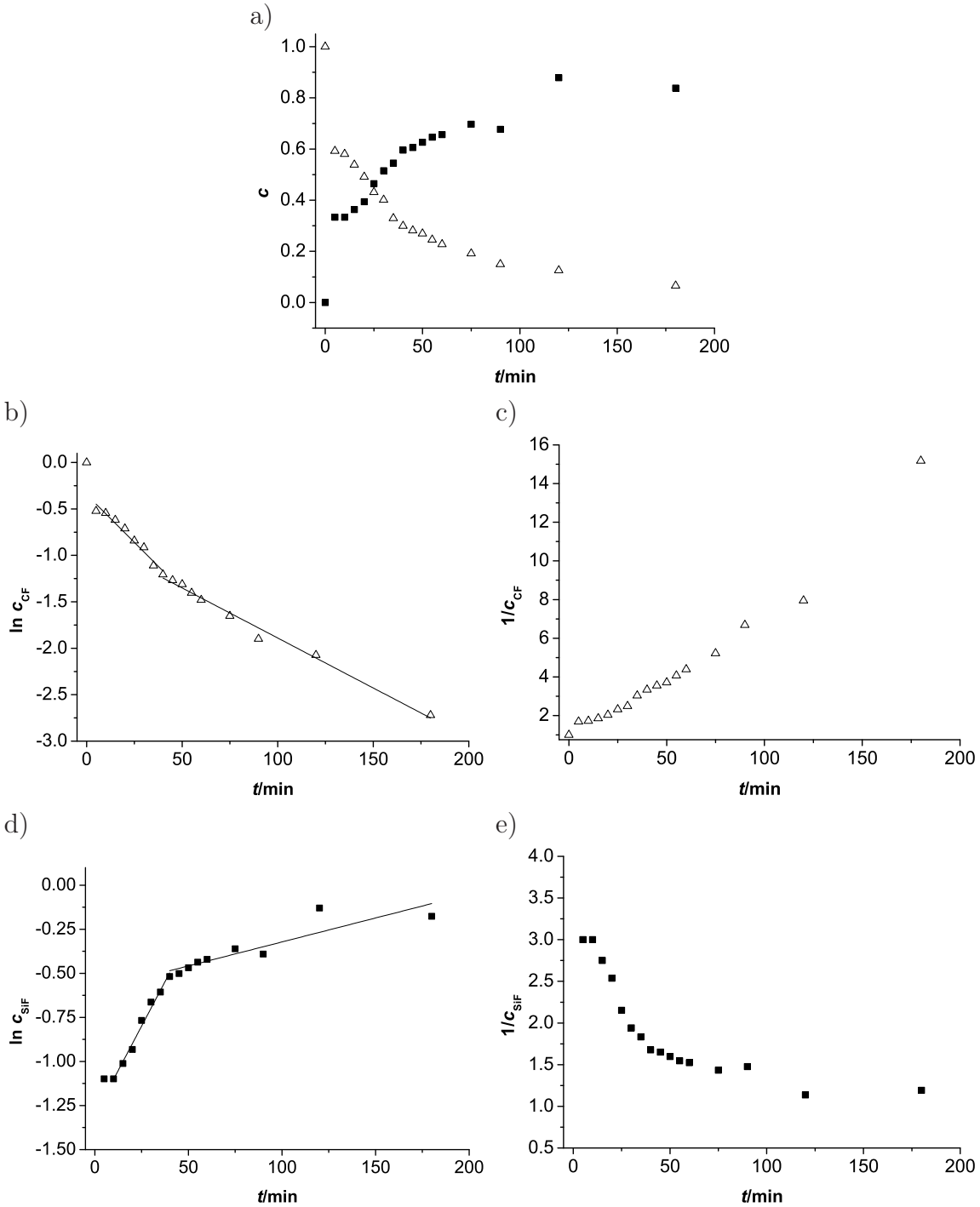


Abbildung 1.63: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **4**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

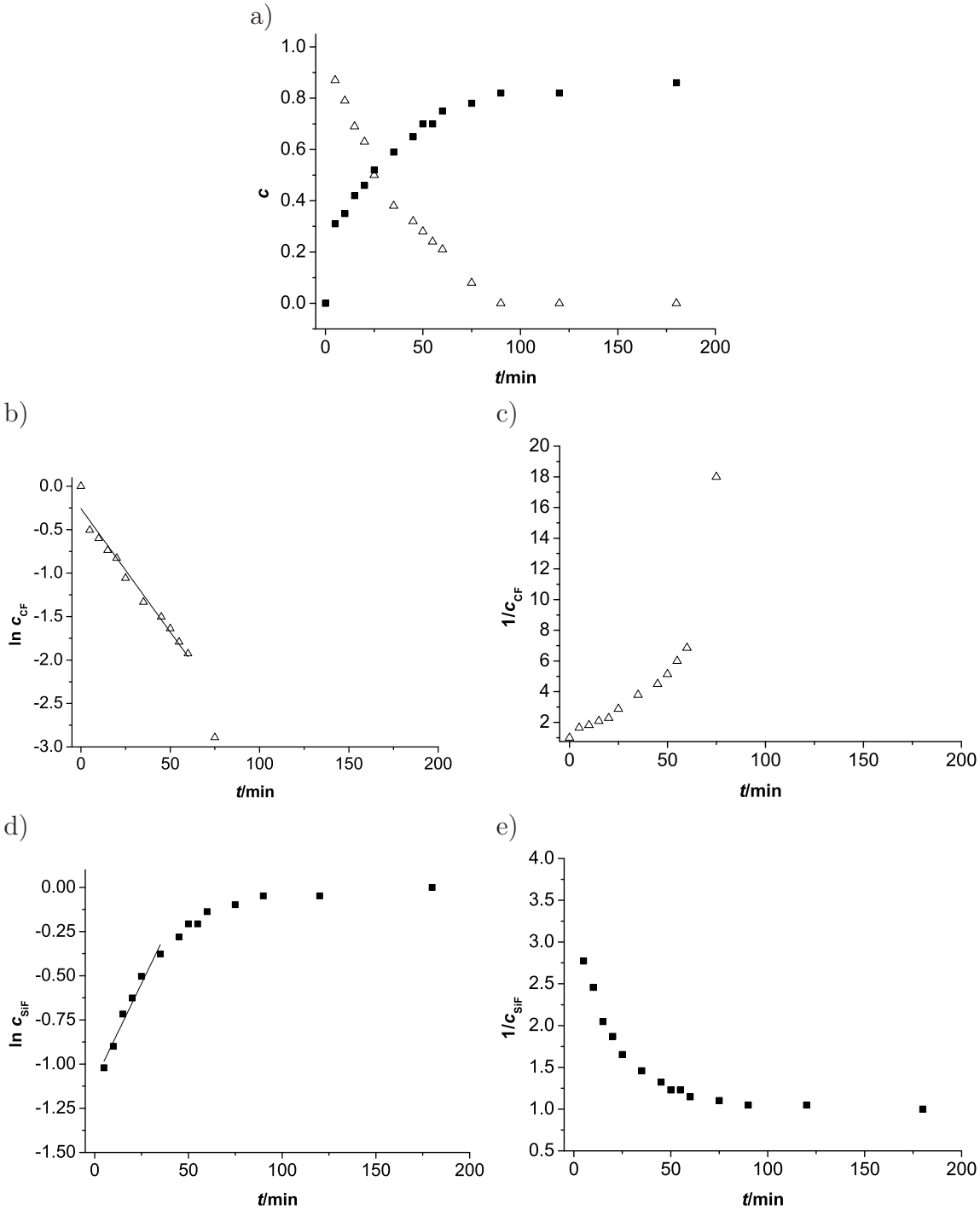


Abbildung 1.64: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **4**-Carboranat; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Areniumion 27

	27-TPFPB				**27**-[$CB_{11}H_6Br_6$]			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$
0	0.94	1	0	0	1.48	1.00	0	0.00
5	0.75	0.80	0.2	0.28	1.49	1.01	0	0.00
10	0.64	0.68	0.25	0.35	1.48	1.00	0.03	0.04
15	0.62	0.66	0.27	0.38	1.46	0.99	0.03	0.04
20	0.53	0.56	0.32	0.45	1.43	0.97	0.04	0.05
25	0.51	0.54	0.35	0.49	1.45	0.98	0.04	0.05
30	0.47	0.5	0.36	0.51	1.41	0.95	0.05	0.07
35	0.42	0.45	0.38	0.54	1.35	0.91	0.07	0.09
40	0.4	0.43	0.41	0.58	1.27	0.86	0.13	0.17
45	0.39	0.41	0.46	0.65	1.33	0.90	0.09	0.12
50	0.36	0.38	0.46	0.65	1.33	0.90	0.09	0.12
55	0.36	0.38	0.46	0.65	1.3	0.88	0.1	0.13
60	0.3	0.32	0.49	0.69	1.35	0.91	0.1	0.13
75	0.25	0.27	0.51	0.72	1.28	0.86	0.14	0.18
90	0.21	0.22	0.53	0.75	–	–	–	–
120	0.16	0.17	0.55	0.77	0.68	0.46	0.48	0.63
180	0.08	0.09	0.61	0.86	0.54	0.36	0.59	0.78
über Nacht	0	0	0.71	1	0	0.00	0.76	1.00

	3.3 mol% **27**-TPFPB				4.4 mol% **27**-TPFPB			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$
0	1.39	1	0	0	1.28	1.00	0	0.00
5	0.12	0.09	0.53	0.87	0.09	0.07	0.59	0.91
10	0.05	0.04	0.61	1	0	0.00	0.6	0.92
15	0.02	0.01	0.61	1	0	0.00	0.63	0.97
20	0	0	0.58	0.95	0	0.00	0.59	0.91
25	0	0	0.51	0.84	0	0.00	0.63	0.97
30	0	0	0.57	0.93	0	0.00	0.63	0.97
35	0	0	0.48	0.79	0	0.00	0.54	0.83
40	0	0	0.59	0.97	0	0.00	0.6	0.92
45	0	0	0.57	0.93	0	0.00	0.65	1.00
50	0	0	0.57	0.93	0	0.00	0.59	0.91
55	0	0	0.61	1	0	0.00	0.61	0.94
60	0	0	0.45	0.74	0	0.00	0.63	0.97
75	0	0	0.6	0.98	0	0.00	0.45	0.69
90	0	0	0.55	0.90	0	0.00	0.6	0.92
120	0	0	0.61	1	0	0.00	0.63	0.97
180	0	0	0.46	0.75	0	0.00	0.63	0.97

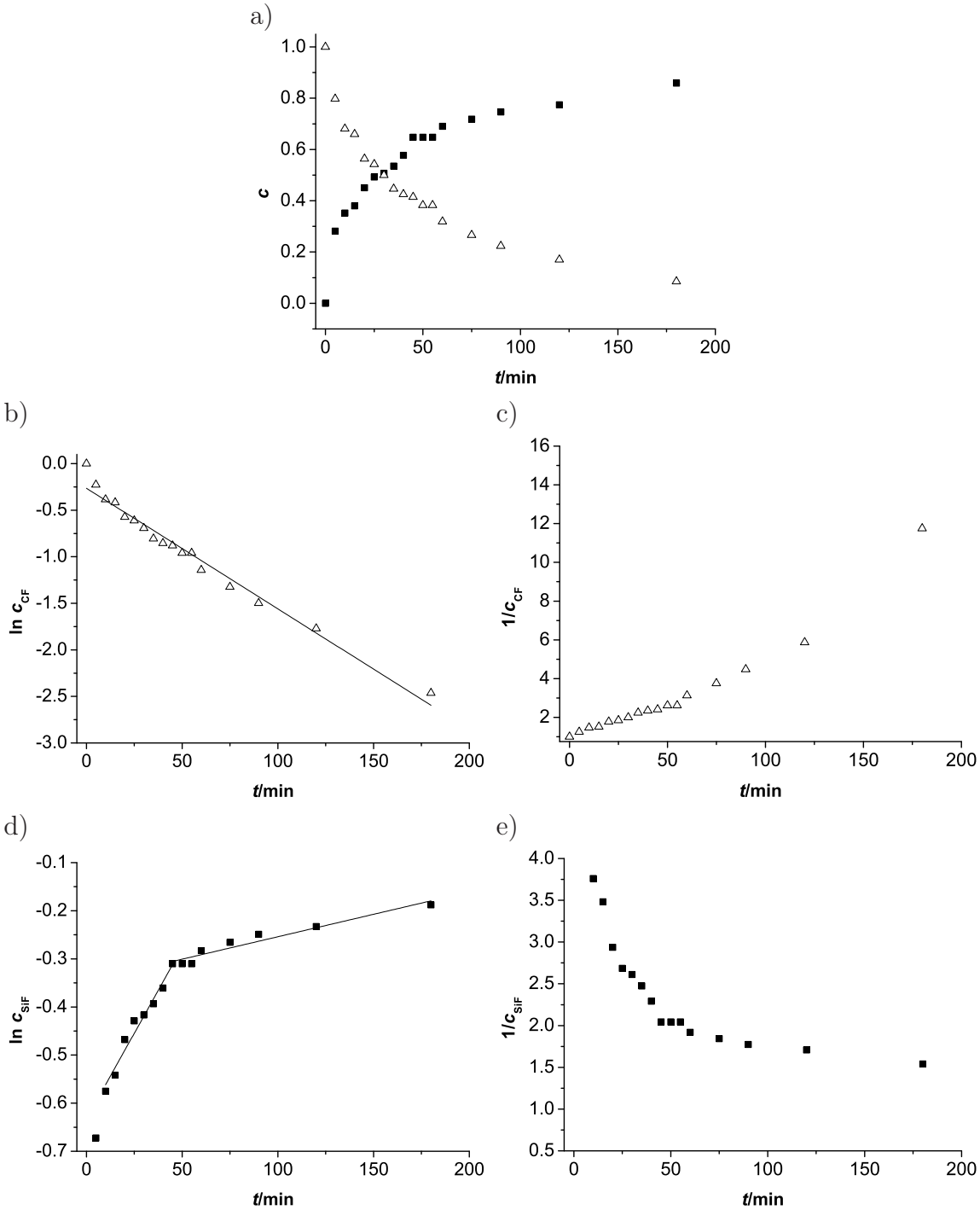


Abbildung 1.65: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **27**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

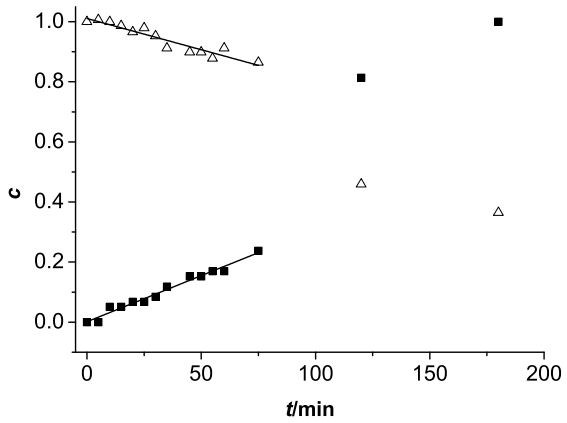


Abbildung 1.66: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **27**-$[CB_{11}H_6Br_6]$:, ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

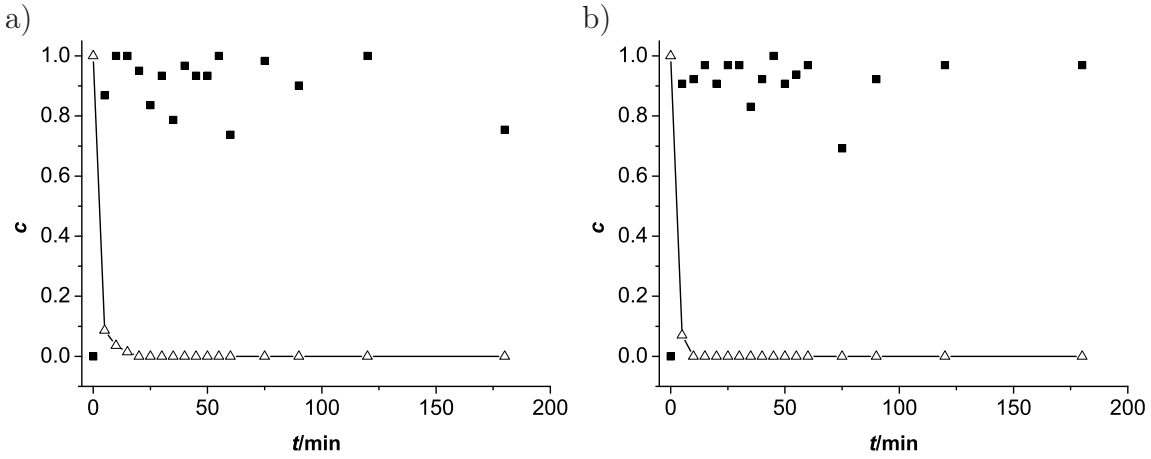


Abbildung 1.67: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **27**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$, a) 3.3 mol% Katalysator, b) 4.4 mol% Katalysator.

Gemischtsubstituiertes Arenium 39

	39-TPFPB				**39**-[$CB_{11}H_6Br_6$]			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$
0	1.23	1	0	0	1.43	1.00	0	0.00
5	0.54	0.44	0.28	0.41	1.37	0.96	0	0.00
10	0.48	0.39	0.39	0.57	1.4	0.98	0	0.00
15	0.36	0.29	0.5	0.74	1.42	0.99	0	0.00
20	0.17	0.14	0.39	0.57	1.42	0.99	0	0.00
25	0.26	0.21	0.53	0.78	1.45	1.01	0	0.00
30	0.23	0.19	0.58	0.85	1.44	1.01	0	0.00
35	0.2	0.16	0.54	0.79	1.4	0.98	0	0.00
40	0.17	0.14	0.58	0.85	1.43	1.00	0	0.00
45	0.15	0.12	0.56	0.82	1.44	1.01	0	0.00
50	0.1	0.08	0.47	0.69	1.46	1.02	0	0.00
55	0.12	0.10	0.55	0.81	1.4	0.98	0	0.00
60	0.13	0.11	0.66	0.97	1.45	1.01	0	0.00
75	0.09	0.07	0.51	0.75	1.46	1.02	0	0.00
90	0.05	0.04	0.53	0.78	1.42	0.99	0	0.00
120	0.05	0.04	0.61	0.90	1.37	0.96	0.04	0.05
180	0.01	0.01	0.68	1	1.21	0.85	0.12	0.16
über Nacht	0	0	0.65	–	0.11	0.08	0.84	1.11

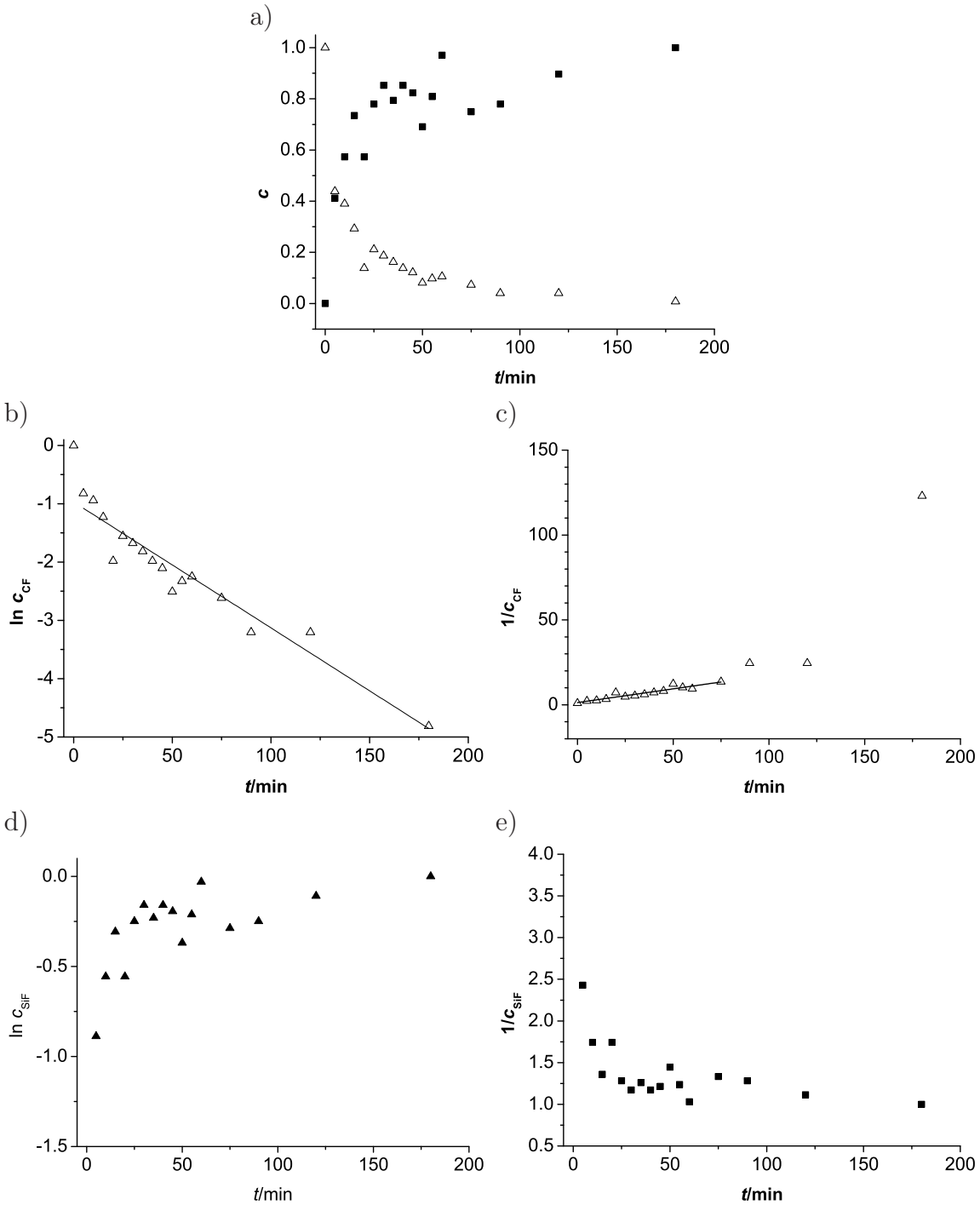


Abbildung 1.68: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **39**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

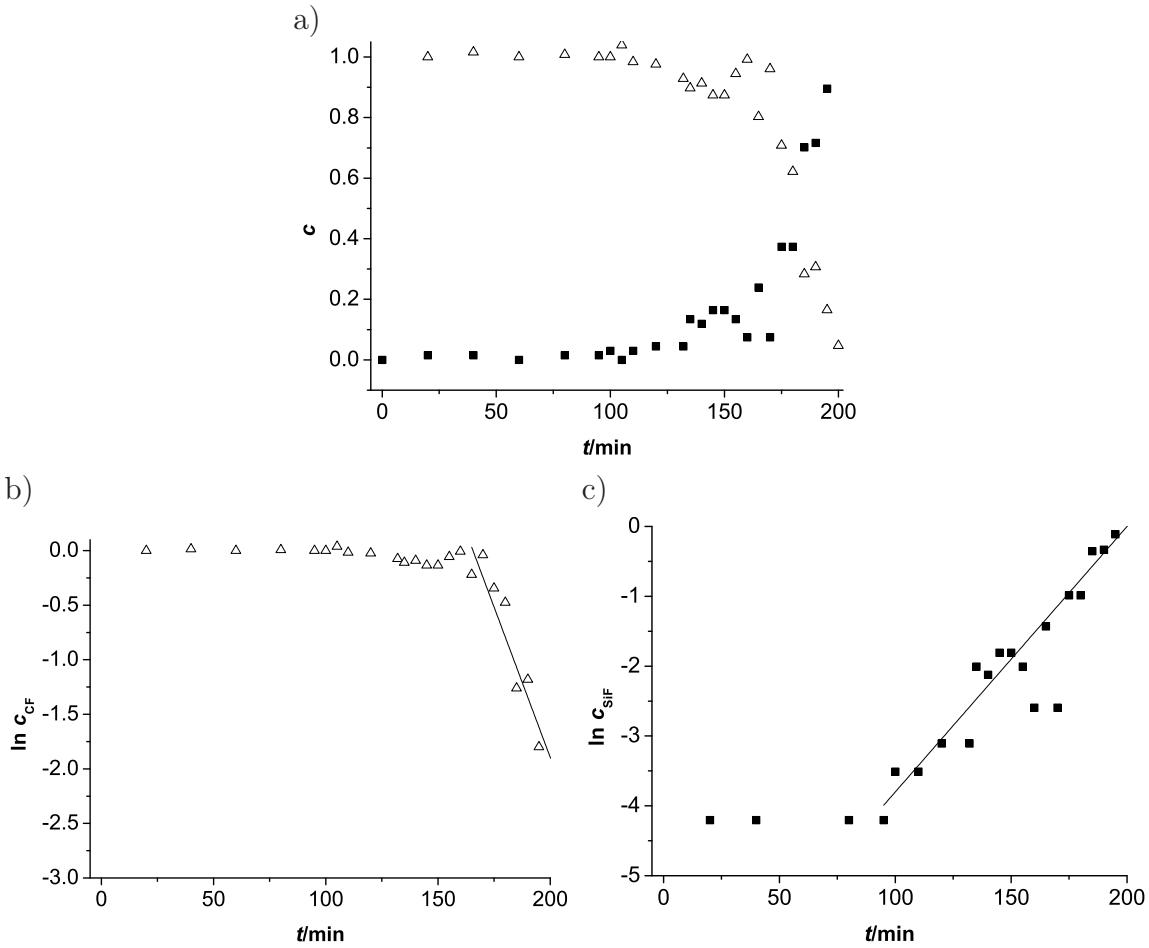


Abbildung 1.69: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **39**-[$CB_{11}H_6Br_6$]: ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Methylsubstituiertes Fluoroniumion 5

	5-TPFPB				**5**-[$CB_{11}H_6Br_6$]			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	c/c_{max}
0	1.04	1	0	0	1.38	1.00	0	0.00
5	0.93	0.89	0.09	0.12	1.37	0.99	0	0.00
10	0.93	0.89	0.09	0.12	1.42	1.03	0	0.00
15	0.97	0.93	0.1	0.14	1.42	1.03	0	0.00
20	0.94	0.90	0.1	0.14	1.36	0.99	0	0.00
25	0.87	0.84	0.11	0.15	1.37	0.99	0	0.00
30	0.96	0.92	0.11	0.15	1.36	0.99	0	0.00
35	0.87	0.84	0.13	0.18	1.36	0.99	0	0.00
40	0.81	0.78	0.16	0.22	1.41	1.02	0	0.00
45	0.8	0.77	0.19	0.26	1.37	0.99	0	0.00
50	0.77	0.74	0.23	0.32	1.38	1.00	0	0.00
56	0.68	0.65	0.26	0.36	1.38	1.00	0	0.00
60	0.72	0.69	0.27	0.37	1.42	1.03	0	0.00
75	0.58	0.56	0.38	0.52	1.39	1.01	0.01	0.01
90	0.51	0.49	0.4	0.55	1.4	1.01	0.01	0.01
120	0.42	0.40	0.43	0.59	1.36	0.99	0.01	0.01
180	0.31	0.30	0.51	0.70	1.39	1.01	0.01	0.01
über Nacht	0	0	0.73	1	0	0.00	0.83	1.00

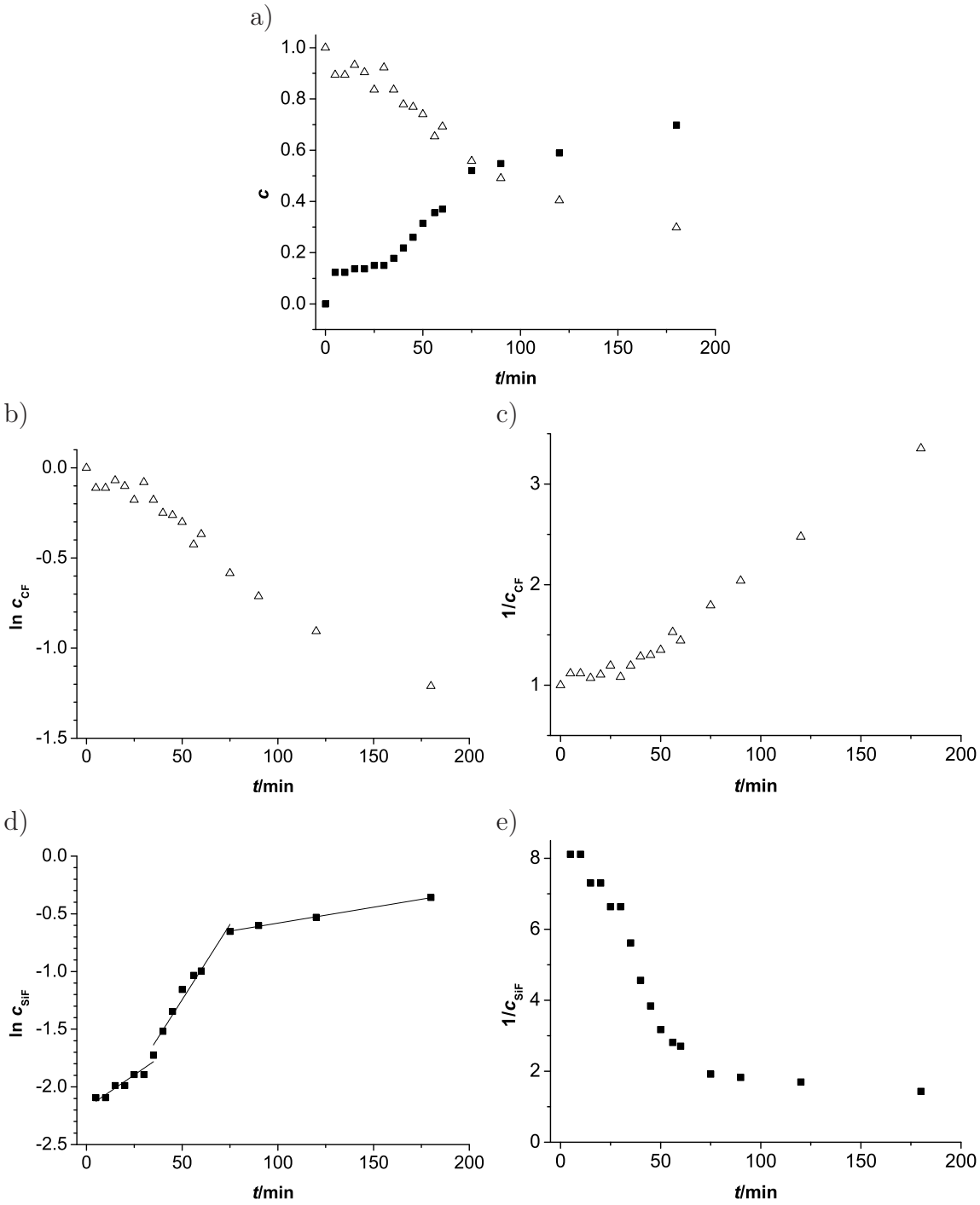


Abbildung 1.70: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **5**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

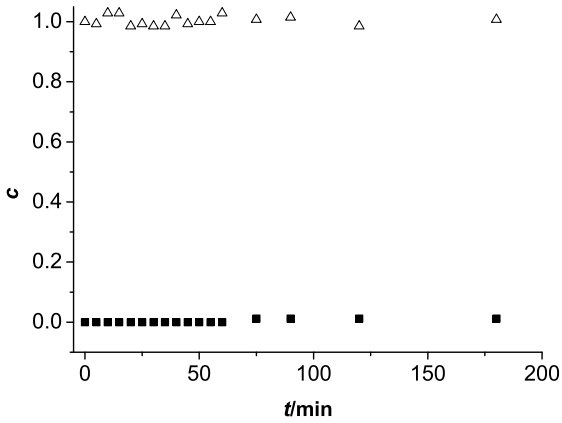


Abbildung 1.71: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **5**-[$CB_{11}H_6Br_6$]: ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Phenylsubstituiertes Fluoroniumion 28

	28-TPFPB				**28**-[$CB_{11}H_6Br_6$]			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$
0	1.05	1	0	0	1.3	1.00	0	0
5	0.94	0.90	0.11	0.15	1.41	1.08	0	0
10	1	0.95	0.12	0.16	1.41	1.08	0	0
15	1.07	1.02	0.13	0.17	1.37	1.05	0	0
19	0.9	0.86	0.14	0.19	1.33	1.02	0	0
25	0.92	0.88	0.15	0.2	1.38	1.06	0	0
30	0.91	0.87	0.16	0.21	1.23	0.95	0	0
35	0.88	0.84	0.18	0.24	1.37	1.05	0	0
40	0.85	0.81	0.21	0.28	1.35	1.04	0	0
45	0.85	0.81	0.21	0.28	1.3	1.00	0	0
50	0.91	0.87	0.19	0.25	1.37	1.05	0	0
55	0.79	0.75	0.25	0.33	1.49	1.15	0	0
60	0.76	0.72	0.27	0.36	1.37	1.05	0	0
75	0.66	0.63	0.33	0.44	1.29	0.99	0	0
90	0.62	0.59	0.39	0.52	1.4	1.08	0	0
120	0.53	0.50	0.43	0.57	1.38	1.06	0	0
180	0.46	0.44	0.53	0.71	1.3	1.00	0	0
über Nacht	0	0	0.75	1	0	0.00	0.92	1

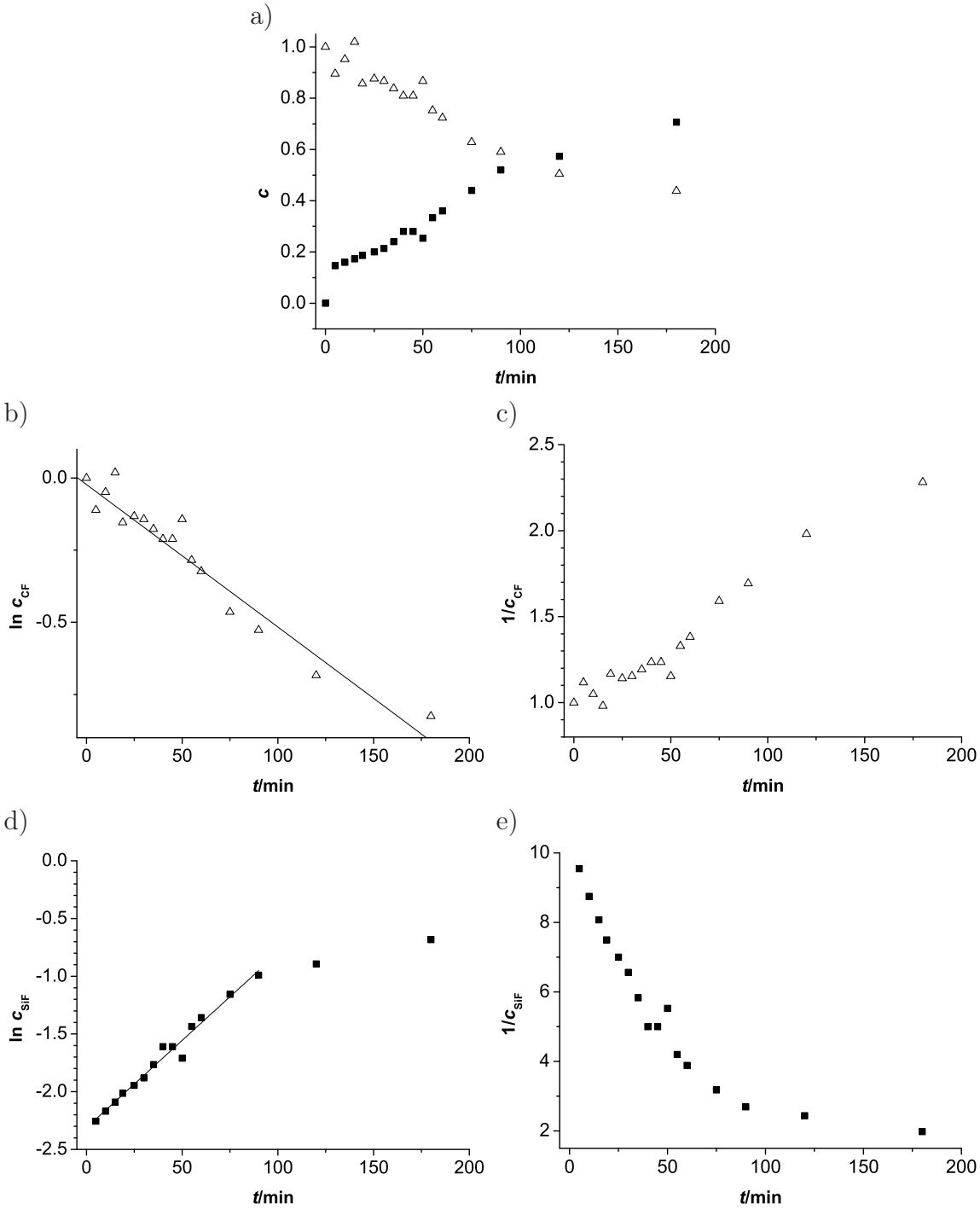


Abbildung 1.72: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **28**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

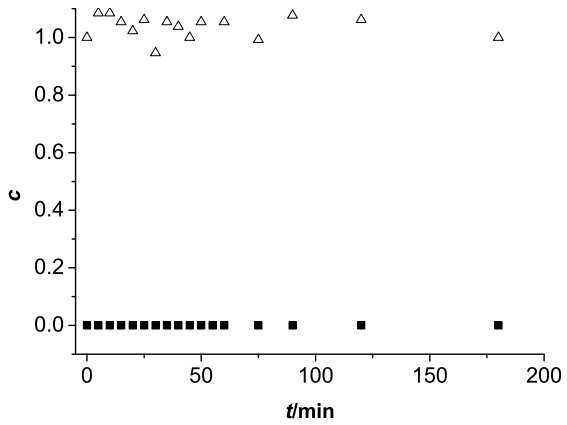


Abbildung 1.73: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **28**-[$CB_{11}H_6Br_6$]: ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Methylphenylsubstituiertes Fluoroniumion 43

	43-TPFPB				**43**-[$CB_{11}H_6Br_6$]			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$
0	1.23	1	0	0	1.43	1.00	0	0.00
5	0.54	0.29	0.28	0.73	1.37	0.96	0	0.00
10	0.48	0.18	0.39	0.85	1.4	0.98	0	0.00
15	0.36	0.13	0.5	0.8	1.42	0.99	0	0.00
20	0.17	0.10	0.39	0.84	1.42	0.99	0	0.00
25	0.26	0.08	0.53	1	1.45	1.01	0	0.00
30	0.23	0.05	0.58	0.95	1.44	1.01	0	0.00
35	0.2	0.04	0.54	1.07	1.4	0.98	0	0.00
40	0.17	0.03	0.58	1.02	1.43	1.00	0	0.00
45	0.15	0.03	0.56	1.05	1.44	1.01	0	0.00
50	0.1	0.02	0.47	1.05	1.46	1.02	0	0.00
55	0.12	0.01	0.55	1.04	1.4	0.98	0	0.00
60	0.13	0.01	0.66	1.04	1.45	1.01	0	0.00
75	0.09	0.01	0.51	1.04	1.46	1.02	0	0.00
90	0.05	0	0.53	1.07	1.42	0.99	0	0.00
120	0.05	0	0.61	0.96	1.37	0.96	0.04	0.05
180	0.01	0	0.68	1	1.21	0.85	0.12	0.14
über Nacht	0	0	0.68	1	0.11	0.08	0.84	1.00

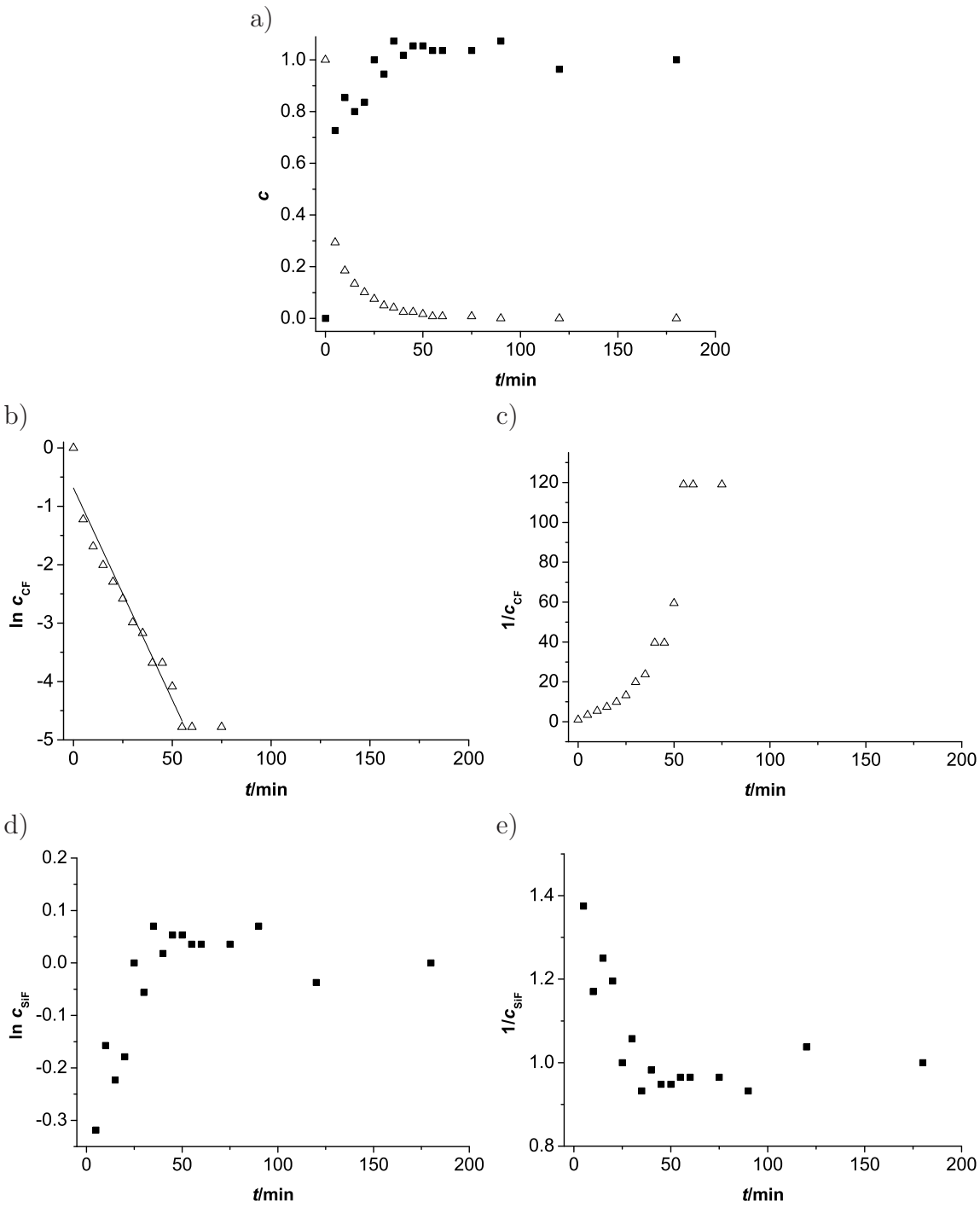


Abbildung 1.74: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **43**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

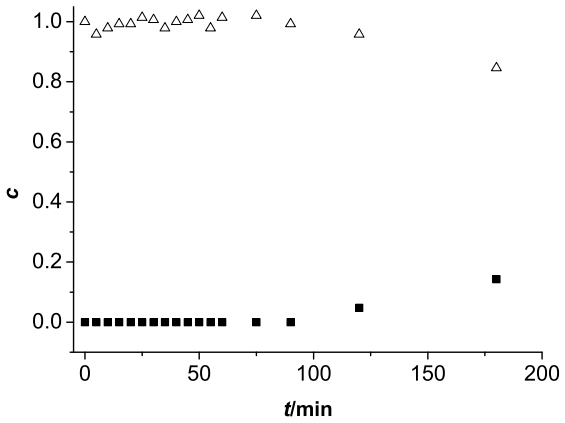


Abbildung 1.75: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **43**-[$CB_{11}H_6Br_6$]: ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Trityl-Kation 1

	1-TPFPB				**1**-[$CB_{11}H_6Br_6$]			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$
0	1.45	1	0	0	1.41	1.00	0	0.00
5	1.12	0.77	0.19	0.20	1.43	1.01	0	0.00
10	1	0.69	0.29	0.30	1.42	1.01	0	0.00
15	0.85	0.59	0.35	0.36	1.42	1.01	0	0.00
20	0.71	0.49	0.38	0.40	1.42	1.01	0	0.00
25	0.65	0.45	0.45	0.47	1.42	1.01	0	0.00
30	0.64	0.44	0.47	0.49	1.42	1.01	0	0.00
35	0.59	0.41	0.47	0.49	1.42	1.01	0	0.00
40	0.59	0.41	0.51	0.53	1.42	1.01	0	0.00
45	0.55	0.38	0.48	0.5	1.42	1.01	0	0.00
50	0.53	0.37	0.49	0.51	1.42	1.01	0	0.00
55	0.52	0.36	0.52	0.54	1.42	1.01	0	0.00
60	0.52	0.36	0.53	0.55	1.42	1.01	0	0.00
75	0.49	0.34	0.55	0.57	1.42	1.01	0	0.00
90	0.46	0.32	0.56	0.58	1.42	1.01	0	0.00
120	0.44	0.31	0.55	0.57	1.42	1.01	0	0.00
180	0.39	0.27	0.57	0.59	1.12*	0.79*	0.31*	0.34*
über Nacht	0	0	0.96	1	0	0.00	0.9	1.00

* Kühlung ausgefallen

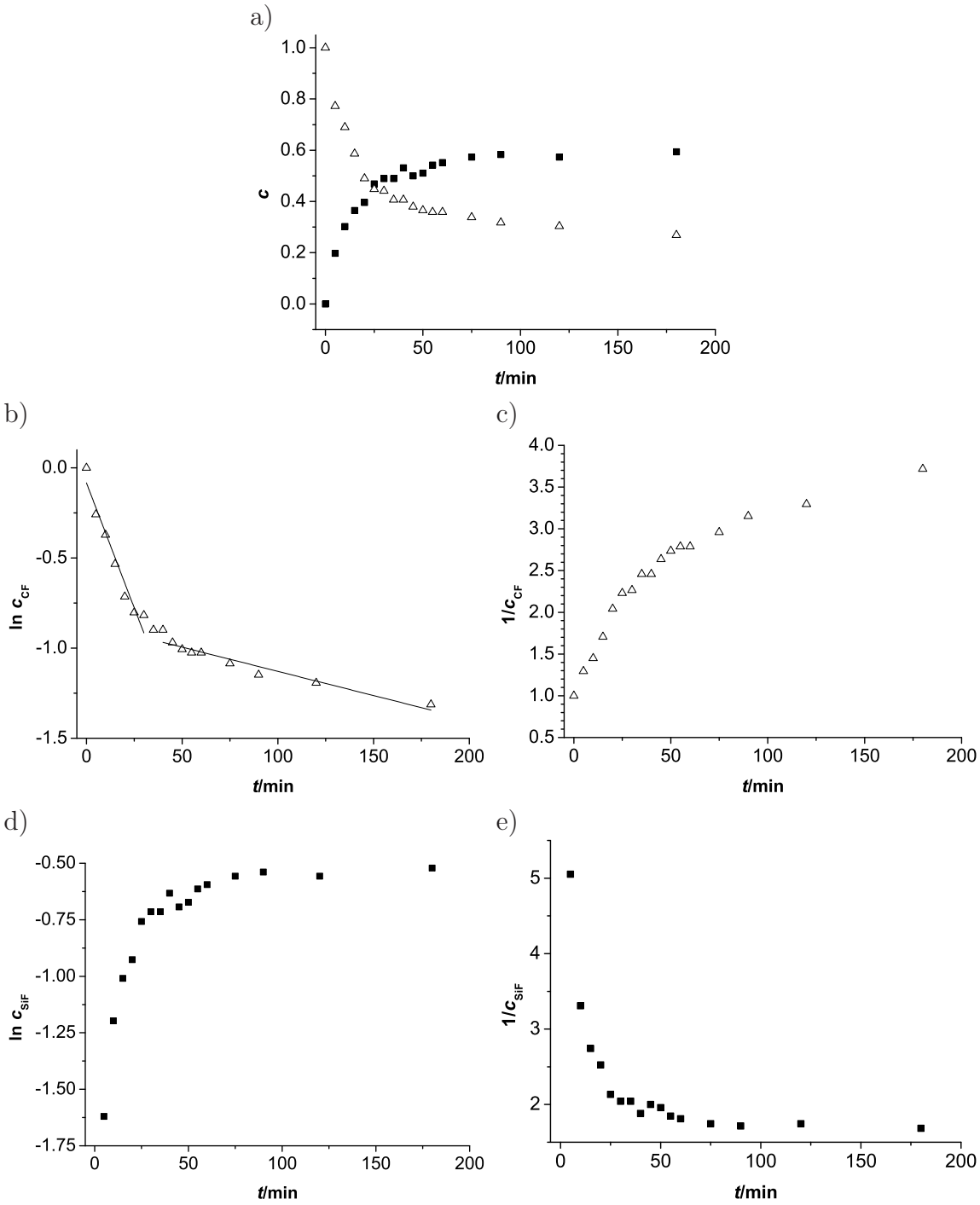


Abbildung 1.76: Grafische Auswertung der HDF-Reaktion mit **1**-TPFPB; ■ Et_3SiF, △ $C_{10}H_{21}F$.

Et_3Si-TPFPB 10

0.1 mmol Katalysator werden vorgelegt und mit 1 mL Triethylsilan versetzt. Nach 30 min Rühren bei RT wird auf −20°C mit einem Kryostaten gekühlt. Ein ebenfalls auf −20°C vorgekühltes Gemisch aus 4.5 mmol Fluordekan, 60μL Hexafluorbenzol und 2 mL Triethylsilan wird mit der Spritze zugegeben. Zu den angegebenen Zeitpunkten wird mit einer Spritze eine Probe gezogen, und durch Zugabe von wasserhaltigem Deuterochloroform wird die Reaktion abgebrochen.

	10-TPFPB				**10**-[$CB_{11}H_6Br_6$]			
	n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF		n-$C_{10}H_{21}F$		Et_3SiF	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_0	c	$c/c_{\max}$
0	1.45	1	0	0	1.46	1	0	0
5	0.39	0.27	0.68	0.69	0	–	0.87	1
10	0.3	0.21	0.73	0.74	0	–	0.88	1.01
15	0.25	0.17	0.82	0.84	0	–	0.86	0.99
20	0.19	0.13	0.78	0.80	0	–	0.85	0.98
25	0.16	0.11	0.84	0.86	0	–	0.85	0.98
30	0.14	0.07	0.73	0.74	0	–	0.86	0.99
35	0.11	0.08	0.82	0.84	0	–	0.86	0.99
40	0.11	0.08	0.84	0.86	0	–	0.86	0.99
45	0.1	0.069	0.86	0.88	0	–	0.85	0.98
50	0.09	0.062	0.83	0.85	0	–	0.85	0.98
55	0.09	0.062	0.82	0.84	0	–	0.87	1
60	0.08	0.055	0.8	0.82	0	–	0.86	0.99
75	0.06	0.041	0.98	1	0	–	0.87	1
90	0.05	0.034	0.91	0.93	0	–	0.87	1
120	0.03	0.02	0.88	0.90	0	–	0.86	0.99
180	0.01	0.01	0.92	0.94	0	–	0.87	1

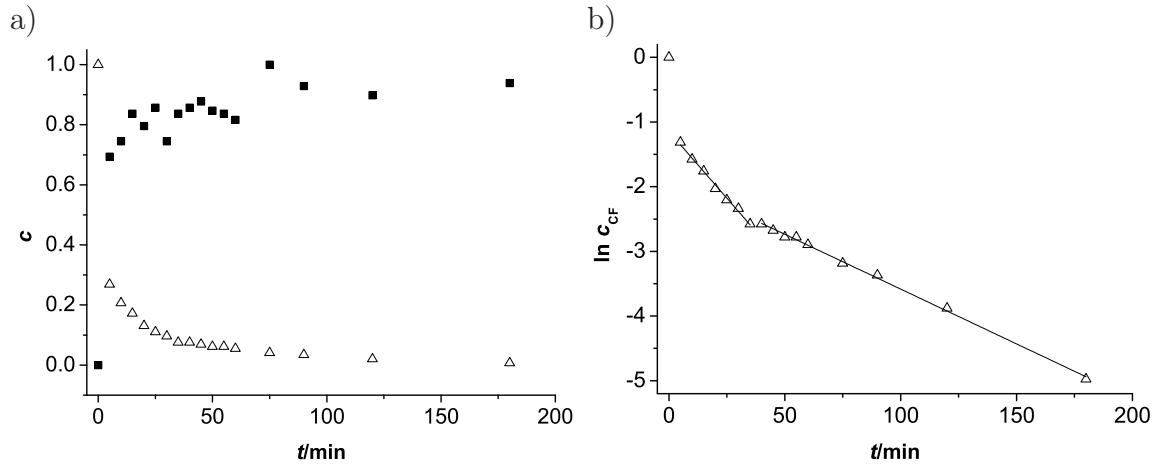


Abbildung 1.77: Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$ (Katalysator **10**-TPFPB).

Andere Bedingungen

Katalysator **4**-TPFPB, 45 eq. Fluordekan, 45 eq. Triethylsilan, 3 mL Pentan

	Fluordekan		Triethylsilylfluorid		unbekannte Verbindung bei δ=-131 ppm	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}	c	c/c_{max}
0	1.32	1	0	0	0	0
5	0.68	0.52	0.11	0.28	0.07	0.35
10	0.74	0.56	0.17	0.44	0.07	0.35
15	0.52	0.39	0.18	0.46	0.1	0.5
20	0.66	0.5	0.24	0.62	0.17	0.85
25	0.52	0.39	0.23	0.59	0.14	0.7
30	0.41	0.31	0.21	0.54	0.2	1
35	0.5	0.38	0.26	0.67	0.1	0.5
40	0.9	0.68	0.44	1.13	0.14	0.7
45	0.45	0.34	0.25	0.64	0.11	0.55
50	0.36	0.27	0.25	0.64	0.12	0.6
55	0.38	0.29	0.26	0.67	0.08	0.4
60	0.37	0.28	0.26	0.67	0.08	0.4
75	0.35	0.27	0.29	0.74	0.03	0.15
90	0.41	0.31	0.31	0.79	0.07	0.35
120	0.33	0.25	0.28	0.72	0.04	0.2
180	0.39	0.30	0.33	0.85	0.03	0.15
über Nacht	0.25	0.19	0.39	1	0	0

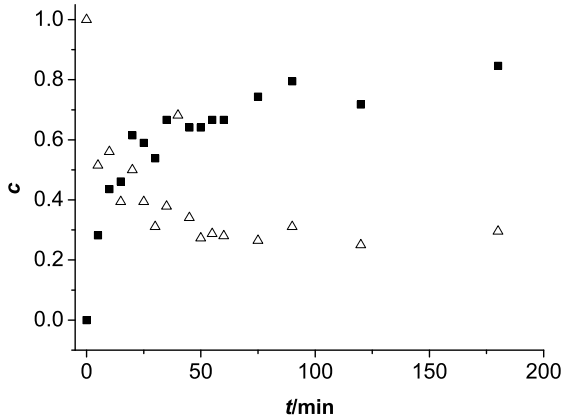


Abbildung 1.78: Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$.

Andere Bedingungen

- Katalysator **4**-TPFPB, 90 eq. Fluordekan, 45 eq. Triethylsilan, 2.3 mL Pentan

	Fluordekan		Triethylsilylfluorid	
Zeit/min	c	c/c_0	c	c/c_{max}
0	4.03	1	0	0
5	3.36	0.83	0.15	1.07
10	2.53	0.63	0.12	0.86
15	3.17	0.79	0.15	1.07
20	2.29	0.57	0.12	0.86
25	2.53	0.63	0.13	0.93
30	2.37	0.59	0.12	0.86
35	2.71	0.67	0.13	0.93
40	2.27	0.56	0.12	0.86
45	2.23	0.55	0.11	0.79
50	2.22	0.55	0.11	0.79
55	2.24	0.56	0.11	0.79
60	2.23	0.56	0.11	0.79
75	2.23	0.55	0.11	0.79
90	2.27	0.568	0.12	0.86
120	2.22	0.55	0.11	0.79
180	2.2	0.55	0.12	0.86
über Nacht	2.67	0.66	0.14	1

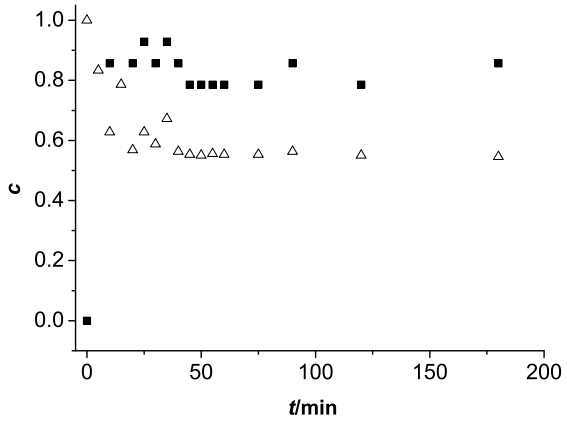


Abbildung 1.79: Normierte Konzentrationsverläufe von ■ Et_3SiF und △ $C_{10}H_{21}F$.

- Katalysator **5**-TPFPB, 90 eq. Fluordekan, 45 eq. Triethylsilan, 70 μL Hexafluorbenzol, 2 mL Pentan:
  keine Reaktion

- Katalysator **5**-TPFPB, 45 eq. Fluordekan, 90 eq. Triethylsilan, 70 μL Hexafluorbenzol, 2 mL Hexan:
  keine Reaktion

1.5.5 C-C-Knüpfungsreaktionen

Katalytische Hydrodefluorierungs-Reaktion von Alkylfluoriden in Anwesenheit von Benzol

0.1 mmol **4** -TPFPB werden in 2 mL Benzol gelöst und eine Mischung aus 2.5 mmol des Fluorsubstrats (1-Fluordekan, Fluorcyclohexan, 1-Fluoradamantan) und 3 mmol Et_3SiH hinzugegeben. Nach 30 min Rühren wird das Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS charakterisiert.

Reaktion mit 1-Fluordekan

RT	Gehalt	MS	
13.43	(14 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 5-Phenyldekan[68]:	218 (10), 161 (13), 147 (15), 105 (13), 91 (100)
13.57	(11 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 4-Phenyldekan[68]:	218 (10), 175 (13), 133 (23), 119 (5), 105 (8), 91 (100)
13.98	(24 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 3-Phenyldekan[68]:	218 (11), 189 (14), 119 (36), 105 (10), 91 (100)
14.50	(31 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 2-Phenyldekan[68]:	218 (14), 105 (100), 91 (15)
15.25	(11 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 1-Phenyldekan[68]:	218 (25), 105 (10), 92 (100), 91 (90)
20.39 – 23.5	(9 %, all isomers)	C_6H_4-$(C_{10}H_{21})_2$ C_6H_3-$(C_{10}H_{21})_3$:	358 [M^+] 498 [M^+]

Reaktion mit Fluorcyclohexan

RT	Gehalt	MS	
10.93	(67 %)	C_6H_5-C_6H_{11}:	160 (52), 117 (100), 104 (85), 91 (50)
17.68	(1 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$:	242 (100), 199 (16), 171 (50), 159 (31), 143 (38), 130 (86), 129 (88), 117 (60), 105 (35), 91 (40)

18.70	(8 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$:	242 (90), 186 (27), 173 (20), 159 (89), 129 (30), 117 (100), 91 (52)
19.25	(15 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$:	242 (92), 186 (25), 173 (12), 159 (83), 129 (25), 117 (100), 91 (50)
23.41	(1 %)	C_6H_3-$(C_6H_{11})_3$:	324 (100), 253 (15), 241 (22), 212 (26), 187 (8), 173 (20), 159 (15), 129 (20), 117 (25), 83 (20)
24.06	(8 %)	C_6H_3-$(C_6H_{11})_3$:	324 (100), 255 (15), 241 (50), 173 (35), 159 (40), 129 (20), 117 (40), 83 (48)
27.37		C_6H_2-$(C_6H_{11})_4$:	406 (100), 364 (3), 335 (3), 323 (5), 294 (8), 269 (3), 187 (7), 171 (10), 159 (7), 143 (5), 83 (15)

^{19}F-NMR (282.368 MHz, $CDCl_3$). δ -175.2 (Et_3SiF), -142.9 (Et_2SiF_2), Ratio: 1:1.

Reaktion mit Fluorcyclohexan und 1 eq Benzol

RT	Gehalt	MS	
10.93	(29 %)	C_6H_5-C_6H_{11}:	160 (52), 117 (100), 104 (85), 91 (50)
17.68	(2 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$:	242 (100), 199 (16), 171 (50), 159 (31), 143 (38), 130 (86), 129 (88), 117 (60), 105 (35), 91 (40)
18.70	(8 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$:	242 (90), 186 (27), 173 (20), 159 (89), 129 (30), 117 (100), 91 (52)
19.25	(21 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$:	242 (92), 186 (25), 173 (12), 159 (83), 129 (25), 117 (100), 91 (50)
23.41	(5 %)	C_6H_3-$(C_6H_{11})_3$:	324 (100), 253 (15), 241 (22), 212 (26), 187 (8), 173 (20), 159 (15), 129 (20), 117 (25), 83 (20)
24.06	(35 %)	C_6H_3-$(C_6H_{11})_3$:	324 (100), 255 (15), 241 (50), 173 (35), 159 (40), 129 (20), 117 (40), 83 (48), 55 (68)
27.37		C_6H_2-$(C_6H_{11})_4$:	406 (100), 364 (3), 335 (3), 323 (5), 294 (8), 269 (3), 187 (7), 171 (10), 159 (7), 143 (5), 83 (15)

^{19}F-NMR (282.368 MHz, $CDCl_3$). δ -175.2 (Et_3SiF), -142.9 (Et_2SiF_2), Ratio 1:0.5.

Reaktion mit 1-Fluoradamantan

RT	Gehalt	MS	
7.84	(90 %)	$C_{10}H_{16}$ (Adamantan[68])	136 (100), 121 (20), 107 (12), 93 (62), 79 (60), 67 (50)
18.0	(10 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{15}$ (1-Phenyladamantan)	212 (70), 155 (100), 128 (8), 115 (9), 94 (14), 91 (18)

^{13}C-NMR (125.772 MHz, C_6D_6). δ 28.7 (CH, Adamantan), 38.0 (CH_2, Adamantan), 29.3 (CH, 1-Phenyladamantan), 37.0 (CH_2, 1-Phenyladamantan), 43.4 (CH_2, 1-Phenyladamantan), 125.2 (CH, 1-Phenyladamantan), 126.5 (CH, 1-Phenyladamantan).
Die Signale der quartären Kohlenstoffatome konnten nicht bestimmt werden.
^{19}F-NMR (282.368 MHz, $CDCl_3$). δ -175.2 (Et_3SiF), -142.9 (Et_2SiF_2), Ratio 1:1.

Katalytische C-C-Kreuzkupplung zwischen Arylsilanen und Alkylfluoriden

Allgemeine Durchführung

Ein Gemisch aus 2 mmol Fluorsubstrat und 2 mmol Phenyltrimethylsilan werden zu 0.1 mmol **4**-TPFPB bei −10°C gegeben. Nach 2 min wird das Kältebad entfernt, die Reaktion für 30 min gerührt und das Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS charakterisiert.

Reaktion mit 1-Fluordekan

RT	Gehalt	MS	
13.60	(12 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 5-Phenyldekan[68]	218 (4), 161 (8), 147 (15), 105 (10), 91 (100)
13.73	(11 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 4-Phenyldekan[68]	218 (5), 175 (8), 133 (12), 119 (5), 105 (8), 91 (100)
14.00	(13 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 3-Phenyldekan[68]	218 (5), 189 (5), 119 (25), 105 (10), 91 (100)
14.47	(15 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 2-Phenyldekan[68]	218 (5), 105 (100), 91 (25)

15.30	(5 %)	C_6H_5-$C_{10}H_{21}$ 1-Phenyldekan[68]	218 (10), 133 (5), 105 (8), 91 (100)
20.39-23.4	(40 %)	C_6H_4-$(C_{10}H_{21})_2$	358 [M^+]
13.90	(4 %)	Me_2SiPh_2	212 (15), 197 (100), 181 (5), 165 (10), 135 (10), 105 (15), 91 (10)

Reaktion mit Fluorcyclohexan

RT	Gehalt	MS	
10.93	(32 %)	C_6H_5-C_6H_{11}	160 (70), 117 (100), 104 (80), 91 (60)
17.64	(4 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$	242 (80), 199 (20), 171 (42), 159 (31), 143 (50), 129 (100), 117 (65), 105 (40), 91 (45)
18.62	(9 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$	242 (90), 186 (27), 173 (20), 159 (89), 129 (30), 117 (100), 91 (52)
19.16	(23 %)	C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$	242 (85), 186 (25), 173 (12), 159 (72), 129 (35), 117 (100), 91 (50)
23.51	(19 %)	C_6H_3-$(C_6H_{11})_3$	324 (100), 253 (15), 241 (17), 212 (22), 187 (10), 159 (15), 129 (22), 117 (20), 83 (18)
23.96	(9 %)	C_6H_3-$(C_6H_{11})_3$	324 (100), 255 (15), 241 (22), 173 (35), 159 (45), 129 (20), 117 (33), 83 (40)
27.42	(3 %)	C_6H_2-$(C_6H_{11})_4$	406 (100), 363 (5), 335 (6), 323 (7), 294 (11), 269 (5), 199 (5), 171 (7), 155 (7), 141 (6), 83 (15)
13.74	(1 %)	Me_2SiPh_2	212 (15), 197 (100), 181 (5), 165 (10), 135 (10), 105 (15), 91 (10)

^{19}F-NMR (282.368 MHz, $CDCl_3$) δ -159.3 (Me_3SiF), -132.9 (Me_2SiF_2), Ratio 1:1.4.

2,3,4,5-Tetracyclohexylbenzol wurde isoliert und vollständig mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Daten stimmen mit der Literatur überein.[69,70]

Reaktion mit 1-Fluoradamantan

Eine Lösung aus 3 mmol 1-Fluoradamantan in 4 mL Phenyltrimethylsilan wird bei −10°C zu 0.1 mmol **4**-TPFPB gegeben. Nach 2 min wird das Kältebad entfernt und die Reaktion für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird durch GC/MS charakterisiert.

RT	Gehalt	MS	
7.56	(3 %)	Adamantan[68]	136 (100), 121 (10), 107 (12), 93 (85), 79 (60), 67 (35)
14.00	(56 %)	Ph_2SiMe_2	212 (67), 165 (100), 181 (18), 165 (24), 155 (7), 135 (23), 119 (16), 105 (35), 93 (14)
16.83	(21 %)	1-Phenyladamantan[68]	212 (4), 155 (100), 128 (8), 115 (9), 94 (14)
19.17	(5 %)	$H_3SiC_6H_4$-($C_{10}H_{15}$)	284 (8), 269 (100), 93 (6), 73 (17)
28.76	(4 %)	$C_6H_4(C_{10}H_{15})_2$	346 (60), 252 (14), 135 (100), 91 (30), 79 (17)
31.45	(11 %)	$C_6H_4(C_{10}H_{15})_2$	346 (59), 252 (18), 135 (100), 91 (16), 79 (21)

Reaktion von 1-Trimethylsilyl-4-methylbenzol mit Fluorcyclohexan

RT	Gehalt	MS	
12.29	(19%)	*o*-H_3C-C_6H_4-C_6H_{11}	175 (12), 174 (90), 159 (12), 131 (100), 118 (60), 105 (40), 91 (22)
12.41	(17%)	*p*-H_3C-C_6H_4-C_6H_{11}	175 (10), 174 (65), 159 (12), 131 (100), 118 (40), 105 (25), 91 (20)
18.50	(4%)	H_3C-C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$	257 (20), 256 (100), 185 (30), 143 (35), 131 (25), 119 (20)
19.37	(16%)	H_3C-C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$	257 (20), 256 (100), 200 (10), 187 (15), 173 (30), 131 (50), 105 (20)
19.89	(16%)	H_3C-C_6H_4-$(C_6H_{11})_2$	257 (20), 256 (100), 200 (10), 187 (15), 173 (25), 131 (60), 105 (20)
23.70	(17%)	H_3C-C_6H_4-$(C_6H_{11})_3$	340 (5), 339 (30), 338 (100)
23.90	(1%)	H_3C-C_6H_4-$(C_6H_{11})_3$	340 (5), 339 (30), 338 (100)
24.54	(10%)	H_3C-C_6H_4-$(C_6H_{11})_3$	340 (5), 339 (30), 338 (100)

^{19}F-NMR (282.368 MHz, $CDCl_3$) δ -159.3 (Me_3SiF), -132.9 (Me_2SiF_2) Ratio 1:1.54

^{13}C-NMR (125.706 MHz, $CDCl_3$)

o-Me-C_6H_4-C_6H_{11}: 19.3, 26.2, 27.0 (2C), 33.7 (2C), 40.2, 125.4, 125.5, 126.1, 130.2, 135.0, 145.9

m-Me-C_6H_4-C_6H_{11}: 21.5, 26.4, 27.2, 34.5, 44.6, 123.8, 126.5, 127.7, 128.1, 137.7, 148.1

p-Me-C_6H_4-C_6H_{11}: 20.9, 26.2, 27.0 (2C), 34.6 (2C), 44.2, 126.7 (2C), 129.0 (2C), 135.1, 145.1

Reaktion von Fluorphenylsilanen mit Fluorcyclohexan

Ein Gemisch aus 2 mmol Fluorcyclohexan und 2 mmol fluoriertem Phenyltrimethylsilan wird bei −10°C zu 0.1 mmol **4**-TPFPB gegeben. Nach 2 min wird das Kältebad entfernt und die Reaktion wird 30 min gerührt. Das Rohprodukt wird mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS charakterisiert.

Reaktion mit (2-Fluorphenyl)trimethylsilan

RT	Gehalt	MS	
6.05	(28 %)	*o*-Me_3Si-C_6H_4F:	168 (12), 153 (90), 125 (80), 91 (100)
10.79	(11 %)	C_6H_4F-(C_6H_{11}):	178 (35), 135 (35), 122 (100), 109 (35)
11.03	(24 %)	C_6H_4F-(C_6H_{11}):	178 (55), 135 (85), 122 (100), 109 (48)
18.51	(17 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_2$:	260 (100), 204 (52), 191 (22), 177 (37), 147 (30), 135 (55), 109 (25), 83 (40)
18.65	(2 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_2$:	260(100), 204 (90), 191 (25), 177 (32), 161 (15), 148 (40), 135 (60), 123 (25), 109 (25), 83 (40)
19.04	(3 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_2$:	260 (100), 246 (8), 217 (15), 204 (60), 191 (20), 177 (30), 161 (18), 147 (32), 135 (55), 109 (38), 83 (38)
23.3	(4 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_3$:	342 (100), 299 (14), 271 (20), 230 (30), 205 (12), 191 (20), 173 (10), 159 (12), 147 (20), 135 (12), 123 (10), 109 (5), 83 (32)
23.48	(1 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_3$:	342 (100), 299 (8), 286 (12), 271 (30), 230 (25), 205 (15), 191 (22), 173 (10), 159 (10), 147 (25), 135 (15), 123 (15), 109 (5), 83 (38)
23.91	(10 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_3$:	342 (100), 286 (15), 273 (30), 259 (25), 217 (15), 191 (35), 177 (10), 161 (8), 147 (14), 135 (20), 83 (55)
28.07	(1 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_4$:	424 (100), 353 (8), 273 (9), 83 (20)

Reaktion mit (3-Fluorphenyl)trimethylsilan

RT	Gehalt	MS	
6.15	(52 %)	*m*-Me_3Si-C_6H_4F:	168 (100), 152 (100), 137 (8), 123 (10), 91 (45)
10.87	(13 %)	C_6H_4F-(C_6H_{11}):	178 (60), 135 (40), 122 (100), 109 (40)
11.06	(9 %)	C_6H_4F-(C_6H_{11}):	178 (75), 135 (100), 122 (100), 109 (50)
18.56	(8 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_2$:	260 (100), 204 (45), 191 (22), 177 (30), 147 (25), 135 (48), 109 (20), 83 (42)
18.74	(3 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_2$:	260 (100), 204 (80), 191 (30), 177 (32), 161 (10), 148 (30), 135 (50), 123 (20), 109 (18), 83 (38)
19.10	(5 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_2$:	260 (100), 246 (5), 204 (50), 191 (20), 177 (30), 161 (18), 147 (30), 135 (50), 109 (35), 83 (40)
23.37	(1 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_3$:	342 (100), 299 (12), 286 (8), 271 (20), 259 (8), 230 (20), 205 (10), 191 (22), 147 (18), 135 (14), 83 (35)
23.54	(1 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_3$:	342 (5), 292 (100), 223 (10), 209 (12), 179 (18), 167 (38), 153 (18), 141 (22), 83 (10)
23.69	(1 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_3$:	342 (15), 292 (100), 273 (28), 257 (8), 192 (14), 179 (18), 167 (35), 141 (30), 83 (20)
23.97	(7 %)	C_6H_4F-$(C_6H_{11})_3$:	342 (100), 286 (15), 273 (20), 259 (18), 217 (10), 191 (35), 135 (15), 83 (50)

1.5.6 Kristallographische Daten

Tabelle 1.11: Kristallographische Daten von **34**.

Bezeichnung	NLA116
Summenformel	$C_{24}H_{24}Si_2$
Molmasse	368.61 g mol^{-1}
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a= 9.2511(3) Å α = 90.°
	b= 18.1930(6) Å β = 104.112(2)°
	c= 12.5716(12) Å γ = 90.°
Z	4
Zellvolumen	2052.01(12) Å^3
Berechnete Dichte	1.193 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.178 mm^{-1}
F(000)	784
Kristallgröße	$0.59 \times 0.38 \times 0.37$ mm^2
Gemessener Θ-Bereich	2.53 – 30.15°
Anzahl gemessener Reflexe	53001
Unabhängige Reflexe	6036 [R(int) = 0.0261]
Transmission, max – min	0.9372 – 0.9017
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	6036/0/245
Goodness-of-fit an F^2	1.072
Endgültige R-Werte(I>2σ(I))	R1=0.0391, wR2=0.1036
	R1=0.0493, wR2=0.1109
Restelektronendichte(max, min)	0.444, -0.368 e Å^{-3}

Tabelle 1.12: Kristallographische Daten von **65**.

Bezeichnung	$Al(SiC_{12}H_{13})_3$	
Summenformel	$C_{36}H_{39}AlSi_3$	
Molmasse	582.92 g mol^{-1}	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\overline{1}$	
Gitterkonstanten	a= 9.82963(3) Å	α = 94.577(2)°
	b= 9.9426(3) Å	β = 103.560(2)°
	c= 18.1468(6) Å	γ = 103.185(2)°
Zellvolumen	1661.91(9) $Å^3$	
Berechnete Dichte	1.165 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.192 mm^{-1}	
F(000)	620	
Kristallgröße	$0.43 \times 0.24 \times 0.23$ mm^2	
Gemessener Θ-Bereich	2.56 – 30.29°	
Anzahl gemessener Reflexe	44443	
Unabhängige Reflexe	9823 [R(int) = 0.0443]	
Transmission, max – min	0.9571 – 0.9222	
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	9823/0/379	
Goodness-of-fit an F^2	1.027	
Endgültige R-Werte($I>2\sigma(I)$)	R1=0.0439, wR2=0.1120	
	R1=0.0679, wR2=0.1296	
Restelektronendichte(max, min)	0.589, -0.424 e $Å^{-3}$	

1.6 Theoretischer Teil

Die quantenmechanischen Ergebnisse wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie mit dem Programm Gaussian03[71] gewonnen. Als Dichtefunktional wurde das Hybridfunktional nach Becke mit dem Korrelationsfunktional nach Lee, Young und Parr (B3LYP) verwendet. Für die Geometrieoptimierung wurden die Basissätze 6-311G(d,p) und 6-311+G(d,p) herangezogen. Anschließende Frequenzanalysen dienten zur Klassifizierung des Moleküls als stationäres Minimum oder Übergangszustand. Die NMR-chemischen Verschiebungen wurden mit der in Gaussian ebenfalls implementierten Methode GIAO und dem Basissatz 6-311+G(2d,p) berechnet und auf TMS (^{29}Si) bzw. CCl_3F (^{19}F) referenziert. Zur Berechnung der skalierten IR-Spektren wurden die aus der Frequenzanalyse erhaltenen Daten in ein Tabellenkalkulationsprogramm exportiert und dort mit dem angegebenen Skalierungsfaktor multipliziert. Die erhaltenen Daten wurden anschließend graphisch dargestellt. Die Geometrien der berechneten Verbindungen sind im elektronischen Anhang aufgelistet.

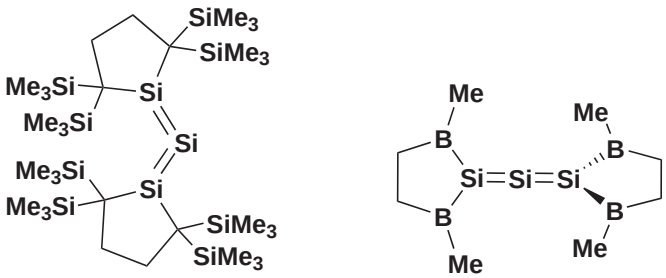
Tabelle 1.13: Symmetrie, absolute Energie E in Hartree und Anzahl imaginärer Schwingungen (NImag) der berechneten Verbindungen (B3LYP/6-311G(d,p).

	Symmetrie	Energie	NImag
	Disilylkationen		
4	C_1	-1123.9386986	0
8	C_1	-1054.9432638	0
39	C_1	-1507.492688	0
cis-**40**	C_1	-1507.4916176	0
trans-**40**	C_1	-1507.487851	0
42	C_1	-1507.4593161	0
43	C_1	-1606.8451953	0
	katalytische Hydrodefluorierungsreaktion		
A	C_1	-1263.7359667	0
$\mathbf{TS_{AB}}$	C_1	-1263.7081017	1
B	C_1	-1263.7115441	0
D	C_1	-1223.2881856	0
E	C_1	-1633.2020983	0
$\mathbf{TS_{EF}}$	C_1	-1633.1836046	1
F	C_1	-1633.211081	0
$\mathbf{TS_{FA}}$	C_1	-1633.1866743	1
Me_3SiF	C_1	-509.2744832	0
Me_3SiH	C_1	-409.9318371	0
H_3CF	C_1	-139.7828379	0
CH_4	C_1	-40.5337439	0
	CC-Knüpfungsreaktion		
49	C_1	-680.373131	0
***o*-51**	C_1	-506.3749927	0
***p*-51**	C_1	-506.3676945	0
***m*-51**	C_1	-506.3750291	0
cy-$C_6H_{11}F$	C_1	-335.2113422	0
58	C_1	-915.4561481	0
59	C_1	-915.4325533	0
***o*-TS1**	C_1	-915.4159007	1
61	C_1	-915.4385194	0
***o*-TS2**	C_1	-915.4174047	1
***o*-50**	C_1	-915.4610054	0
60	C_1	-915.42239204	0
***m*-TS1**	C_1	-915.4087846	1
62	C_1	-915.4630431	0

2 Trisilaallene

2.1 Einleitung

Das erste stabile Trisilaallen **69** konnte die Arbeitsgruppe von Kira[72] 2003 synthetisieren. Im Gegensatz zu den linearen Kohlenstoffanaloga weist das alkylsubstituierte Trisilaallen **69** eine Abwinklung des Si=Si=Si-Skeletts von 136° auf. Das schon vier Jahre zuvor synthetisierte Tri-*tert*-butylsilylsubstituierte Tristannaallen besitzt einen Sn-Sn-Sn-Winkel von 156°.[73] In theoretischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Abwinklung nicht durch den sterischen Einfluss der terminalen Substituenten beeinflusst wird, sondern von der elektronischen Struktur.[74] Die berechnete Molekülstruktur des borsubstituierten Trisilaallens **70** besitzt die klassische D_{2d}-Symmetrie eines Allens.



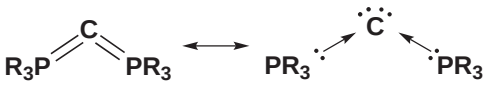


Abbildung 2.1: Diskutierte Bindungssituation in Carbodiphosphoranen.

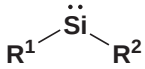
Frenking und Mitarbeiter untersuchten in den letzten Jahren die Bindung in Carbodiphosphoranen (Abb. 2.1).[75] Die zentrale Aussage dieser Arbeiten ist, dass das zweiwertige Kohlenstoffatom in der Oxidationsstufe 0 vorliegt und zwei freie Elektronenpaare besitzt. Die C-P-Bindung kommt durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms und einem freien Orbital des Kohlenstoffatoms zustande. Im folgenden wurde dieses Konzept von den R_3P-Substituenten auf die isolobal verwandten Carbene und deren schweren Analoga erweitert.[76–78] In den Untersuchungen wurde auch das Zentralatom durch die weiteren Elemente der Gruppe 14 ersetzt.[79,80] So

Abbildung 2.2: Trisilaallen (links) oder donorstabilisiertes Silicium(0)-Atom (rechts).

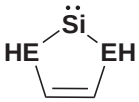
kann man Trisilaallene als zweiwertige Silicium(0)-Verbindungen mit zwei Silylenliganden auffassen (Abb. 2.2).

Ziel dieser Arbeit ist es, den elektronischen Einfluss der Silylenbausteine auf die Geometrie der resultierenden Trisilaallene zu untersuchen. Hierzu wird im ersten Schritt der Energieunterschied zwischen dem Triplett- und dem Singulettzustand der Silylene bestimmt. Im nächsten Schritt wird der Energiegewinn des Trisilaallens durch die Abwinklung bestimmt. Besteht ein Einfluss der elektronischen Struktur des Silylenfragments auf die Abwinklung des entsprechenden Trisilaallens, sollte ein Zusammenhang gefunden werden.

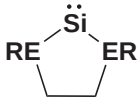
2.2 Ergebnisse und Diskussion



71 R^1,R^2=H
72 R^1,R^2=F
73 R^1,R^2=Li
74 R^1,R^2=H_2B
75 R^1,R^2=OH
76 R^1,R^2=H_2N
77 R^1,R^2=H_3C
78 R^1,R^2=H_3Si
79 R^1,R^2=H_3Ge
80 R^1=H, R^2=F
81 R^1,R^2=Me_2N
82 R^1,R^2=Me_3Si



83 E=N
NHS
84 E=B
BHS_{unges}



85 E=B, R=Me
BHS_{ges}

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Silylene **71** - **85** wurden neben der Stammverbindung **71** sowohl auf unterschiedliche Elektronegativitäten der Substituenten geachtet als auch der sterische Anspruch erhöht. Zu Beginn muss die geeignete Modellchemie bestimmt werden. Hierzu werden die mit unterschiedlichen Methoden berechneten Singulett/Triplettenergiedifferenzen miteinander verglichen (B3LYP/6-311+G(d,p), MP2/6-311+G(d,p) und CCSD/cc-pvtz). Dabei stellt sich DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) als geeignete Methode heraus, da hier die Energien mit denen der Coupled Cluster-Methode gut übereinstimmen und Coupled Cluster für größere Systeme zu rechenaufwendig und teuer werden (Tab. 2.1). In Tabelle 2.2 sind die adiabatischen Energiedifferenzen ($\Delta E_{ST} = E_S - E_T$) zwischen dem Singulett- und Triplettzustand aufgelistet. Das lithiumsubstituierte Silylen **73** liegt als einziges dieser Reihe im Triplettgrundzustand vor (ΔE_{ST}=49.2 kJ mol^{-1}, B3LYP/6-311+G(d,p)). Allerdings zeigen die ΔE_{ST}-Werte für das

trimethylsilylsubstituierte Silylen **82** (ΔE_{ST} = −12.1 kJ mol^{-1}) und das gesättigte borheterocyclische Silylen **85** (ΔE_{ST} = −14.6 kJ mol^{-1}), dass nur wenig Energie für die Anregung in den Triplettzustand bei diesen Verbindungen nötig ist.

Tabelle 2.1: Vergleich der Singulett/Triplettdifferenzen ΔE_{ST}(in kJ mol^{-1}) verschiedener Methoden

	B3LYP/6-311+G(d,p)	MP2/6-311+G(d,p)	CCSD/cc-pVTZ
71	-84.4	-58.8	-82.3
72	-309.6	-287.3	-303.6
73	49.2	57.8	47.4

Tabelle 2.2: Übersicht der berechneten Energiedifferenzen der Silylene **71** - **85** und der dazugehörigen Trisilaallene (α in °, ΔE_{ST} und $\Delta E_{\text{linear-frei}}$ in kJ mol^{-1}, B3LYP/6-311+G(d,p)).

	Silylene				Trisilaallene				
	R	Singulett	Triplett	ΔE_{ST}		α(Si=Si=Si)	frei	linear	$\Delta E_{\text{linear-frei}}$
71	H	C_{2v}	C_{2v}	-84.4	Si(**71**)$_2$	70.2	C_s	D_{2d}	86.6
72	F	C_{2v}	C_{2v}	-309.6	Si(**72**)$_2$	82.6	C_2	D_{2d}	198.9
73	Li	C_{2v}	$D_{\infty h}$	49.2	Si(**73**)$_2$	138.5	C_1	D_{2d}	4.2
74	H_2B	C_{2v}	C_2	-69.7	Si(**74**)$_2$	58.7	C_2	D_{2d}	25.9
75	OH	C_s	C_2	-277.3	Si(**75**)$_2$	83.2	C_2	C_2	184.2
76	H_2N	C_{2v}	C_s	-237.2	Si(**76**)$_2$	87.2	C_2	D_2	167.1
77	H_3C	C_2	C_{2v}	-108.3	Si(**77**)$_2$	92.5	C_2	D_{2d}	72.2
78	H_3Si	C_2	C_{2v}	-35.3	Si(**78**)$_2$	127.7	C_2	D_{2d}	18.2
79	H_3Ge	C_2	C_{2v}	-46.1	Si(**79**)$_2$	117.3	C_2	D_{2d}	24.2
80	F,H	C_s	C_s	-160.7	Si(**80**)$_2$	87.5	C_1	C_2	126.2
81	Me_2N	C_1	C_1	-217.6	Si(**81**)$_2$	89.3	C_1	C_2	147.9
82	Me_3Si	C_2	C_{2v}	-12.1	Si(**82**)$_2$	141.6	C_1	C_1	7.8
83	NHS	C_{2v}	C_s	-252.0	Si(**83**)$_2$	82.6	C_1	C_2	186.1
84	BHS_{unges}	C_s	C_{2v}	-129.7	Si(**84**)$_2$	112.8	C_1	C_1	24.0
85	BHS_{ges}	C_1	C_1	-14.6	Si(**85**)$_2$	167.7	C_2	C_2	0.4

Im nächsten Schritt wurde der Energiegewinn ($\Delta E_{\text{linear-frei}}$) der Trisilaallene durch die Abwinklung bestimmt. Dazu wurde die Geometrie erst frei optimiert (E_{frei}). Anschließend wurde das Si=Si=Si-Gerüst in der Linearität gehalten und nur die Substituenten frei optimiert (E_{linear}). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Während in der Literatur das lineare Si(**85**)$_2$ als Minimum auf der Potentialhyperfläche beschrieben wird (B3LYP/6-31G(d,p)),[74] besitzt das frei optimierte Molekül bei dem hier verwendeten Basissatz einen Si=Si=Si-Winkel von 167.7°. Allerdings ist die zur Aufweitung des Winkels erforderliche Energie mit 0.4 kJ mol^{-1} extrem gering. Vollständige Fluorsubstitution (**72**) sorgt für die größte Singulett/Triplettaufspaltung bei den Silylenen als auch für

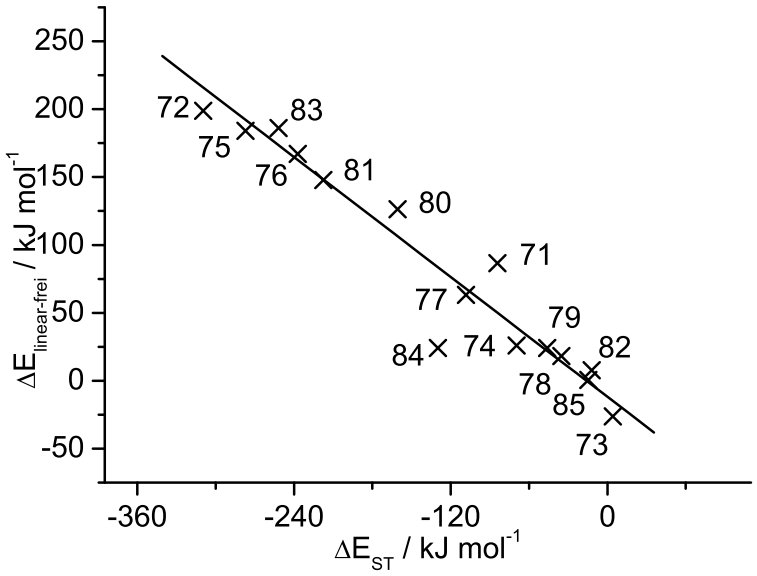


Abbildung 2.3: Auftragung des Singulett/Triplettunterschieds (ΔE_{ST}) gegen den Energiegewinn durch die Abwinklung ($\Delta E_{\text{linear-frei}}$) der Trisilaallene.

die größte Energiedifferenz zwischen dem linearen und dem abgewinkeltem Trisilaallen (Si(**72**)$_2$). In Abbildung 2.3 ist ΔE_{ST} gegen $\Delta E_{\text{linear-frei}}$ aus Tabelle 2.2 für die verschiedenen Substitutionsmuster aufgetragen. Die Bevorzugung des Singulettgrundzustands der Silylenfragmente nimmt von links nach rechts ab. Die Auftragung macht eine Korrelation zwischen den ermittelten Energiedifferenzen und den ΔE_{ST} deutlich. Trisilaallene, deren Silylenfragmente kleine ΔE_{ST}-Werte besitzen, weisen nur einen geringen Energiegewinn durch die Abwinklung auf, während bei Trisilaallenen, deren Silylenfragmente sich durch eine energetisch stabilisierten Singulettzustand auszeichnen, $\Delta E_{\text{linear-frei}}$ sehr groß ist. Diese Korrelation macht deutlich, dass die elektronische Struktur der Trisilaallene stark von dem elektronischem Grundzustand des entsprechenden Silylenfragments abhängig ist.

Detailreichere Untersuchungen der Trisilaallene wurden an zwei Beispielen durchgeführt: Das Tetraaminotrisilaallen Si(**76**)$_2$ zeichnet sich durch sein Silylenfragment mit einem besonders stabilen Singulett-Grundzustand aus (ΔE_{ST}=-237.2 kJ mol^{-1}). Als Gegenbeispiel wurde das Tetrasilyltrisilaallen Si(**78**)$_2$ ausgewählt, da hier ΔE_{ST} des dazugehörigen Silylens mit -35.3 kJ mol^{-1} im Vergleich zu **76** deutlich kleiner ist.

Durch die *Atoms in Molecules (AIM)*-Theorie kann die Elektronendichteverteilung analysiert werden.[81] In Abbildung 2.4 sind die Elektronendichten $\rho(r)$ und die bindungskritischen Punkte des aminosubstituierten Trisilaallens Si(**76**)$_2$, des methylsubstituierten Trisilaallens Si(**77**)$_2$ und des silylsubstituierten Trisilaallens Si(**78**)$_2$ dargestellt. Während die Elektronendichte in den bindungskritischen Punkten in Si(**76**)$_2$ annähernd identisch ist (Tab. 2.3), unterscheidet sie sich in dem methylsubstituierten Trisilaallen Si(**77**)$_2$ si-

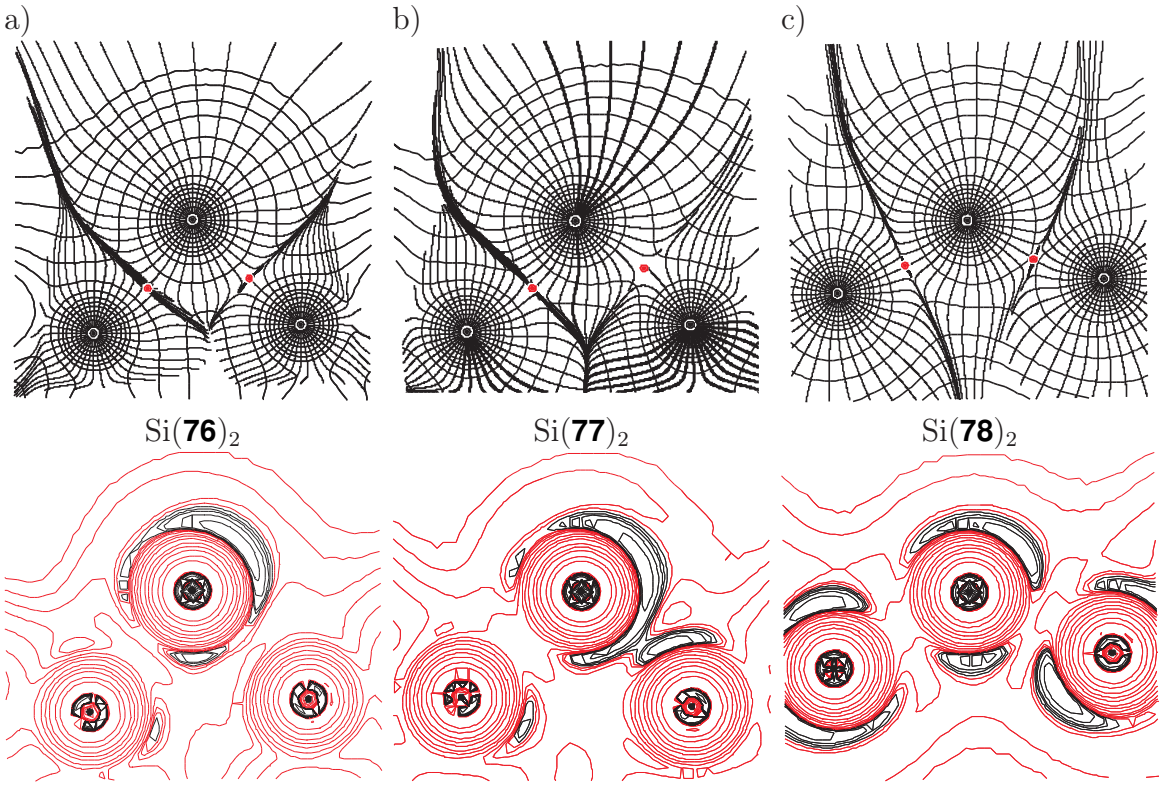


Abbildung 2.4: Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ (oben) und Laplace'sche Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ (unten) der Trisilaallene a) aminosubstituiertes Trisilaallen Si(**76**)$_2$, b) methylsubstituiertes Trisilaallen Si(**77**)$_2$ und c) silylsubstituiertes Trisilaallen Si(**78**)$_2$; Dargestellt ist die Si_3-Ebene mit den bindungskritischen Punkten (rot); $\nabla^2\rho < 0$ Ladungsverarmung, $\nabla^2\rho > 0$ Ladungsakkumulation.

gnifikant. In dem silylsubstituierten Trisilaallen Si(**78**)$_2$ hingegen nimmt die Differenz der Elektronendichte in den bindungskritischen Punkten wieder ab. An Hand des Laplacians von ρ können Aussagen über die Änderung der Elektronendichte im Molekül getroffen werden. Dabei wird zwischen $\nabla^2\rho(r) < 0$ (Ladungsverarmung) und $\nabla^2\rho(r) > 0$ (Ladungsakkumulation) unterschieden. $\nabla^2\rho(r)$ kann auch zur Charakterisierung von Bindungen herangezogen werden. Ist $\nabla^2\rho(r)$ im bindungskritischen Punkt negativ und die Elektronendichte gleichzeitig groß, entspricht dies eher kovalenten Wechselwirkungen. Bei einer niedrigen Elektronendichte und positiven Werten für $\nabla^2\rho(r)$ ist von einer ionischen Wechselwirkung auszugehen. In den drei untersuchten Fällen kann eine Ladungsakkumulation am zentralen Siliciumatom gefunden werden (s. Abb. 2.4, untere Reihe). Im Falle des methylsubstituierten Trisilaallens Si(**77**)$_2$ ist auch zwischen dem zentralen Siliciumatom und einem der terminalen Siliciumatome eine Ladungsanhäufung zu finden, wohingegen die zweite SiSi-Bindung einen positiven Wert für $\nabla^2\rho(r)$ besitzt. Die Bindungen des zentralen Siliciumatoms in Si(**77**)$_2$ unterscheiden sich daher stark. Jedoch

Tabelle 2.3: Analyse der bindungskritischen Punkte der Verbindungen Si(**76**)$_2$, Si(**77**)$_2$ und Si(**78**)$_2$ (Elektronendichte ρ in e bohr^{-3}, Laplacian von $\rho(r)$ $\nabla^2\rho(r)$ in e bohr^{-5}, ϵ Bindungselliptizität).

		ρ	$\nabla^2\rho(r)$	ϵ
Si(**76**)$_2$	bcp1	0.03097	-0.0093	0.3897
	bcp2	0.03137	-0.00277	0.5173
Si(**77**)$_2$	bcp1	0.04475	0.00252	0.22579
	bcp2	0.02301	-0.01226	0.11493
Si(**78**)$_2$	bcp1	0.03934	-0.00805	0.84119
	bcp2	0.02759	-0.00981	1.15086

kann keine genauere Einteilung in kovalente oder ionische Wechselwirkungen erfolgen, da sich die Elektronendichten hierzu konträr verhalten. Aus der Elektronendichte kann mit Hilfe der AIM-Theorie auch die Bindungselliptizität ϵ bestimmt werden. Dieser Wert bestimmt, wie elliptisch die Änderung der Elektronendichte $d\rho/dr$ entlang des Bindungspfades verläuft. Hierbei besitzen Bindungen mit einer zylindrischen Symmetrie, wie z.B. σ-Bindungen, eine Bindungselliptizität von 0. π-Bindungen hingegen sind im Querschnitt elliptisch, ϵ wird größer. Die Bindungselliptizität nimmt von dem aminosubstituierten Trisilaallen Si(**76**)$_2$ zum methylsubstituiertem Trisilaallen Si(**77**)$_2$ ab (Tab. 2.3). Zum silylsubstituiertem Trisilaallen hingegen nimmt die Bindungselliptizität deutlich zu. Somit weist auch die Bindungselliptizität, neben den Unterschieden in der Elektronendichte, auf die Änderung der Bindungssituation innerhalb der Trisilaallene hin. Während innerhalb von Si(**76**)$_2$ und Si(**78**)$_2$ ähnliche Bindungen vom zentralen Siliciumatom zu den terminalen Bindungen vorliegen, sind die Silylenfragmente in Si(**77**)$_2$ auf unterschiedliche Weise gebunden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die unterschiedlichen Silylenfragmente Einfluss auf die Bindung zum zentralen Siliciumatom besitzen. Auch die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen machen den Wechsel der Bindungssituation deutlich. In Tabelle 2.4 sind die berechneten ^{29}Si-NMR-chemischen Verschiebungen des zentralen Siliciumatoms und die dazugehörige Anisotropie der NMR-chemischen Verschiebung aufgelistet. Für das zentrale Siliciumatom in Si(**76**)$_2$ wird eine extreme Abschirmung berechnet ($\delta^{29}\mathrm{Si}^{\mathrm{theo}}$ = –334). Für die NMR-chemische Verschiebung des mitteren Siliciumatoms in Si(**78**)$_2$ wird jedoch ein sehr hoher Wert vorhergesagt ($\delta^{29}\mathrm{Si}^{\mathrm{theo}}$ = 553.4), was einer starken Entschirmung entspricht. Für das zentrale Siliciumatom in dem methylsubstituierten Trisilaallen Si(**77**)$_2$ hingegen wird eine NMR-chemische Verschiebung von 30.3 ppm berechnet. Somit ist in den berechneten NMR-chemischen Verschiebungen ein ähnlicher Trend abhängig von

ΔE_{ST} zu erkennen. Die Werte der Anisotropie der NMR-chemischen Verschiebungen sind ein weiterer Beleg dafür, dass sich die Bindungssituation innerhalb der Trisilaallene ändert. Das zentrale Siliciumatom des aminosubstituierten Trisilaallens besitzt die kleinste Anisotropie (106.4 ppm). Die große Anisotropie des methylsubstituierten Trisilaallens macht, ähnlich wie die AIM-Ergebnisse, deutlich, dass innerhalb des Moleküls unterschiedliche Bindungsverhältnisse zu den terminalen Siliciumatomen vorliegen muss. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung nimmt in Si(**78**)$_2$ wieder ab, jedoch ist sie deutlich größer als in Si(**76**)$_2$.

Die Daten der Elektronendichteverteilung wie die berechneten NMR-spektroskopischen Parameter lassen auf einen kontinuierlichen Übergang von donorstabilisierten Silicium(0)-Verbindungen hin zu einer Allenstruktur schließen. Besitzen die Silylenfragmente große Energieunterschiede zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand, können die resultierenden Trisilaallene als donorstabilisierte Silicium(0)-Verbindungen angesehen werden. Nimmt ΔE_{ST} ab, nimmt der Doppelbindungscharakter zwischen den Siliciumatomen immer mehr zu (Abb. 2.5).

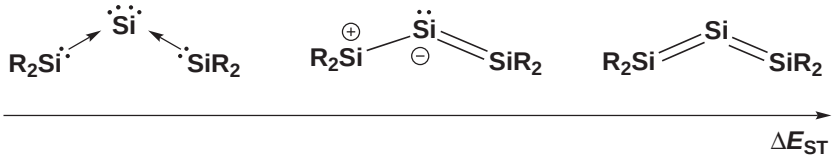


Abbildung 2.5: Kontinuierlicher Übergang eines donorstabilisierten Si(0)-Atoms hin zu kumulierten Doppelbindungen in Trisilaallenen.

Tabelle 2.4: Chemische Verschiebung δ^{29}Si und Anisotropie $\Delta\delta$ des zentralen Siliciumatoms (GIAO/B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) auf TMS referenziert).

	δ^{29}Si	$\Delta\delta$
Si(**76**)$_2$	-334.1	106.4
Si(**77**)$_2$	30.3	383.6
Si(**78**)$_2$	553.4	279.9

2.3 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Beschreibung eines Trisilaallens als ein zentrales Silicium(0)-Atom, das zwei Silylenliganden trägt, geeignet ist, die elektronische Strukur der Verbindungsklasse zu bestimmen. Abhängig von der Singulett/Triplettdifferenz des Silylenliganden resultiert eine andere elektronische Situation im Trisilaallen. Aminosubstituierte Silylene haben eine hohe Singulett/Triplettaufspaltung. Die AIM-Untersuchungen

des dazugehörigen Trisilaallens Si(**76**)$_2$ lassen darauf schließen, dass es sich hierbei um ein donorstabilisiertes Si(0)-Atom handelt. Bei dem silylsubstituiertem Silylen **78** ist die Singulett/Triplettaufspaltung klein, das resultierende Trisilaallen kann als Verbindung mit zwei Doppelbindungen beschrieben werden. Der Übergang von einer Bindungsbeschreibung in die andere verläuft kontinuierlich (s. Abb 2.5). Daher kann keine substituentenunabhängige Beschreibung der Trisilaallene erfolgen. Des weiteren konnte gezeigt werden, dass sich die ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebung als experimentelle Sonde für die Bestimmung der Bindungssituation im Trisilaallen geeignet ist.

2.4 Methodischer Teil

Die quantenmechanischen Ergebnisse wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie, *ab initio*- und Coupled Cluster-Methoden (CCSD) mit dem Programm Gaussian03[71] gewonnen. Als Dichtefunktional wurde das Hybridfunktional nach Becke mit dem Korrelationsfunktional nach Lee, Young und Parr (B3LYP) verwendet. Für die *ab initio*-Methode wurde die Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) herangezogen. Für die Geometrieoptimierung wurde der Basissatz 6-311+G(d,p) verwendet. Für die CCSD-Rechnungen wurde der cc-pVTZ-Basissatz verwendet. Anschließende Frequenzanalysen dienten zur Klassifizierung des Moleküls als Minimum oder Übergangszustand. Bei den linearen Trisilaallenen wurde das Si-Si-Si-Gerüst mit einem festen Winkel von 180° optimiert, wobei zwei imaginäre Schwingungen des Gerüstes zugelassen wurden. Für die Analyse der Elektronendichteverteilung wurde das Programm AIM2000[82,83] mit den aus Gaussian03 gewonnenen Wellenfunktionen verwendet. Die NMR-chemischen Verschiebungen wurden mit der in Gaussian ebenfalls implementierten Methode GIAO und dem Basissatz 6-311+G(2d,p) berechnet und auf TMS (^{29}Si) referenziert. Die Geometrien der berechneten Verbindungen sind im elektronischen Anhang aufgelistet.

Tabelle 2.5: Vergleich der berechneten Energiedifferenzen ΔE_{ST} in kJ mol^{-1} mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden.

	B3LYP/6-311+G(d,p)	MP2/6-311+G(d,p)	CCSD/cc-pVTZ
71	-84.4	-58.8	-82.3
72	-309.6	-287.3	-303.6
73	49.2	57.8	47.4

Tabelle 2.6: Absolute Energien und Symmetrien der berechneten Silylene.

	B3LYP/6-311+G(d,p)		MP2/6-311+G(d,p)		CCSD/cc-pVTZ	
	Singulett	Triplett	Singulett	Triplett	Singulett	Triplett
71	C_{2v} -290.64043	C_{2v} -290.6083001	C_{2v} -290.1114745	C_{2v} -290.0890786	C_{2v} -290.1670332	C_{2v} -290.1356814
72	C_{2v} -489.3573195	C_{2v} -489.2394106	C_{2v} -488.4580365	C_{2v} -488.3486064	C_{2v} -488.606316	C_{2v} -488.49067
73	C_{2v} -304.4794091	$D_{\infty h}$ -304.4981322	C_{2v} -303.8417791	$D_{\infty h}$ -303.8637812	C_{2v} -303.8963362	$D_{\infty h}$ -303.9144018
74	C_{2v} -341.5370311	C_2 -341.5105013				
75	C_s -441.2861511	C_2 -441.1805435				
76	C_{2v} -401.508564	C_s -401.4182256				
77	C_2 -369.3231709	C_{2v} -369.2819372				
78	C_2 -872.0949264	C_{2v} -872.0814682				
79	C_2 -4447.0896648	C_{2v} -4447.0720972				
80	C_s -389.9900132	C_s -389.928809				
81	C_1 -558.7532054	C_1 -558.6703412				
82	C_2 -1108.1204464	C_{2v} -1108.1158535				
83	C_{2v} -477.7224266	C_s -477.626455				
84	C_s -417.7847731	C_{2v} -417.7353569				
85	C_1 -497.6603057	C_1 -497.6547384				

Tabelle 2.7: Absolute Energien in Hartree und Symmetrien der frei optimierten und linearen Trisilaallene (B3LYP/6-311+G(d,p)).

	frei optimiert		lineare Struktur	
Si(**71**)$_2$	C_s	-870.8715825	D_{2d}	-870.8385821
Si(**72**)$_2$	C_2	-1268.2092147	D_{2d}	-1268.1334556
Si(**73**)$_2$	C_1	-898.6526635	D_{2d}	-898.6510595
Si(**74**)$_2$	C_2	-972.6334061	D_{2d}	-972.6235269
Si(**75**)$_2$	C_2	-1172.0815566	C_2	-1172.0114185
Si(**76**)$_2$	C_2	-1092.5340412	D_2	-1092.4704021
Si(**77**)$_2$	C_2	-1028.2211967	D_{2d}	-1028.1937091
Si(**78**)$_2$	C_2	-2033.7765227	D_{2d}	-2033.769603
Si(**79**)$_2$	C_2	-9183.7594071	D_{2d}	-9183.750184
Si(**80**)$_2$	C_1	-1069.5337507	C_2	-1069.4856662
Si(**81**)$_2$	C_1	-1407.0256867	C_2	-1406.9693607
Si(**82**)$_2$	C_1	-2505.842042	C_1	-2505.8390641
Si(**83**)$_2$	C_1	-1244.9396334	C_2	-1244.8687493
Si(**84**)$_2$	C_1	-1125.093889	C_1	-1125.0847349
Si(**85**)$_2$	C_2	-1284.9128465	C_2	-1284.91264704

3 Siline

3.1 Einleitung

Siline sind Verbindungen mit einer SiC-Dreifachbindung und in der Fachliteratur kaum bekannt. Alkine, Verbindungen mit einer CC-Dreifachbindung, hingegen sind seit langem bekannt, und die elektronische Struktur der C≡C-Dreifachbindung ist gut untersucht. Die Dreifachbindung der schweren Gruppenhomologen unterscheidet sich jedoch sowohl in geometrischen wie auch in elektronischen Parametern. Während in Alkinen die sp-hybridisierten Kohlenstoffatome linear umgeben sind, weisen Moleküle der schweren Homologen der Gruppe 14 eine sogenannte *trans bent*-Abwinklung auf.[84] Der Winkel nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Die von schweren Elementen augebildeten π-Bindungen werden mit steigender Ordnungszahl schwächer, und die HOMO/LUMO-Energiedifferenz nimmt ab. Gleichzeitig führt dieser geringe HOMO/LUMO-Abstand zu einer hohen Reaktivität der Mehrfachbindung gegenüber Additionsreaktionen.

Homonukleare EE-Dreifachbindungen sind von allen Elementen der Gruppe 14 bekannt.[84] In allen Beispielen schützen sterisch anspruchsvolle Reste die Mehrfachbindungen vor Angriffen. Die Reaktivität der EC-Dreifachbindung jedoch wird durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Elemente und die daraus resultierende Polarisierung der Bindung erhöht. Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoff und seinen schweren Homologen sind kaum bekannt. Couret et al.[85] berichteten über die Bildung des Germins **86**, das durch Bestrahlung eines Diazomethans entsteht (Abb. 3.1a). Das Germin **86** konnte nicht isoliert werden, nur mit Hilfe von Abfangreaktionen konnte es nachgewiesen werden. Kira et al.[86] nutzten die gleiche Synthesestrategie zur Bildung eines Stannins **87** (Abb. 3.1b). Allerdings konnte auch hier die Sn≡C-Bindung nicht stabilisiert werden. Das Kohlenstoffatom der intermediären Dreifachbindung insertiert intramolekular in eine CH-Bindung des Substituenten.

Auf dem Gebiet der Siline gibt es bislang nur wenige Arbeiten. Das System HSiCH ist quantenchemisch gut untersucht.[87] Rechnungen auf hohem Niveau zeigen, dass das Silin HSi≡CH **88** nicht in der linearen Form, sondern mit einer *trans bent*-Abwinklung als Minimum auf der Potentialhyperfläche vorliegt, wie es für die isolierten homoleptischen EE-Dreifachbindungen bekannt ist. Eine weitere wichtige Erkenntnis dieser Studien ist, dass das Silin gegenüber einer thermodynamisch und kinetisch begünstigten Isomerisie-

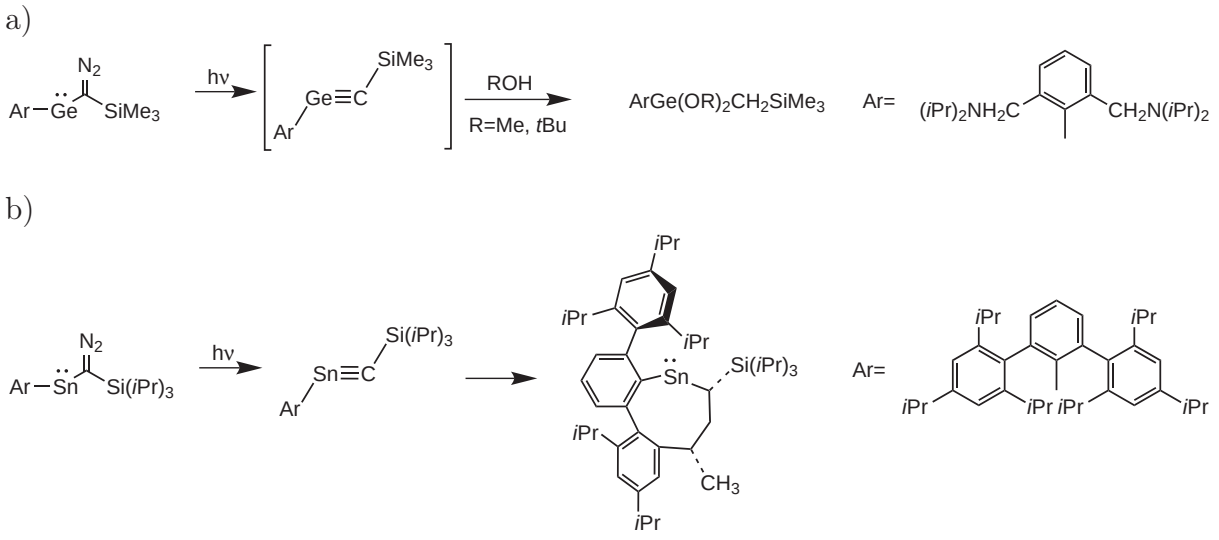
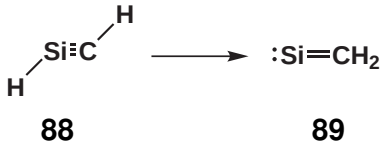


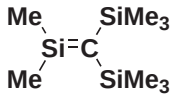
Abbildung 3.1: Synthesen von Verbindungen mit E≡C-Bindung; E=Ge,[85] Sn.[86]

rung zum Silavinyliden **89** instabil ist (Schema 3.1). Die Energiebarriere der Isomerisierung kann durch die Wahl der Substituenten beeinflusst werden. So steigt die Aktivierungsenergie der Isomerisierung vom Silin zum Silavinyliden von 37.7 kJ mol^{-1} für **88** auf 94.2 kJ mol^{-1} durch einen Fluorsubstituenten am Siliciumatom. Die hohe Bindungsenergie der SiF-Bindung sorgt auch dafür, dass das Silin FSiCH ein Minimum auf der Potentialhyperfläche ist (MP4SDTQ/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)+ZPE).[87] Dies wurde auch experimentell bestätigt. Die Gruppen von Schwarz und Apeloig[88] konnten mit Hilfe von Neutralisations-Reionisations-massenspektrometrischen Experimenten das Silin FSiCH nachweisen. Eine weitere theoretische Arbeit zeigt, dass der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Resten an beiden Seiten die Umlagerung zum Silavinyliden unterdrücken kann.[89] Durch die Abstoßung zweier großer Reste am Kohlenstoffatom wird das Silavinyliden destabilisiert. Desweiteren schützen große Reste die reaktive Mehrfachbindung vor Dimerisierung.



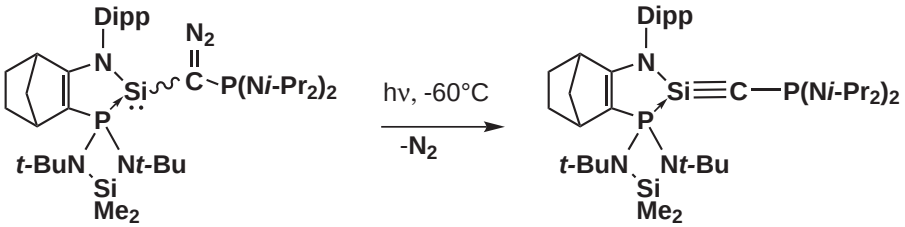
Schema 3.1: Umlagerung des Silins **88** zum Silavinyliden **89**.

Eine besonders bemerkenswerte Arbeit konnten die Arbeitsgruppen von Baceiredo und Kato erst kürzlich präsentieren.[90,A2] Die Bestrahlung eines Phosphino-Silyl-Diazomethans **90** führt zur Bildung des Silins **91** (Schema 3.2). Die molekulare Strukur dieser Verbindung zeigt einen sehr kurzen SiC-Bindungsabstand mit 166.7 pm. Zum Vergleich: die



92

SiC-Bindungslänge in dem von Wiberg et al. vorgestellten Silen **92** beträgt 170.2 pm.[91] Das Kohlenstoffatom in **91** ist linear umgeben. Das Siliciumatom und das am Kohlenstoff gebundene Phosphoratom sind pyramidal koordiniert. Erst die Substituenten des Phosphoratoms sind *trans bent* zu den Substituenten des Siliciumatoms angeordnet. Diese Struktur ist auf Grund der theoretischen Vorhersage für eine Si≡C-Bindung nicht zu erwarten. Die NMR-chemische Verschiebung des ^{13}C-Singals liegt im Tieffeld bei δ=216, in einem Bereich, der auch für Silaallen-Derivate zu beobachten ist.[92] Das Signal des Silicium-Fragments liegt im ^{29}Si-NMR-Spektrum bei δ=-89.4. Diese Hochfeldverschiebung erklären die Autoren durch die hohe Koordinationszahl des Siliciumatoms. Ein vergleichbarer Effekt kann auch bei Phosphinocarbenen beobachtet werden.[93]



90 **91**

Schema 3.2: Synthese des ersten Silins **91**.

3.2 Aufgabenstellung

Das Silin **91** weist eine ungewöhnliche und unerwartete Struktur auf. Alle bisherigen Arbeiten haben sich mit den Einflüssen von elektronenziehenden oder sterisch großen Substituenten auf die Struktur befasst. Ziel dieser Arbeit ist es, die Auswirkungen von unterschiedlichen Kombinationen an Substituenten zu untersuchen. Hierbei soll sowohl der sterische Anspruch als auch die elektronische Struktur der Substituenten variiert werden.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der Siline wurde als Methode B3LYP/6-311G(d,p) sowohl für die Geometrieoptimierung als auch zur Bestimmung der Energien gewählt. Tabelle 3.1 stellt die strukturellen Parameter wie Bindungslängen und -winkel mit literaturbekannten Werten

für die Stammverbindung HSi≡CH gegenüber. Die Werte der hier verwendeten Methode stimmen gut mit denen der anderen Methoden überein. Obwohl die Energieunterschiede zwischen dem Silin und dem Silavinyliden bei den Methoden, die B3LYP verwenden, um 20 kJ mol^{-1} zu den theoretisch besseren Methoden wie QCISD abweichen, eignet sich B3LYP/6-311G(d,p) für größere Moleküle besser.

Tabelle 3.1: Vergleich der strukturellen Parameter von HSi≡CH mit unterschiedlichen Methoden (Bindungslänge r in pm, $\Delta E_{\text{A-B}}$ in kJ mol^{-1}), HSi≡CH (A), :Si=CH_2 (B).

Methode	r(SiC)	r(HSi)	r(HC)	∠HSiC	∠SiCH	$\Delta E_{\text{A-B}}$
B3LYP/6-311G(d,p)	164.7	148.3	107.8	121.2°	153.8°	-171.0
MP2/6-31G(d,p) [87]	163.2	145.8	107.5	146.8°	148.2°	-156.7[a]
QCISD/6-31G(d,p) [87]	167.3	147.6	107.7	119.0°	152.4°	-146.4[b]
BLYP/6-31G(d,p) [87]	166.7	149.6	108.8	119.5°	152.5°	-152.3
B3LYP/3-21G* [89]	165.0	148.5	108.0	117.8°	156.5°	-170.3[c]

[a] MP4SDTQ/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p), [b] QCISD(T)/6-31G(d,p)// QCISD/6-31G(d,p), [c] B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/3-21G*

Es wurden die Siline R^2Si≡CR^1 und Silavinylidene Si=CR^1R^2 mit den in Tabelle 3.2 aufgelisteten Substituenten berechnet. In Tabelle 3.2 sind die SiC-Bindungslängen der verschiedenen Siline zusammengefasst, die bei der angewendeten Modellchemie einem Minimum auf der Energiehyperfläche entsprechen. Hier zeigt sich, dass die Bindungslänge der Dreifachbindung maßgeblich von dem Substituenten des Kohlenstoffatoms bestimmt wird. Siline mit Alkyl-, Silyl- und Arylgruppen am Kohlenstoffatom besitzen eine SiC-Bindungslänge von 165 pm bis 171 pm, wobei die meisten Bindungslängen im engen Bereich von 166 - 168 pm liegen. Haben die Substituenten am Kohlenstoffatom ein freies Elektronenpaar, wird die SiC-Bindung länger (168 pm bis 179 pm). Hier nimmt der Einfluss des Siliciumsubstituenten auf die Bindungslänge zu, wie an den stärker variierenden Werten bei gleichbleibender Kohlenstoffsubstitution zu erkennen ist.

In Tabelle 3.3 sind die Bindungslängen der untersuchten Silavinylidene dargestellt. Die Bindungslängen liegen zwischen 171 pm und 177 pm. Lediglich das Silavinyliden :Si=CFNMe_2 besitzt eine SiC-Bindungslänge von 180 pm. Für Siline mit kurzen SiC-Bindungen nimmt die Bindungslänge des entsprechenden Silavinylidens zu. Ein Beispiel hierfür ist die Stammverbindung R^1=R^2=H, die Bindungslänge nimmt von 164.7 pm für das Silin auf 171.2 pm für das Silavinyliden zu. Siline mit langen SiC-Bindungen hingegen ändern ihren SiC-Abstand durch die Isomerisierung zum Silavinyliden kaum, oder er nimmt ab, wie bei den Verbindungen mit R^1=NH_2 und R^2=F erkennbar ist ($r(\text{SiC})_{\text{Silin}}$ = 176.7 pm, $r(\text{SiC})_{\text{Silavinyliden}}$ = 172.4 pm).

Keines dieser Siline liegt linear in der Gasphase vor. Alle weisen eine *trans bent*-Abwinklung auf (vgl. Tab. 3.4). Allerdings besitzen die Siline mit R^1=PH_2 und einer

Tabelle 3.2: SiC-Bindungslängen von R^2SiCR^1 in pm.

R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$	PH_2
H	164.7	167.6	167.7	168.3	172.0	172.6	-	-	165.5	170.9
Me	163.9	166.0	166.1	166.9	172.3	172.9	171.2	168.2	164.3	169.4
*i*Pr	164.0	166.0	166.2	166.9	172.7	-	170.7	167.9	164.5	169.1
Ph	164.1	166.0	166.4	167.2	172.6	173.1	171.7	168.4	164.7	170.1
NH_2	165.7	168.2	168.4	169.1	175.0	175.3	-	172.9	166.4	176.4
NMe_2	165.9	168.4	168.6	169.4	175.4	175.8	176.0	173.7	166.6	177.3
OMe	166.8	-	168.6	-	176.0	176.1	175.4	173.2	166.5	-
F	167.4	170.6	171.1	171.3	176.7	176.8	176.4	173.9	167.8	179.0
$SiMe_3$	-	-	-	-	169.7	170.5	-	-	164.8	-
PH_2	164.8	-	-	-	171.5	172.0	-	-	165.7	-

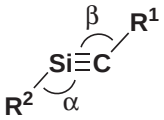
Tabelle 3.3: SiC-Bindungslängen von $Si{=}CR^1R^2$ in pm.

R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$	PH_2
H	171.2									
Me	171.8	173.4								
*i*Pr	171.9	173.3	173.5							
Ph	172.6	174.1	174.1	175.1						
NH_2	171.6	172.2	172.3	173.5	173.7					
NMe_2	171.9	172.4	172.6	173.7	173.7	174.0				
OMe	174.9	173.6	173.1	174.1	176.7	172.5	178.5			
F	174.8	175.9	175.6	177.3	172.4	180.0	177.1	177.7		
$SiMe_3$	170.7	171.4	172.4	171.5	173.8	173.7	174.2	173.5	170.7	
PH_2	171.2	175.5	176.0	177.0	172.7	172.9	176.9	175.6	171.6	171.9

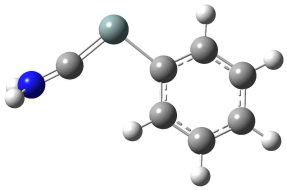
Isopropylgruppe bzw. einem Phenylring am Siliciumatom einen RCSi-Winkel von 171°, was einer linearen Umgebung am Kohlenstoffatom sehr nahe kommt. Auch eine Aminofunktion am Kohlenstoffatom bewirkt größere RCSi-Winkel, wenn am Siliciumatom Alkyl- oder Phenylreste gebunden sind. Ist das Siliciumatom durch $SiMe_3$ oder PH_2 substituiert, sind die gegenüberliegenden SiCR-Winkel sehr groß. Dies liegt daran, dass der RSiC-Winkel mit 73 - 94° sehr klein ist und man Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten des Siliciumatoms direkt mit dem Kohlenstoffatom nicht mehr ausschließen kann. Die Stickstoffatome der Aminogruppen sind im Gegensatz zum Phosphoratom der PH_2-Gruppe immer planar umgeben. Abbildung 3.2 zeigt hierfür stellvertretend die optimierten Geometrien der Phenylaminosiline **93** und **94**. Die Winkelsumme der N-Substituenten in **93** beträgt 360° und in **94** 359.7°. Die NSi-Bindungslängen liegen zwischen 170.4 pm und 175.0 pm (172.1 pm für **94**) und sind deutlich kürzer als eine normale SiN-Einfachbindung (180 pm[94]). Es findet eine Konjugation des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in die π-Bindung statt. Auch der Phenylring zeigt ein einheitliches Verhalten. Ist der Ring

an das Siliciumatom gebunden, liegt er co-planar zu der SiC-Mehrfachbindung. Ist der Phenylring an das Kohlenstoffatom geknüpft, steht er senkrecht zu der gegenüberliegenden RSi-Bindung.

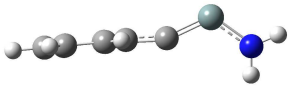
Tabelle 3.4: Bindungswinkel in ° der Siline R^2SiCR^1, α = ∠RSiC (normal) und β = ∠RCSi (fett).



R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$	PH_2
H	121.2 **153.8**	103.8 **164.9**	105.2 **163.9**	102.7 **165.2**	87.9 **171.9**	89.5 **171.2**	-	-	126.0 **158.0**	94.2 **159.0**
Me	133.0 **150.3**	122.6 **159.0**	123.3 **157.8**	118.5 **160.2**	101.0 **167.8**	101.1 **167.5**	104.4 **162.1**	112.6 **155.1**	139.1 **154.8**	112.6 **117.6**
*i*Pr	132.0 **151.7**	121.8 **160.1**	122.3 **159.1**	117.5 **161.5**	101.1 **168.1**	-	105.2 **162.2**	112.1 **156.5**	137.7 **155.7**	112.9 **171.4**
Ph	133.0 **150.5**	123.4 **158.9**	123.5 **157.9**	118.7 **160.2**	101.1 **167.3**	102.0 **166.3**	101.5 **164.2**	113.5 **154.7**	137.6 **155.0**	112.9 **171.1**
NH_2	130.2 **146.0**	121.7 **156.2**	122.0 **155.1**	118.5 **156.6**	105.9 **162.1**	105.7 **161.8**	-	115.3 **143.6**	133.3 **151.0**	106.4 **152.1**
NMe_2	131.3 **144.7**	122.6 **155.4**	122.7 **154.6**	118.7 **156.6**	105.6 **160.9**	105.4 **161.4**	107.4 **149.8**	115.6 **141.8**	134.3 **150.3**	106.4 **152.4**
OMe	132.2 **139.6**	-	120.7 **151.4**	-	102.6 **162.1**	102.4 **162.3**	105.8 **153.7**	114.5 **146.7**	133.5 **145.4**	-
F	128.1 **136.8**	117.5 **151.8**	116.5 **150.0**	114.4 **152.6**	102.8 **161.6**	102.8 **161.6**	105.5 **154.3**	111.6 **145.0**	130.7 **144.0**	102.7 **158.8**
$SiMe_3$	-	-	-	-	83.9 **175.1**	87.0 **174.2**	73.1 **173.8**	-	128.7 **163.3**	-
PH_2	124.8 **151.8**	-	-	-	92.8 **171.9**	94.2 **171.1**	-	-	125.6 **158.3**	-



$PhSiCNH_2$ **93**

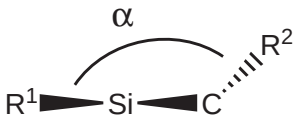


$H_2NSiCPh$ **94**

Abbildung 3.2: Optimierte Geometrien der Siline mit R=NH_2 und R=Ph.

Die Atome der Mehrfachbindung liegen mit den daran gebundenen Atomen in einer Ebene. Lediglich vier Verbindungen weichen davon ab und besitzen einen Diederwinkel α, der kleiner als 180° ist (Tab. 3.5).

Tabelle 3.5: Auslenkung des Restes R^2 aus der R^1SiC-Ebene.



Verbindung	α in °
$H_2NSi{\equiv}CF$	148.3
$Me_2NSi{\equiv}CF$	148.1
$Me_2NSi{\equiv}COMe$	158.2
$MeOSi{\equiv}COMe$	21.8[a]

[a] Sauerstoffatom von R^2 liegt unterhalb der RSiC-Ebene.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist das Silin $HSi{\equiv}CH$ thermodynamisch und kinetisch nicht stabil gegenüber einer unimolekularen Isomerisierung zum Silavinyliden $:Si{=}CH_2$. Tabelle 3.6 zeigt die relativen Energien der untersuchten Siline gegenüber den dazugehörigen Silavinylidenen. Zur Vergleichbarkeit wurden hierbei die Siline $R^1Si{\equiv}CR^2$, $R^2Si{\equiv}CR^1$ und das dazugehörige Silavinyliden $:Si{=}CR^1R^2$ zusammengefasst. Alkyl- und Phenylgruppen sind nicht in der Lage das Silin zu stabilisieren (Tab. 3.6, R^1/R^2 = Ph, Alkyl). Nur wenn eine SiF-Bindung im Molekül vorliegt, sind auch Siline mit Alkyl- und Phenylresten thermodynamisch gegenüber der Isomerisierung stabilisiert (Tab. 3.6, R^1 = Ph, Alkyl, R^2 = F). Sind aber auf beiden Seiten der Dreifachbindung Fluoratome gebunden, hebt sich der Effekt auf, und das Silavinyliden $FSi{\equiv}CF$ ist um 4.27 kJ mol^{-1} thermodynamisch stabiler. Elektronendonierende Substituenten am Kohlenstoffatom führen zu einer Bevorzugung der Siline gegüber den Silavinylidenen. So sind die Siline mit einer Aminogruppe am Kohlenstoffatom (R^1) und keinem Alkyl- oder Arylrest am Siliciumatom von 4.26 kJ mol^{-1} ($R^2{=}SiMe_3$) bis hin zu 122.82 kJ mol^{-1} ($R^2{=}F$) gegenüber den entsprechenden Silavinylidenen stabiler. Erhöht man den sterischen Anspruch der Aminogruppe am Kohlenstoffatom ($R{=}NMe_2$), führt dies zu einer Stabilisierung der Siline $R^2Si{\equiv}CNMe_2$ verglichen mit $R^2Si{\equiv}CNH_2$. Nur die Kombination aus NMe_2- und $SiMe_3$-Substitution führt zu einer Destabilisierung der Silinstruktur.

Neben der thermodynamischen Stabilisierung der Siline ist auch die Aktivierungsenergie der Isomerisierung von Silinen zu Silavinylidenen zu beachten. In Abbildung 3.3 sind die Aktivierungsenergien dieser Isomerisierung für einige ausgewählte Beispiele dargestellt. Für $R^1{=}R^2{=}H$ ist nur eine geringe Energie von 8.4 kJ mol^{-1} nötig, um das Silin in das Silavinyliden zu überführen. Für das System mit $R^1{=}R^2{=}F$, in dem das Silavinyliden ener-

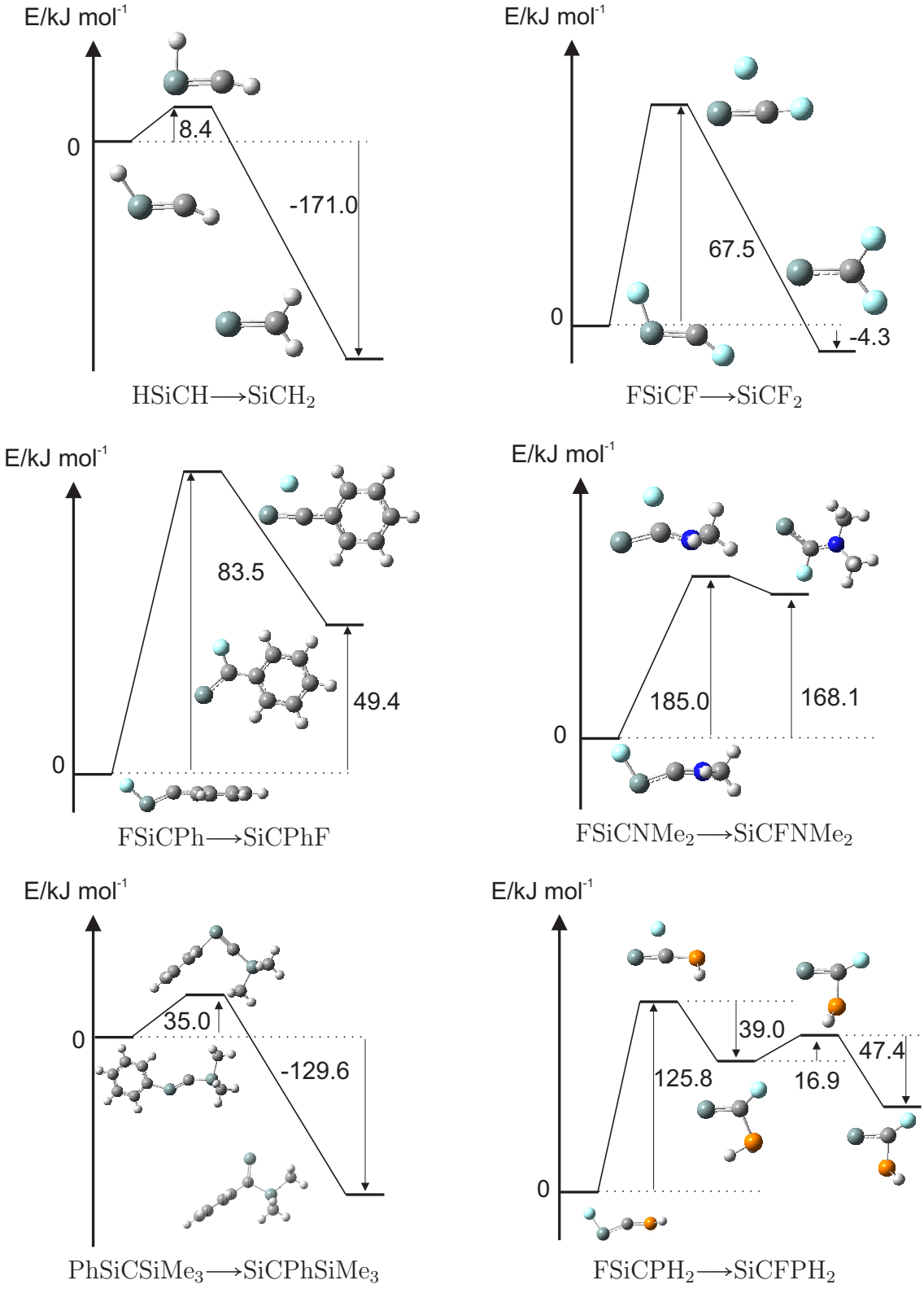


Abbildung 3.3: Energiediagramme der Isomerisierung von Silinen, R^1SiCR^2 (B3LYP/6-311G(d,p)).

Tabelle 3.6: Relative Energien der Strukturen R^1SiCR^2, *Si=CR*^{1}*R*^{2} und $\mathbf{R^2SiCR^1}$ (B3LYP/6-311G(d,p) in kJ mol^{-1}, für R^1,R^2=PH_2 sind die Siline in der Gasphase nicht stabil).

R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$
H	0 *-171.03* -								
Me	0 *-128.99* **1.85**	0 *-104.07* -							
*i*Pr	0 *-128.19* **17.99**	0 *-95.12* **16.93**	0 *-85.84* -						
Ph	0 *-114.39* **48.88**	0 *-81.90* **44.40**	0 *-82.79* **27.37**	0 *-105.42* -					
NH_2	0 *-25.65* **75.23**	0 *-30.56* **60.24**	0 *-45.33* **39.0**	0 *-63.66* **15.31**	0 *32.15* -				
NMe_2	0 *-13.59* **111.66**	0 *-12.78* **97.84**	- *0* **101.46**	0 *-39.29* **53.60**	0 *51.76* **38.43**	0 *36.76* -			
OMe	- *0* **42.94**	0 *-38.36* -	0 *-46.10* **-29.50**	0 *-66.27* -	- *0* **-88.65**	0 *-39.16* **-130.12**	0 *10.74* -		
F	 *0* **-4.97**	0 *-111.24* **-128.04**	0 *-127.96* **-142.00**	0 *-135.77* **-185.17**	0 *-108.99* **-231.81**	0 *-105.73* **-273.82**	0 *-57.95* **-134.69**	0 *-4.27* -	
$SiMe_3$	0 *-160.04* -	0 *-106.07* -	0 *-106.66* -	0 *-129.57* -	0 *-45.82* **-50.08**	0 *-93.79* **-80.72**	0 *-30.20* **0**	0 *33.23* -	0 *-136.08* -
PH_2	0 *-117.76* **10.29**	0 *-116.99* -	0 *-131.90* -	0 *-142.70* -	0 *-33.40* **-37.71**	0 *-54.65* -	- - -	0 *-86.78* -	- *0* **113.47**

gieärmer als das Silin ist, ist die Barriere für die Isomerisierung mit 67.5 kJ mol^{-1} deutlich höher als im ersten Beispiel. Hier ist gut zu erkennen, dass die starke SiF-Bindung, die aufgebrochen werden muss, die Isomerisierung kinetisch hemmt. Die Aktivierungsenergie nimmt mit Wechsel von Fluor- über Phenyl- zu Dimethylaminoresten am Kohlenstoffatom zu. In gleicher Reihenfolge nimmt auch die Stabilität der SiF-substituierten Siline zu. Für das experimentell interessante Modellmolekül $PhSiCSiMe_3$ liegt die Aktivierungsenergie bei 35 kJ mol^{-1}. Das dazugehörige Silavinyliden liegt zudem um 129.5 kJ mol^{-1} energetisch tiefer als das Silin. Diese Substituentenkombination kann das Silin elektronisch und sterisch nicht stabilisieren. Für R^1=F und R^2=PH_2 können zwei Silavinylidene und deren Übergangszustand gefunden werden. Beide Silavinylidene liegen energetisch über dem Silin $FSi{\equiv}CPH_2$. Die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung des Silins zum ers-

ten Silavinyliden ist mit 125.8 kJ mol^{-1} vergleichsweise hoch. Die zweite Energiebarriere, die überwunden werden muss, liegt bei nur 16.9 kJ mol^{-1}.

Möchte man Siline synthetisieren, muss sichergestellt sein, dass man das Silin nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung, von den Silavinylidenen unterscheiden kann. Hierzu eignet sich sehr gut die NMR-Spektroskopie. Daher wurden die NMR-chemischen Verschiebung der hier betrachteten Modellverbindungen berechnet. Die chemischen Verschiebungen der Siline (Tab. 3.7) unterscheiden sich deutlich von denen der Silavinylidene (Tab. 3.8). Die chemische Verschiebung des Siliciumkerns der Siline liegt im Bereich zwischen 123 und -385 ppm. Ist an dem Kohlenstoffatom der Dreifachbindung eine PH_2-Gruppe gebunden, ist die chemische Verschiebung größer als bei Silinen mit anderen Substituenten am Kohlenstoffatom. Die erfolgte Isomerisierung eines Silins zum Silavinyliden äußert sich im ^{29}Si-NMR durch eine Tieffeldverschiebung des Signals. Der Bereich der chemischen Verschiebung umfasst hier sogar mehr als 1500 ppm. Die Werte von δ^{13}C zeigen ein umgekehrtes Verhalten. Hier liegen die ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Siline weiter im Tieffeld verglichen mit den Silavinylidenen. Der Bereich der ^{13}C-Verschiebung für die Siline fängt bei 200 ppm an und erstreckt sich über mehr als 900 ppm. Das Silin FSi≡CNH_2 folgt nicht diesem Trend. Das ^{13}C-Signal liegt mit $\delta^{13}C = -102$ weit im Hochfeld. Die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der Silavinylidene liegen näher beieinander. Der Bereich umfasst ca. 200 ppm. Die meisten Werte sind zwischen 150 ppm und 250 ppm zu finden.

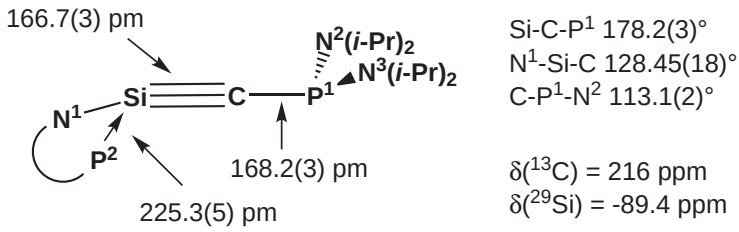


Abbildung 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie NMR-spektroskopische Eigenschaften des Silins **91**.

In Abbildung 3.4 sind die wichtigsten strukturellen Parameter des Silins **91** nochmals zusammengefasst. Die SiC-Bindungslänge in **91** beträgt 166.7 pm. Die Bindungslängen in Silinen mit einer PH_2-Gruppe am Kohlenstoffatom sind 3 - 11 pm länger (Tab. 3.2). Nur das Silin mit einer Silylgruppe als zweitem Substituenten besitzt eine vergleichbare SiC-Bindungslänge von 165.7 pm. Da in dem Silin **91** auf der Silicium-Seite zusätzlich zwei Substituenten mit freien Elektronenpaaren zur Verfügung stehen, ist eine längere SiC-Bindung in **91** zu erwarten. Das Kohlenstoffatom in **91** ist mit einem SiCP-Winkel von 178.2° fast linear koordiniert. Eine ähnlich starke Aufweitung des SiCR-Winkels ist

Tabelle 3.7: NMR-chemische Verschiebungen von R^2SiCR^1, δ^{29}Si, δ^{13}**C** (GIAO/B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d,p)).

R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$	PH_2
H	-176 **284**	-173 **429**	-170 **414**	-125 **359**	-130 **326**	-123 **316**	-	-	-16 **309**	11 **413**
Me	-113 **202**	-136 **310**	-124 **301**	-78 **274**	-46 **335**	-38 **321**	-184 **368**	-304 **355**	-34 **209**	54 **335**
*i*Pr	-87 **309**	-118 **322**	-106 **315**	-95 **287**	-35 **337**	-	-170 **374**	-288 **368**	-17 **217**	60 **337**
Ph	-126 **219**	-142 **337**	-130 **329**	-83 **305**	-44 **349**	-37 **332**	-172 **399**	-310 **407**	-48 **225**	55 **355**
NH_2	-188 **392**	-176 **620**	-160 **560**	-118 **538**	-37 **436**	-32 **395**	-	-385 **940**	-113 **355**	60 **451**
NMe_2	-169 **384**	-5 **391**	-144 **569**	-105 **576**	-6 **433**	-5 **390**	-91 **595**	-291 **781**	-98 **344**	90 **438**
OMe	-176 **331**	-	-126 **507**	-	22 **448**	25 **406**	-89 **611**	-369 **991**	-106 **270**	-
F	-206 **408**	-122 **736**	-94 **777**	-44 **601**	-150 **-102**	24 **408**	-75 **623**	-325 **1105**	-140 **373**	123 **360**
$SiMe_3$	-	-	-	-	-155 **260**	-140 **268**	-287 **234**	-	-27 **261**	
PH_2	-139 **276**	-	-	-	-81 **311**	-71 **303**	-	-	-62 **319**	-

auch bei den kleinen, PH_2-substituierten Silinen zu finden (Tab. 3.4). Der NSiC-Winkel in **91** beträgt 128.5° und befindet sich damit im selben Bereich wie für die berechneten Verbindungen mit einem großen Rest am Kohlenstoffatom oder einer Amino-Gruppe am Siliciumatom. Die ^{29}Si chemische Verschiebung von **91** des zentralen Siliciumatoms liegt mit $\delta = -81$ im Hochfeld. Da in **91** das Siliciumatom höher koordiniert vorliegt als in den Modellmolekülen, kann dessen chemische Verschiebung nicht mit den berechneten chemischen Verschiebungen verglichen werden. Die ^{13}C-chemische Verschiebung von **91** von δ=216 ist deutlich kleiner als die berechneten Werte. Bei dem Vergleich der chemischen Verschiebungen von Experiment und Rechnung ist zu berücksichtigen, dass die berechneten Werte in der Gasphase gültig sind. In Lösung können Wechselwirkungen z.B. mit dem Lösungsmittel die Werte stark beeinflussen.

Zusätzlich zu den kleinen Silinen, die als Modelstrukturen dienen, wurde auch das synthetisch relevantere Molekül **95** quantenchemisch untersucht. Seit den Arbeiten von Roesky[95] und Filippou[96,97] sind divalente Silicium(II)-Verbindungen zugänglich, die derivatisierbar sind.[98,99] Dies eröffnet einen Syntheseweg zu einer Vorläuferverbindung mit

Tabelle 3.8: NMR-chemische Verschiebungen von Si=CR^{1}R^2, δ^{29}Si, δ^{13}**C** (GIAO/B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d,p)).

R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$	PH_2
H	726 **128**									
Me	716 **148**	835 **181**								
*i*Pr	702 **168**	784 **193**	761 **216**							
Ph	725 **146**	722 **171**	509 **183**	489 **188**						
NH_2	71 **136**	78 **156**	67 **168**	87 **153**	97 **162**					
NMe_2	105 **157**	96 **178**	92 **193**	101 **178**	97 **181**	113 **189**				
OMe	1010 **183**	576 **231**	440 **237**	471 **219**	1179 **248**	88 **200**	1464 **278**			
F	1004 **226**	1178 **271**	1111 **270**	1354 **283**	138 **187**	2269 **327**	1430 **300**	1601 **339**		
$SiMe_3$	637 **149**	592 **167**	640 **196**	557 **178**	731 **163**	130 **182**	704 **199**	715 **223**	558 **175**	
PH_2	351 **109**	69 **154**	65 **169**	79 **155**	116 **143**	139 **166**	-17 **183**	13 **194**	315 **128**	362 **121**

einer Diazomethan-Funktion (Abb. 3.6). Analog zu den Arbeiten von Couret, Kira und Baceiredo sollte eine Bestrahlung mit UV-Licht zu der gewünschten Si≡C-Bindung führen.

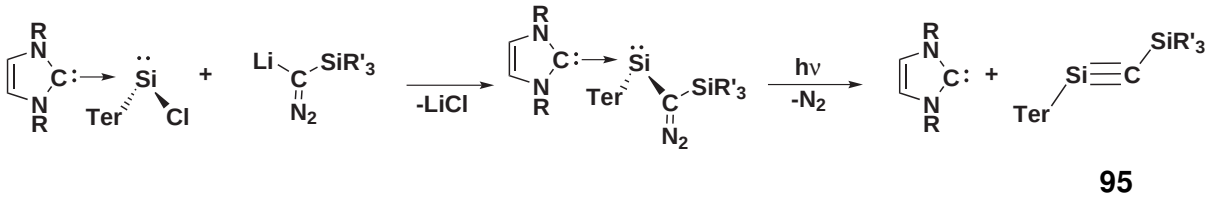


Abbildung 3.5: Möglicher Syntheseweg zu einem terphenylsubstituierten Silin.

Die SiC-Bindungslänge in **95** beträgt 163.7 pm und ist damit kürzer als im verwandten phenylsubstituierten Silin **96**. Die Substituenten zeigen die typische *trans bent*-Abwinklung. Der RSiC-Winkel beträgt 143.5°, der RCSi-Winkel 155.0°. Durch den größeren Terphenylrest im Vergleich zum Phenylrest wird der RSiC-Winkel aufgeweitet. Ein auffälliges Merkmal des terphenylsubstituierten Silins **95** ist die Lage des zentralen Phenylringes des Terphenylsubstituenten. Während der Phenylsubstituent in **96** coplanar zu der Drei-

fachbindung angeordnet ist, ist der mittlere Ring in **95** um 90° gedreht (Abb. 3.6). Das HOMO von **95** ist hauptsächlich im Bereich der Dreifachbindung lokalisiert, wohingegen das HOMO-1 in das aromatische System des Terphenylsubstituenten delokalisiert ist. Durch diese Delokalisation und weitere stabilisierende Effekte der flankierenden Phenylringe wird die gedrehte Position des zentralen Ringes bevorzugt. Das Silin **95** wurde auch hinsichtlich einer Isomerisierung zum Silavinyliden untersucht. Das terphenylsubstituierte Silavinyliden ist das stabiliere Isomer. Der Energiegewinn durch die Isomerisierung zum Silavinyliden beträgt -104.6 kJ mol^{-1}. Die Aktivierungsenergie, die für diese Isomerisierung benötigt wird, beträgt 35.8 kJ mol^{-1}. Diese Kombination der Substituenten, Terphenylrest am Siliciumatom und Trimethylsilylgruppe am Kohlenstoffatom, ist nicht in der Lage, das Silin thermodynamisch zu stabilisieren. Wählt man einen sperrigeren Rest am Kohlenstoffatom, besteht die Möglichkeit, kinetische Stabilität des Silins zu erhöhen, und dadurch einen Zugang zu dieser Verbindungsklasse zu bekommen.

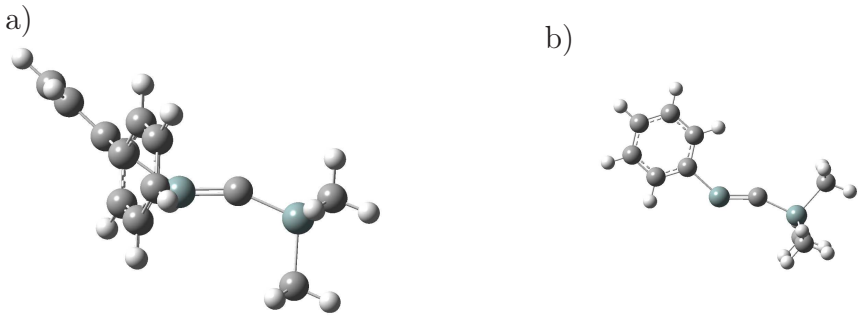


Abbildung 3.6: a) Optimierte Struktur des terphenylsubstituierten Silins **95**; b) optimierte Struktur des phenylsubstituierten Silins $PhSiCSiMe_3$ **96**.

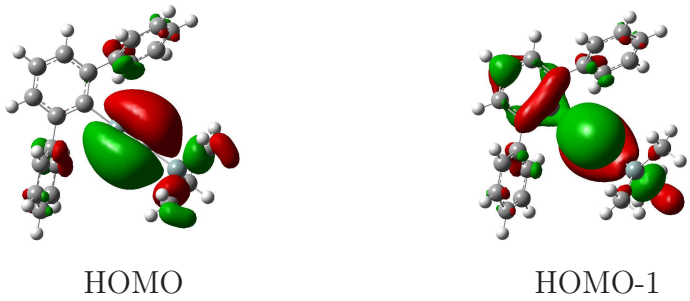


Abbildung 3.7: Molekülorbitale des terphenylsubstituierten Silins **95**.

Diese Untersuchung zeigen den interessanten Charakter der Siline auf. Es ist möglich, durch geeignete Substituentenwahl die thermodynamische und kinetische Stabilität der Siline gegenüber den Strukturisomeren, der Silavinylidene, zu erhöhen. Aminosubstituenten

am Kohlenstoffatom stabilisieren die Siline thermodynamisch. Der Fluorrest stabilisiert das Silin nicht nur thermodynamisch sondern auch auf Grund der hohen Aktivierungsenergie der Isomerisierung auch kinetisch. Ein experimentell mögliches Silin **95** wurde im Hinblick auf die Isomerisierung zum Silavinyliden untersucht. Allerdings ist dieses Molekül thermodynamisch instabil. Die Wahl von größeren Substituenten, entweder am Terphenylgerüst oder an der kohlenstoffgebundenen Silylgruppe, könnte dem jedoch entgegen wirken. Mit der Charakterisierung des Silins **91** ist diese Verbindungsklasse synthetisch zugänglich geworden. Die hier vorgestellten Daten dienen zum Vergleich zukünftiger experimenteller Daten und sollen bei der Identifizierung neuer Derivate helfen.

3.4 Methodischer Teil

Die quantenmechanischen Ergebnisse wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie mit dem Programm Gaussian03[71] gewonnen. Als Dichtefunktional wurde das Hybridfunktional nach Becke mit dem Korrelationsfunktional nach Lee, Young und Parr (B3LYP) verwendet. Anschließende Frequenzanalysen dienten zur Klassifizierung des Moleküls als stationäres Minimum oder Übergangszustand. Die NMR-chemischen Verschiebungen wurden mit der in Gaussian ebenfalls implementierten Methode GIAO und dem Basissatz 6-311+G(2,p) berechnet und auf TMS (^{29}Si) referenziert. Die Geometrien der berechneten Verbindungen sind im elektronischen Anhang aufgelistet.

Tabelle 3.9: Symmetrie, absolute Energie E in Hartree und Anzahl imaginärer Schwingungen (NImag) der berechneten Übergangszustände (B3LYP/6-311G(d,p), Ter = Terphenyl).

R^2Si	CR^1	Symmetrie	Energie	NImag
H	H	C_1	-328.6823967	1
F	F	C_s	-527.2313416	1
F	Ph	C_1	-659.0984415	1
F	NMe_2	C_1	-562.0025208	1
Ph	$SiMe_3$	C_1	-968.5446601	1
F	PH_2	C_1	-769.9579396	1
			TS1	
F	PH_2	C_1	-769.9663522	1
			TS2	
Ter	$SiMe_3$	C_s	-1430.7632656	1

Tabelle 3.10: Symmetrie, absolute Energie E in Hartree und Anzahl imaginärer Schwingungen (NImag) der terphenylsubstituierten Moleküle (B3LYP/6-311G(d,p)).

	Symmetrie	Energie	NImag
$TerSiCSiMe_3$	C_s	-1430.7768919	1
$SiCSiMe_3Ter$	C_s	-1430.7768919	0

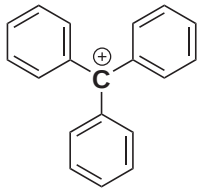
Tabelle 3.11: Punktgruppe und absolute Energien der Siliene R^2SiCR^1 (B3LYP/6-311G(d,p).

R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$	PH_2
H	-328.6855818 C_s	-368.0254554 C_1	-446.6755788 C_1	-559.8188312 C_1	-384.1110536 C_1	-462.7522882 C_1	–	–	-737.4424752 C_1	-670.685609 C_1
Me	-368.0247514 C_1	-407.3602725 C_1	-486.0105366 C_1	-599.1531705 C_1	-423.4411995 C_1	-502.0824941 C_1	-482.6019119 C_1	-467.2842895 C_1	-776.7820319 C_1	-710.0197588 C_1
*i*Pr	-446.6687271 C_1	-486.004088 C_1	-564.6543943 C_1	-677.7971421 C_1	-502.08402 C_1	–	-561.2452188 C_1	-545.9286395 C_1	-855.4259191 C_1	-788.6634487 C_1
Ph	-559.8002143 C_1	-599.1362584 C_1	-677.7867178 C_1	-790.9296664 C_1	-615.218925 C_1	-693.8606491 C_1	-674.3791809 C_1	-659.059712 C_1	-968.557978 C_1	-901.7969646 C_1
NH_2	-384.0824008 C_1	-423.4182557 C_1	-502.0691613 C_1	-615.2130936 C_1	-439.5071166 C_1	-518.1492052 C_1	–	-483.3409327 C_1	-792.8417313 C_1	-726.0893997 C_1
NMe_2	-462.7097591 C_1	-502.0452272 C_1	-580.6961307 C_1	-693.8402326 C_1	-518.134568 C_1	-596.7767727 C_1	-577.2907407 C_1	-561.9686922 C_1	-871.4692184 C_1	-804.7168802 C_1
OMe	-443.2722509 C_1	–	-561.2564534 C_1	–	-498.6974164 C_1	-577.3403022 C_1	-557.8528503 C_1	-542.5332587 C_1	-852.0285475 C_1	–
F	-427.9938675 C_s	-467.3330581 C_1	-545.9827236 C_1	-659.1302381 C_1	-483.4292234 C_1	-562.0729847 C_1	-542.5845581 C_1	-527.2570394 C_s	-836.7534052 C_1	-770.0058604 C_1
$SiMe_3$	–	–	–	–	-792.8608075 C_1	-871.4999634 C_1	-852.028549 C_1	–	-1146.202471 C_1	–
PH_2	-670.6816911 C_1	–	–	–	-726.1037644 C_1	-804.7452597 C_1	–	–	-1079.4390022 C_1	–

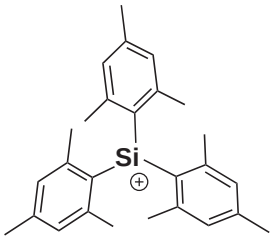
Tabelle 3.12: Punktgruppe und absolute Energien der Silavinylidene Si=CR^{1}R^2(B3LYP/6-311G(d,p).

R^2 \ R^1	H	Me	*i*Pr	Ph	NH_2	NMe_2	OMe	F	$SiMe_3$	PH_2
H	-328.7507220 C_s									
Me	-368.0745837 C_1	-407.3999098 C_1								
*i*Pr	-446.7244049 C_1	-486.0467657 C_1	-564.6870907 C_s							
Ph	-559.8623995 C_1	-599.1843647 C_1	-677.8286745 C_s	-790.9698192 C_1						
NH_2	-384.1208249 C_1	-423.4528395 C_1	-502.1012835 C_1	-615.2431724 C_1	-439.4948728 C_1					
NMe_2	-462.7574639 C_1	-502.0873612 C_1	-580.7347759 C_1	-693.8756142 C_1	-518.1294898 C_1	-596.7627701 C_1				
OMe	-443.2886066 C_1	-482.6165239 C_1	-561.2627789 C_1	-674.4044226 C_1	-498.6636502 C_1	-577.3056558 C_1	-557.8487591 C_1			
F	-427.9919732 C_s	-467.3266572 C_1	-545.9773779 C_1	-659.1114227 C_1	-483.3824443 C_1	-562.0089626 C_1	-542.5553299 C_1	-527.2586653 C_s		
$SiMe_3$	-737.5034320 C_1	-776.8224338 C_1	-855.4665440 C_1	-968.6073302 C_1	-792.8591820 C_1	-871.5049396 C_1	-852.0400516 C_1	-836.7407479 C_1	-1146.2543022 C_1	
PH_2	-670.7304606 C_1	-710.0643194 C_1	-788.7136887 C_1	-901.8513179 C_1	-726.1021207 C_1	-804.7376963 C_1	-785.2791166 C_1	-769.9844069 C_1	-1079.4822214 C_1	-1012.7077534 C_1

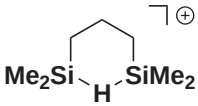
4 Verbindungen



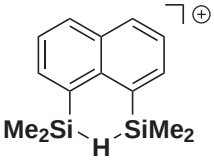
1



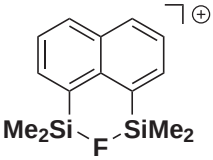
2



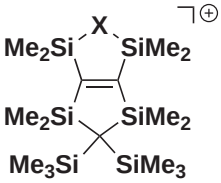
3



4

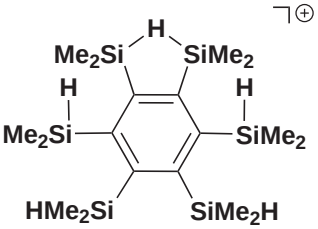


5

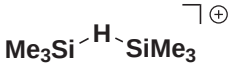


X=Cl, Br

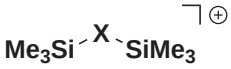
6



7

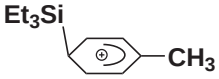


8



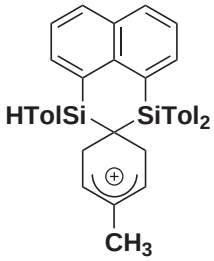
X=Halogen
Pseudohalogen

9

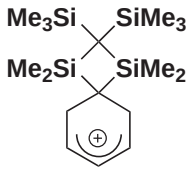


10

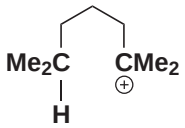
11



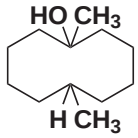
12



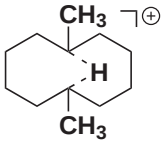
13



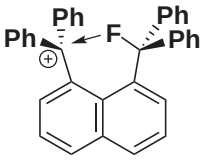
14



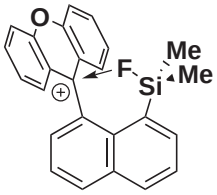
15



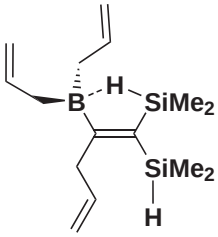
16



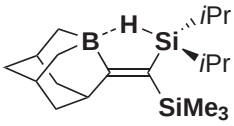
17



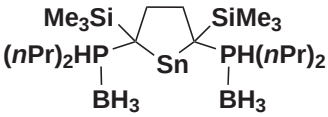
18



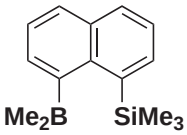
19



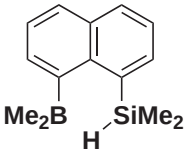
20



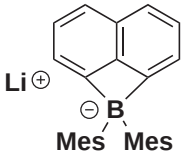
21



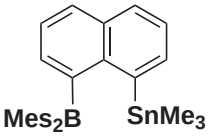
22



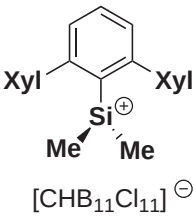
23



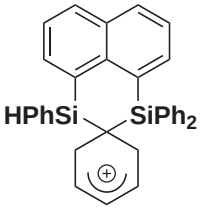
24



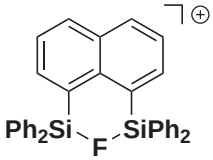
25



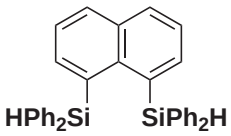
26



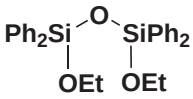
27



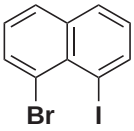
28



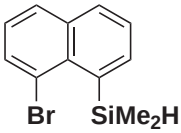
29



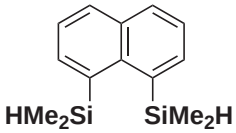
30



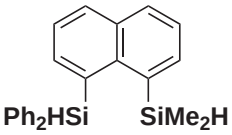
31



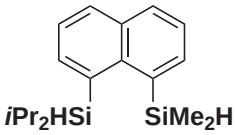
32



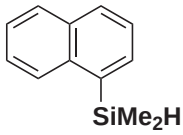
33



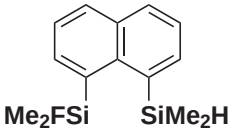
34



35



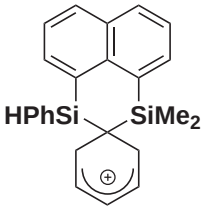
36



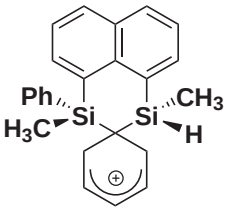
37

$FSiMe_2Cl$

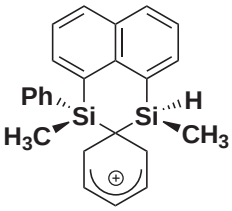
38



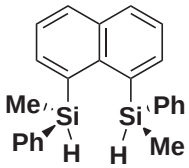
39



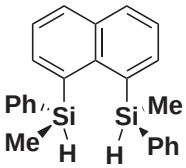
cis-**40**



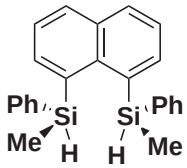
trans-**40**



R,R

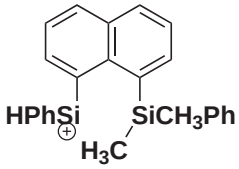


S,S



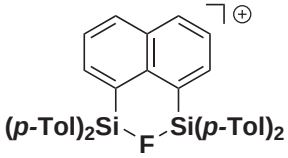
R,S

41

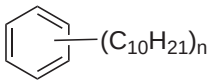


42

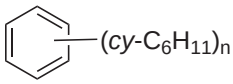
43



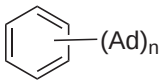
44



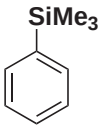
45



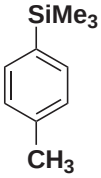
46



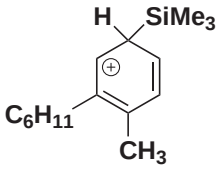
47



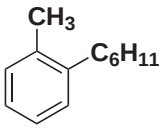
48



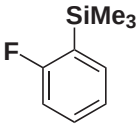
49



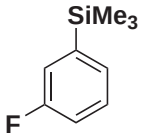
o-**50**



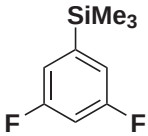
51



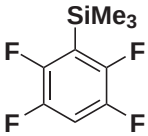
o-**52**



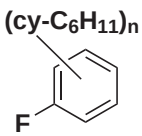
m-**52**



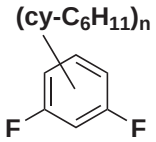
53



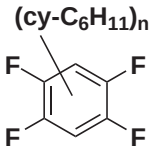
54



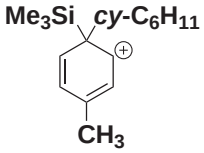
55



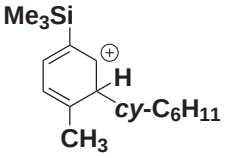
56



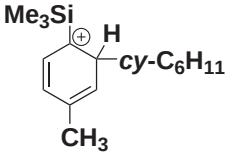
57



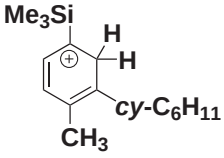
58



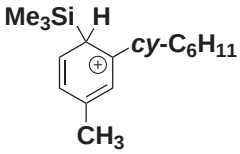
59



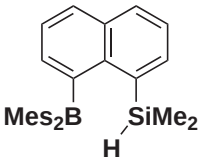
60



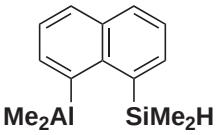
61



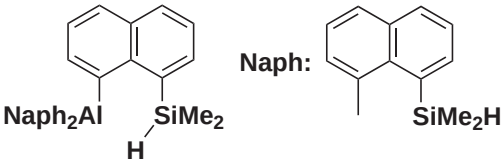
62



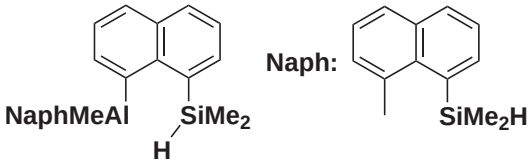
63



64

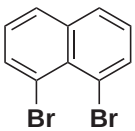


65

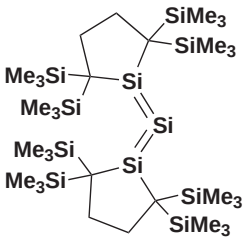


66

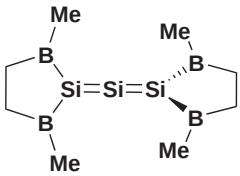
67



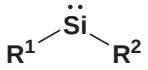
68



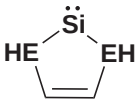
69



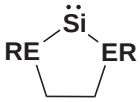
70



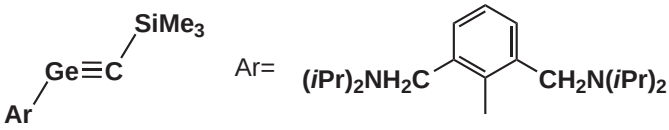
71 $R^1,R^2=H$ **72** $R^1,R^2=F$
73 $R^1,R^2=Li$ **74** $R^1,R^2=H_2B$
75 $R^1,R^2=OH$ **76** $R^1,R^2=H_2N$
77 $R^1,R^2=H_3C$ **78** $R^1,R^2=H_3Si$
79 $R^1,R^2=H_3Ge$ **80** $R^1=H,\ R^2=F$
81 $R^1,R^2=Me_2N$ **82** $R^1,R^2=Me_3Si$



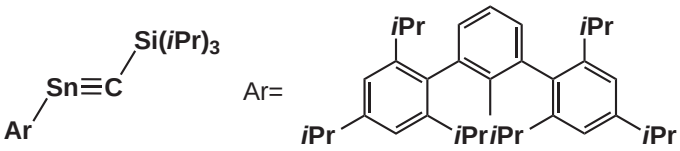
83 E=N
NHS
84 E=B
BHS_{unges}



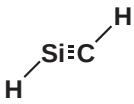
85 E=B, R=Me
BHS_{ges}



86

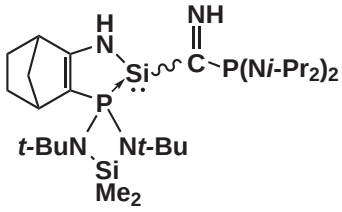


87

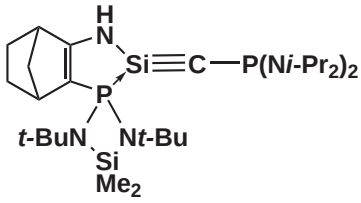


88

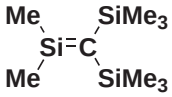
89



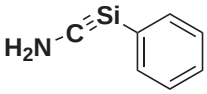
90



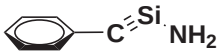
91



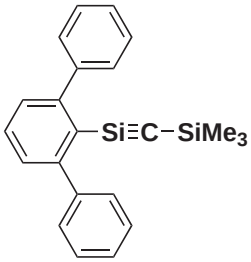
92



93



94



95

96

5 Literaturverzeichnis

[1] J. F. Norris, J. N. Ingraham, W. W. Sanders, *Am. Chem. J.* **1901**, *25*, 54–62.

[2] J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **1901**, *25*, 117.

[3] F. Kehrmann, F. Wentzel, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3815–3819.

[4] F. Kehrmann, F. Wentzel, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 622.

[5] A. Baeyer, V. Villiger, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 1189–1201.

[6] A. Baeyer, V. Villiger, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 3013–3033.

[7] H. Meerwein, *Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 129–175.

[8] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1360–1373.

[9] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532.

[10] Y. Apeloig, in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 1 (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), Wiley, New York **1989**, S. 57–227.

[11] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238.

[12] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001–5008.

[13] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391.

[14] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.

[15] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Ausg., de Gruyter, Berlin, New York **1995**.

[16] T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3033–3036.

[17] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.

[18] A. Sekiguchi, Y. Murakami, N. Fukaya, Y. Kabe, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 530–531.

[19] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.

[20] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580–7583.

[21] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276–7281.

[22] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.

[23] R. Meyer, K. Werner, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1163–1172.

[24] N. Choi, P. D. Lickiss, M. McPartlin, P. C. Masangane, G. L. Veneziani, *Chem. Commun.* **2005**, 6023–6025.

[25] F. Sun, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 77–81.

[26] R. P. Kirchen, T. S. Sorensen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 769–770.

[27] H. Wang, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 184–187.

[28] C. L. Dorsey, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2008**, *27*, 3065–3069.

[29] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, Y. N. Bubnov, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 214–217.

[30] B. Wrackmeyer, W. Milius, O. L. Tok, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4732–4738.

[31] K. Izod, W. McFarlane, B. V. Tyson, I. Carr, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2006**, *25*, 1135–1143.

[32] H. E. Katz, *Organometallics* **1986**, *5*, 2308–2311.

[33] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7640–7645.

[34] M. Schulte, F. P. Gabbaï, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3802–3807.

[35] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2000**.

[36] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431, und enthaltene Referenzen.

[37] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119–2183, und enthaltene Referenzen.

[38] M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361.

[39] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1996**, 1115–1116.

[40] M. F. Kühnel, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2995–2998.

[41] B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559–8560.

[42] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2010**, *29*, 4837–4841.

[43] S. Duttwyler, C. Douvris, N. L. P. Fackler, F. S. Tham, C. A. Reed, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7681–7684.

[44] G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2317–20.

[45] J. Terao, S. A. Begum, Y. Shinohara, M. Tomita, Y. Naitoh, N. Kambe, *Chem. Commun.* **2007**, 855–857.

[46] K. Hirano, K. Fujita, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2555–2557.

[47] V. J. Scott, R. Çelenligil Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853.

[48] M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900–8903.

[49] *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8478.

[50] H. Schmidbaur, O. Minge, R. Weidner, T. Kammel, *Verfahren zur Herstellung von wasserstoffreichen Arylsilanen über Oxa-Sily-Cyclus-Verbindungen und die Oxa-Sila-Cyclus-Zwischenprodukte*, Consortium fuer Elektrochemische Industrie GmbH, Patent DE 103 42 043 B3, **2004**.

[51] F. Cottet, E. Castagnetti, M. Schlosser, *Synthesis* **2005**, 798–803.

[52] R. Panisch, *Intramolekular stabilisierte Organoelementkationen der Gruppe 14: Experiment und Theorie*, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **2008**.

[53] W. Uhlig, U. Thust, A. Tzschach, *Verfahren zur Herstellung fluorierter Mono- und Oligosilane*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Patent DD 289 767 A5, **1983**.

[54] R. Panisch, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu hydridoverbrückten Silylkationen und Silyldikationen*, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt **2004**.

[55] M. P. Andersson, P. Uvdal, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2937–2941.

[56] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545.

[57] L. A. Leites, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 279–323.

[58] J. H. Carpenter, W. J. Jones, R. W. Jotham, L. H. Long, *Spectrochim. Acta, Part A* **1970**, *26*, 1199–1214.

[59] J. H. Carpenter, W. J. Jones, R. W. Jotham, L. H. Long, *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 1721–1734.

[60] A. V. Iogansen, B. V. Rassadin, M. N. Bochkareva, V. A. Dorokhov, B. M. Mikhailov, *J. Appl. Spectrosc.* **1971**, *15*, 1616–1622.

[61] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *Organometallics* **2007**, *26*, 3524–3529.

[62] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190.

[63] N. M. Sergeyev, in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 22 (P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg **1990**, S. 31.

[64] G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York **1973**.

[65] G. A. Olah, R. Krishnamurti, G. K. S. Prakash, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (B. M. Trost, I. Fleming, Hrsg.), Pergamon Press, Oxford **1991**, S. 293.

[66] G. A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon chemistry*, 2. Ausg., Wiley, Hoboken, New York **2003**.

[67] M. D. Sefcik, J. M. S. Henis, P. P. Gaspar, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4329–4334.

[68] S. E. Stein, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (P. J. Linstrom, W. G. Mallard, Hrsg.), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD **2010**.

[69] J. T. Mague, L. Linhardt, I. Medina, D. J. Sattler, M. J. Fink, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep.* **2008**, *E64*, o376.

[70] J. T. Mague, L. Linhardt, I. Medina, D. J. Sattler, M. J. Fink, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *E64*, o375.

[71] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2004**.

[72] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725–727.

[73] N. Wiberg, H. W. Lerner, S. K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1211–1218.

[74] M. Kosa, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10544–10545.

[75] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211.

[76] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853.

[77] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272.

[78] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.

[79] N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448–3456.

[80] N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593–8604.

[81] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, The International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford **1995**.

[82] *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545–559.

[83] F. Biegler-König, J. Schönbohm, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489–1494.

[84] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.

[85] C. Bibal, S. Mazieres, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 952–954.

[86] W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2696–2697.

[87] Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, *16*, 310–312.

[88] M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezzana, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 332–335.

[89] M. Karni, Y. Apeloig, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 61–66.

[90] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cozar, P. Cossio Fernando, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6585–6588.

[91] N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Mueller, *Organometallics* **1987**, *6*, 32–35.

[92] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504.

[93] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.

[94] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Ausg., de Gruyter, Berlin, New York **1995**.

[95] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796.

[96] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800.

[97] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872.

[98] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368–3372.

[99] C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4978–4981.

6 Eigene Veröffentlichungen

[A1] N. Lühmann, R. Panisch, T. Müller, "*A catalytic C–C bond-forming reaction between aliphatic fluorohydrocarbons and arylsilanes*", *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 533–537.

[A2] N. Lühmann, T. Müller, "*Eine Verbindung mit einer Si-C-Dreifachbindung*", *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10240–10242; "*A Compound with a Si-C Triple Bond*", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10042–10044.

Vorträge

- "*Disilyl Cations and Their Use in the Catalytic CF Activation*"
  N. Lühmann
  Eingeladener Vortrag, Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung (29.10.2010)

- "*Disilyl Cations and Their Use in the Catalytic CF Activation*"
  N. Lühmann
  12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Rastede (08.–09.10.2009)

Posterpräsentationen

- "*C-F Activation Processes with Main Group Electrondeficient Compounds*"
  N. Lühmann, T. Müller
  Wöhlertagung 2010, Freiburg (29.09.–01.10.2010)

- "*Structural Variations in Trisilaallenes — From Cumulenes to Donor-stabilized Silicon Atoms*"
  N. Lühmann, T. Müller
  European Silicon Days 2009, Wien, Österreich (20.-22.09.2009)

- "*Mechanistic Insights into C-F Activation Processes with Disilyl Cations*"
  N. Lühmann, R. Panisch, T. Müller
  GDCh-Wissenschaftsforum 2009, Frankfurt (30.08.–02.09.2009)

- "*Fluorine-Bridged Disilyl Cations*"
  N. Lühmann, R. Panisch, T. Müller
  11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Burg Warberg (25.–26.09.2008)

Lebenslauf

Nicole Lühmann

Geburtstag:	15. Mai 1980
Geburtsort:	Soltau, Deutschland
Familienstand:	ledig
Nationalität:	deutsch

Ausbildung

1986–1990	Grundschule Osterwald, Schneverdingen
1990–1992	Orientierungstufe, Schneverdingen
1992–1999	Gymnasialzweig Kooperative Gesamtschule, Schneverdingen Abschluss: Abitur

Berufsausbildung

08.1999– 01.2002	Ausbildung zur Chemielaborantin Beiersdorf AG, Hamburg

Hochschulstudium

10.2002– 10.2007	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Abschluss: Diplom-Chemikerin
11.2007– 01.2011	Promotion an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Berufserfahrung

01.2002– 08.2002	Chemielaborantin Beiersdorf AG, Hamburg QS medical
02.2003– 09.2005	Werksstudentin Beiersdorf AG, Hamburg, QS medical
10.2007– 01.2011	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die zuvor genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Aldenhoven, den 18. Oktober 2011

Nicole Lühmann

Hydronium-Ion 4

E=-1123.9386986, C1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.058162	-0.000133	-0.000237
2	6	0	2.492519	-0.000410	0.016374
3	6	0	0.381949	1.266122	-0.013718
4	6	0	0.381432	-1.266123	-0.012304
5	6	0	3.198547	1.229732	0.021983
6	6	0	3.198049	-1.230819	0.024213
7	6	0	2.533082	2.428227	0.007117
8	6	0	2.532090	-2.429068	0.011435
9	6	0	1.124440	2.439088	-0.013180
10	6	0	1.123456	-2.439386	-0.009462
11	14	0	-1.460338	1.510516	-0.019850
12	14	0	-1.460939	-1.509954	-0.022798
13	1	0	4.282472	1.204807	0.035817
14	1	0	4.281981	-1.206313	0.038096
15	1	0	3.078445	3.363840	0.008991
16	1	0	3.077066	-3.364900	0.015181
17	1	0	0.628296	3.406202	-0.028517
18	1	0	0.626946	-3.406337	-0.023617
19	6	0	-2.181242	2.277342	-1.556577
20	1	0	-1.874077	3.327719	-1.607016
21	1	0	-1.819462	1.787287	-2.462675
22	1	0	-3.273434	2.254053	-1.547389
23	6	0	-2.230091	2.058664	1.585577
24	1	0	-1.951062	3.101553	1.771439
25	1	0	-3.321100	2.011384	1.550581
26	1	0	-1.872494	1.470862	2.433338
27	6	0	-2.234171	-2.062604	1.579397
28	1	0	-3.325100	-2.015323	1.542036
29	1	0	-1.955512	-3.105976	1.763074
30	1	0	-1.878573	-1.477055	2.429548
31	6	0	-2.178881	-2.272191	-1.563202
32	1	0	-1.814933	-1.779820	-2.467176
33	1	0	-1.871990	-3.322541	-1.615833
34	1	0	-3.271085	-2.248478	-1.556314
35	1	0	-2.044565	0.000506	-0.146989

Et3Si-H-SiEt3 8

E=-1054.9432638

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.642259	0.003056	-0.001490
2	6	0	-1.984334	-0.048801	-1.848113
3	1	0	-1.721529	0.924502	-2.276545
4	1	0	-1.303460	-0.777943	-2.301436
5	6	0	-1.985413	1.625900	0.879037
6	1	0	-1.717382	1.509145	1.934774
7	1	0	-1.309346	2.386195	0.472214
8	6	0	-1.979412	-1.573122	0.963766
9	1	0	-1.720036	-2.427332	0.328821

10	1	0	-1.292373	-1.604753	1.816838
11	6	0	-3.440289	-0.415714	-2.219361
12	1	0	-4.162875	0.293121	-1.809335
13	1	0	-3.560588	-0.411630	-3.304469
14	1	0	-3.708601	-1.413811	-1.866002
15	6	0	-3.444239	2.125056	0.755246
16	1	0	-3.569094	3.053489	1.315879
17	1	0	-3.714140	2.332967	-0.282457
18	1	0	-4.162773	1.405367	1.153310
19	6	0	-3.431522	-1.716035	1.476836
20	1	0	-3.550626	-2.667579	1.998706
21	1	0	-3.691669	-0.923433	2.181879
22	1	0	-4.160547	-1.697302	0.663985
23	14	0	1.642276	0.002251	-0.003372
24	6	0	1.978961	1.466390	-1.131764
25	1	0	1.343970	2.298085	-0.805844
26	1	0	1.645778	1.204507	-2.142101
27	6	0	1.967708	-1.708347	-0.707944
28	1	0	1.617531	-2.449826	0.018772
29	1	0	1.340513	-1.832269	-1.598097
30	6	0	1.977775	0.246657	1.829209
31	1	0	1.641401	1.251661	2.107289
32	1	0	1.343338	-0.453083	2.385044
33	6	0	3.441071	-1.992114	-1.082466
34	1	0	4.112529	-1.891055	-0.227441
35	1	0	3.540115	-3.013498	-1.455097
36	1	0	3.794548	-1.323383	-1.869952
37	6	0	3.449865	0.046740	2.258630
38	1	0	3.548138	0.205942	3.334237
39	1	0	3.800497	-0.965407	2.046420
40	1	0	4.123790	0.748135	1.762737
41	6	0	3.451813	1.936647	-1.167279
42	1	0	3.560580	2.767190	-1.867489
43	1	0	3.788029	2.289263	-0.189960
44	1	0	4.130866	1.145839	-1.492619
45	1	0	0.001276	0.003060	0.001226

Dimethylphenylarenium 39

E=-1507.492688

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.007272	-1.060126	0.039426
2	6	0	-2.939975	-2.087707	-0.330151
3	6	0	-0.654528	-1.451324	0.333222
4	6	0	-2.471813	0.299930	0.068732
5	6	0	-2.525940	-3.443701	-0.364945
6	6	0	-4.276605	-1.747701	-0.659505
7	6	0	-1.235553	-3.795930	-0.067548
8	6	0	-4.695869	-0.443357	-0.643863
9	6	0	-0.303605	-2.794366	0.267275
10	6	0	-3.787450	0.571653	-0.284455
11	14	0	0.727237	-0.311871	0.862327
12	14	0	-1.484688	1.779603	0.654357
13	1	0	-3.254029	-4.200322	-0.636233
14	1	0	-4.962435	-2.543361	-0.928995
15	1	0	-0.923842	-4.832903	-0.096100
16	1	0	-5.715857	-0.186688	-0.902968

17	1	0	0.717371	-3.096124	0.474419
18	1	0	-4.150050	1.594185	-0.284169
19	6	0	2.436176	-0.897321	0.404596
20	6	0	2.754719	-1.391246	-0.872482
21	6	0	4.046155	-1.814293	-1.169633
22	6	0	5.042164	-1.753337	-0.194831
23	6	0	4.744740	-1.270413	1.076933
24	6	0	3.452275	-0.843839	1.374072
25	1	0	1.989801	-1.461413	-1.639310
26	1	0	4.276295	-2.197271	-2.157061
27	1	0	6.046847	-2.087530	-0.426225
28	1	0	5.515196	-1.230680	1.837988
29	1	0	3.235198	-0.477680	2.372497
30	6	0	0.412203	1.482399	-0.016568
31	6	0	0.396121	1.343866	-1.443739
32	6	0	1.223116	2.096605	-2.256933
33	6	0	2.101022	3.021388	-1.682349
34	6	0	2.153752	3.198370	-0.296069
35	6	0	1.328625	2.445012	0.518581
36	1	0	-0.287460	0.629326	-1.891366
37	1	0	1.194015	1.972199	-3.332555
38	1	0	2.750861	3.609246	-2.321044
39	1	0	2.840965	3.916667	0.133942
40	1	0	1.383419	2.576268	1.594206
41	6	0	-2.029098	3.377049	-0.164954
42	1	0	-2.116714	3.280670	-1.249084
43	1	0	-3.001052	3.691188	0.226162
44	1	0	-1.322010	4.181736	0.052779
45	6	0	-1.468806	1.983102	2.518243
46	1	0	-2.483419	2.271806	2.813633
47	1	0	-1.222995	1.069346	3.059115
48	1	0	-0.798359	2.780156	2.849946
49	1	0	0.725245	0.044657	2.298515

umgelagert cis-40

E=-1507.4916176

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.162907	-0.837313	0.037609
2	6	0	-3.169641	-1.783365	-0.356184
3	6	0	-0.825368	-1.322465	0.249204
4	6	0	-2.548609	0.541431	0.175422
5	6	0	-2.835962	-3.152827	-0.513786
6	6	0	-4.500837	-1.351792	-0.583770
7	6	0	-1.556196	-3.594719	-0.305924
8	6	0	-4.848079	-0.033476	-0.446247
9	6	0	-0.557268	-2.673904	0.066988
10	6	0	-3.865818	0.904998	-0.075715
11	14	0	0.616840	-0.325950	0.905283
12	14	0	-1.433335	1.942238	0.713047
13	1	0	-3.617719	-3.846053	-0.804350
14	1	0	-5.242114	-2.088898	-0.872215
15	1	0	-1.304651	-4.641320	-0.427402
16	1	0	-5.865692	0.292851	-0.623009
17	1	0	0.449211	-3.049522	0.215820
18	1	0	-4.169583	1.942692	0.011319
19	6	0	2.278475	-0.942509	0.304966

20	6	0	2.469610	-1.403713	-1.009702
21	6	0	3.712048	-1.863868	-1.434589
22	6	0	4.792377	-1.869802	-0.553096
23	6	0	4.625453	-1.416479	0.752729
24	6	0	3.380713	-0.956862	1.177190
25	1	0	1.639205	-1.422391	-1.707914
26	1	0	3.837169	-2.223685	-2.449301
27	1	0	5.759299	-2.231980	-0.882505
28	1	0	5.460907	-1.426127	1.442966
29	1	0	3.274905	-0.618211	2.201937
30	6	0	0.404898	1.566450	0.062942
31	6	0	0.442936	1.422820	-1.362959
32	6	0	1.395472	2.063260	-2.133408
33	6	0	2.350637	2.876335	-1.515160
34	6	0	2.347139	3.064218	-0.129477
35	6	0	1.389139	2.431685	0.641571
36	1	0	-0.295206	0.789360	-1.844624
37	1	0	1.405746	1.936029	-3.208997
38	1	0	3.102465	3.371692	-2.119391
39	1	0	3.088619	3.703767	0.333474
40	1	0	1.383758	2.590140	1.714847
41	1	0	-1.261482	2.044584	2.180138
42	6	0	0.585971	-0.142751	2.771390
43	1	0	0.836495	-1.122311	3.192116
44	1	0	1.310609	0.576553	3.158717
45	1	0	-0.402005	0.125963	3.145289
46	6	0	-1.940219	3.606461	0.018084
47	1	0	-2.071809	3.579240	-1.065744
48	1	0	-2.881774	3.935032	0.466681
49	1	0	-1.189207	4.363669	0.257040

umgelagert trans
E=-1507.487851

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.208358	-0.720952	-0.053309
2	6	0	3.256242	-1.660927	-0.341897
3	6	0	2.530521	0.678167	-0.093715
4	6	0	0.896023	-1.236684	0.233716
5	6	0	4.565006	-1.200162	-0.632381
6	6	0	2.982804	-3.052763	-0.336487
7	6	0	4.851626	0.139957	-0.662866
8	6	0	1.724230	-3.522856	-0.069973
9	6	0	3.826299	1.069694	-0.406872
10	6	0	0.687372	-2.610010	0.208855
11	14	0	1.388974	2.124439	0.222778
12	14	0	-0.563217	-0.232697	0.835964
13	1	0	5.337999	-1.932461	-0.838122
14	1	0	3.793569	-3.740368	-0.551022
15	1	0	5.851355	0.487961	-0.892303
16	1	0	1.518667	-4.586432	-0.070378
17	1	0	4.073805	2.126041	-0.468851
18	1	0	-0.299587	-3.010089	0.414838
19	6	0	-0.485091	1.559185	-0.175039
20	6	0	-0.573631	1.278996	-1.580933
21	6	0	-1.554868	1.838228	-2.376896
22	6	0	-2.494525	2.702441	-1.806819
23	6	0	-2.448587	3.019611	-0.445291

24	6	0	-1.462122	2.467727	0.350282
25	1	0	0.156516	0.610755	-2.026617
26	1	0	-1.597759	1.610513	-3.434839
27	1	0	-3.267808	3.137475	-2.430181
28	1	0	-3.180659	3.695650	-0.020908
29	1	0	-1.430095	2.724616	1.403229
30	6	0	-0.466027	0.099723	2.680889
31	1	0	-0.792817	-0.815533	3.184941
32	1	0	0.558399	0.287256	3.003124
33	1	0	-1.102073	0.913634	3.034457
34	6	0	-2.219757	-0.970795	0.367953
35	6	0	-3.293270	-0.931576	1.274273
36	6	0	-2.434894	-1.570259	-0.885714
37	6	0	-4.534047	-1.470542	0.940716
38	1	0	-3.168281	-0.487419	2.255945
39	6	0	-3.672884	-2.110658	-1.219641
40	1	0	-1.625819	-1.634507	-1.606064
41	6	0	-4.725041	-2.060113	-0.306163
42	1	0	-5.347443	-1.435374	1.656039
43	1	0	-3.816139	-2.576584	-2.187739
44	1	0	-5.688522	-2.483921	-0.564412
45	6	0	1.518940	2.941501	1.903711
46	1	0	1.294191	2.292491	2.748628
47	1	0	2.554025	3.280208	2.016026
48	1	0	0.883772	3.829385	1.960132
49	1	0	1.638052	3.160716	-0.806703

Methylverbrückt
E=-1507.4593161

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.700534	2.038170	-0.116757
2	6	0	-1.007966	3.386128	-0.508059
3	6	0	0.687225	1.644008	-0.183752
4	6	0	-1.767781	1.181332	0.312935
5	6	0	0.033678	4.289548	-0.843229
6	6	0	-2.354378	3.821342	-0.563802
7	6	0	1.352042	3.908678	-0.827627
8	6	0	-3.373262	2.966258	-0.234709
9	6	0	1.673284	2.578398	-0.515154
10	6	0	-3.067873	1.669685	0.219389
11	14	0	1.273665	-0.075952	-0.265641
12	14	0	-1.654314	-0.499985	1.201933
13	1	0	-0.236194	5.303103	-1.119732
14	1	0	-2.561597	4.840173	-0.871182
15	1	0	2.137229	4.609834	-1.080750
16	1	0	-4.405995	3.288736	-0.288542
17	1	0	2.712640	2.276446	-0.572671
18	1	0	-3.898100	1.044155	0.529239
19	6	0	3.037464	-0.525472	-0.077520
20	6	0	3.937939	0.177773	0.749824
21	6	0	5.262150	-0.227354	0.844761
22	6	0	5.708344	-1.333745	0.118395
23	6	0	4.830145	-2.044370	-0.697700
24	6	0	3.499689	-1.651287	-0.790734
25	1	0	3.603059	1.033554	1.325368
26	1	0	5.948610	0.314104	1.484390
27	1	0	6.743720	-1.644612	0.194475
28	1	0	5.179971	-2.904193	-1.255901

29	1	0	2.822924	-2.217796	-1.421927
30	6	0	-2.835785	-0.497782	2.665385
31	1	0	-2.636362	0.336089	3.343712
32	1	0	-3.877235	-0.430298	2.343506
33	1	0	-2.736908	-1.427601	3.232869
34	1	0	0.474349	-1.068973	-0.996593
35	6	0	-2.009859	-1.939253	0.043041
36	6	0	-2.413398	-1.746057	-1.288565
37	6	0	-1.913255	-3.260711	0.515517
38	6	0	-2.704054	-2.828745	-2.116879
39	1	0	-2.508831	-0.740868	-1.686128
40	6	0	-2.200962	-4.343979	-0.310084
41	1	0	-1.618985	-3.457790	1.542553
42	6	0	-2.596479	-4.128815	-1.629400
43	1	0	-3.018823	-2.656839	-3.139887
44	1	0	-2.123523	-5.353899	0.076016
45	1	0	-2.825325	-4.971237	-2.271786
46	1	0	-0.038834	-1.589459	2.699673
47	6	0	0.067325	-0.732069	2.023468
48	1	0	0.356770	0.133581	2.622590
49	1	0	0.974325	-1.063183	1.470163

Methylphenylfluoronium 43
E=-1606.8451953

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.930298	-0.821539	-0.494779
2	6	0	-2.914635	-1.396345	-1.366834
3	6	0	-2.393499	-0.082757	0.649229
4	6	0	-0.541708	-1.028674	-0.820074
5	6	0	-4.293593	-1.154830	-1.139806
6	6	0	-2.508368	-2.207807	-2.458675
7	6	0	-4.711694	-0.383598	-0.086779
8	6	0	-1.183235	-2.453569	-2.705378
9	6	0	-3.756805	0.132046	0.810619
10	6	0	-0.205562	-1.848133	-1.890779
11	14	0	-1.409570	0.427345	2.147035
12	14	0	0.886176	-0.061559	-0.138116
13	1	0	-5.015378	-1.593509	-1.819831
14	1	0	-3.274059	-2.636307	-3.096023
15	1	0	-5.764875	-0.189863	0.074937
16	1	0	-0.881211	-3.087615	-3.529800
17	1	0	-4.124575	0.696194	1.664362
18	1	0	0.839022	-2.023491	-2.129149
19	6	0	-1.505775	-0.745516	3.581300
20	1	0	-2.490818	-0.674801	4.053179
21	1	0	-1.365377	-1.781282	3.264546
22	1	0	-0.756541	-0.503618	4.339677
23	6	0	-1.458978	2.228109	2.587184
24	1	0	-2.462853	2.507072	2.922589
25	1	0	-0.768172	2.450343	3.404715
26	1	0	-1.206461	2.857065	1.731116
27	9	0	0.274001	0.168135	1.598909
28	6	0	0.999973	1.702934	-0.683792
29	6	0	1.874241	2.605887	-0.046860
30	6	0	0.210477	2.168432	-1.750524
31	6	0	1.952168	3.929798	-0.465206
32	1	0	2.495733	2.277873	0.779978

33	6	0	0.296931	3.492757	-2.171309
34	1	0	-0.472455	1.495082	-2.256453
35	6	0	1.165663	4.372361	-1.529201
36	1	0	2.627181	4.615390	0.033389
37	1	0	-0.312261	3.837413	-2.998447
38	1	0	1.232250	5.403106	-1.857460
39	6	0	2.459604	-0.986198	0.115046
40	6	0	3.695628	-0.441739	-0.279015
41	6	0	2.440355	-2.268710	0.697454
42	6	0	4.875071	-1.156654	-0.091560
43	1	0	3.738550	0.537351	-0.742033
44	6	0	3.620975	-2.975950	0.889570
45	1	0	1.500110	-2.720464	0.996214
46	6	0	4.838176	-2.419563	0.495252
47	1	0	5.820549	-0.729573	-0.403924
48	1	0	3.594916	-3.960621	1.341029
49	1	0	5.757562	-2.974423	0.641849

A
E=-1263.7359667

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.704659	0.024794	-0.003405
2	6	0	-3.137010	0.051787	-0.041662
3	6	0	-1.044891	-1.248920	-0.060840
4	6	0	-1.002443	1.273111	0.096344
5	6	0	-3.858952	-1.159903	-0.190808
6	6	0	-3.819216	1.290811	0.071853
7	6	0	-3.208309	-2.363034	-0.291001
8	6	0	-3.130468	2.467723	0.215471
9	6	0	-1.801622	-2.402414	-0.212405
10	6	0	-1.720638	2.453931	0.217548
11	14	0	0.775340	-1.516305	0.228484
12	14	0	0.835171	1.450125	-0.122024
13	1	0	-4.941986	-1.117958	-0.224432
14	1	0	-4.903300	1.289922	0.046351
15	1	0	-3.765840	-3.283425	-0.413636
16	1	0	-3.659055	3.407923	0.313663
17	1	0	-1.319067	-3.374946	-0.262517
18	1	0	-1.203596	3.405306	0.306048
19	6	0	1.727741	-2.339045	-1.143430
20	1	0	1.527824	-3.415413	-1.137120
21	1	0	1.444251	-1.952636	-2.124092
22	1	0	2.799976	-2.192786	-1.000390
23	6	0	1.250466	-2.030636	1.955415
24	1	0	0.935690	-3.066455	2.120677
25	1	0	2.332078	-1.981005	2.100097
26	1	0	0.759556	-1.413353	2.710621
27	6	0	1.733767	2.449172	1.166392
28	1	0	2.810984	2.298421	1.074376
29	1	0	1.528462	3.514352	1.017633
30	1	0	1.419900	2.186172	2.178243
31	6	0	1.446109	1.655681	-1.869181
32	1	0	2.516539	1.446424	-1.923298
33	1	0	0.915244	1.004506	-2.566572
34	1	0	1.281846	2.688969	-2.191665
35	6	0	5.382877	0.034297	-0.046443
36	1	0	5.692826	-0.015527	0.997166
37	1	0	5.750888	0.946823	-0.514831

38	1	0	5.728794	-0.842574	-0.593310
39	1	0	1.396854	-0.029784	0.212343
40	9	0	3.969720	0.053269	-0.088766

TS_{AB}
E=-1263.7081017, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.325898	-0.334583	-0.029337
2	6	0	-2.657875	-0.840562	-0.210784
3	6	0	-1.156130	1.073215	0.182046
4	6	0	-0.242425	-1.294162	-0.088842
5	6	0	-3.774002	0.014621	-0.033396
6	6	0	-2.862825	-2.192365	-0.590547
7	6	0	-3.596721	1.337521	0.278119
8	6	0	-1.809802	-3.051368	-0.777572
9	6	0	-2.290867	1.858851	0.346840
10	6	0	-0.507513	-2.604275	-0.499796
11	14	0	0.450457	2.031036	-0.081895
12	14	0	1.372288	-1.176792	0.768516
13	1	0	-4.769528	-0.396951	-0.156018
14	1	0	-3.880458	-2.535404	-0.743053
15	1	0	-4.448468	1.989724	0.428187
16	1	0	-1.974079	-4.073505	-1.094696
17	1	0	-2.184952	2.927282	0.509957
18	1	0	0.298444	-3.323676	-0.578351
19	6	0	0.727493	3.360681	1.214057
20	1	0	-0.034893	4.141456	1.139545
21	1	0	0.697865	2.967319	2.232448
22	1	0	1.696920	3.844509	1.065771
23	6	0	0.502141	2.726422	-1.826477
24	1	0	-0.307461	3.448193	-1.969344
25	1	0	1.443935	3.247030	-2.022037
26	1	0	0.376190	1.942479	-2.577622
27	6	0	2.464774	-2.680522	0.700119
28	1	0	3.457598	-2.427904	1.076646
29	1	0	2.044525	-3.445760	1.362438
30	1	0	2.574401	-3.104158	-0.297595
31	6	0	1.566082	-0.269575	2.376795
32	1	0	2.529461	0.242825	2.433370
33	1	0	0.767989	0.448308	2.561509
34	1	0	1.551737	-1.022991	3.173124
35	6	0	3.756980	0.400020	-1.678371
36	1	0	3.037311	0.550385	-2.479801
37	1	0	4.669797	-0.065158	-2.043552
38	1	0	3.967320	1.324494	-1.145253
39	1	0	1.560881	1.022692	0.030396
40	9	0	3.182952	-0.520457	-0.743987

B
E=-1263.7115441

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.831367	0.881078	-0.031602
2	6	0	-1.690461	2.033317	0.072631
3	6	0	-1.453535	-0.401757	-0.222899

4	6	0	0.599027	1.130736	0.066325
5	6	0	-3.080297	1.923481	-0.183699
6	6	0	-1.166987	3.295731	0.450609
7	6	0	-3.634744	0.713903	-0.503222
8	6	0	0.170728	3.473858	0.689070
9	6	0	-2.821038	-0.433359	-0.479882
10	6	0	1.043586	2.402074	0.448768
11	14	0	-0.792364	-2.135773	0.203589
12	14	0	1.960229	0.182561	-0.735139
13	1	0	-3.692222	2.815963	-0.117502
14	1	0	-1.855886	4.127587	0.550019
15	1	0	-4.692000	0.625657	-0.721791
16	1	0	0.561850	4.435084	0.997825
17	1	0	-3.310411	-1.389822	-0.637663
18	1	0	2.105038	2.603799	0.528417
19	6	0	-1.272094	-3.405653	-1.097792
20	1	0	-2.355188	-3.544470	-1.147147
21	1	0	-0.928077	-3.134928	-2.098627
22	1	0	-0.835434	-4.376462	-0.845946
23	6	0	-1.452584	-2.620847	1.898625
24	1	0	-2.544138	-2.684530	1.890330
25	1	0	-1.067621	-3.599827	2.199553
26	1	0	-1.175344	-1.894343	2.667404
27	6	0	3.579257	1.074931	-0.951495
28	1	0	4.329542	0.368645	-1.316993
29	1	0	3.472563	1.859812	-1.706724
30	1	0	3.966141	1.536595	-0.041739
31	6	0	1.640445	-0.997378	-2.128700
32	1	0	2.152540	-1.949904	-1.972912
33	1	0	0.580195	-1.189118	-2.286409
34	1	0	2.050566	-0.550678	-3.040636
35	6	0	2.626956	-1.087254	2.133786
36	1	0	1.906762	-0.323351	2.411830
37	1	0	3.625787	-0.894368	2.512136
38	1	0	2.279297	-2.093669	2.339652
39	1	0	0.689824	-2.096358	0.299166
40	9	0	2.760529	-1.022613	0.668479

D
E=-1223.2881856

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.112132	-0.000145	-0.000010
2	6	0	-2.545077	-0.000397	0.000031
3	6	0	-0.434566	1.256814	-0.177523
4	6	0	-0.434099	-1.256862	0.177437
5	6	0	-3.251399	1.198001	-0.280821
6	6	0	-3.250962	-1.199044	0.280901
7	6	0	-2.585517	2.367222	-0.544130
8	6	0	-2.584646	-2.368035	0.544127
9	6	0	-1.178699	2.394032	-0.468908
10	6	0	-1.177822	-2.394344	0.468829
11	14	0	1.317694	1.609129	0.320471
12	14	0	1.318321	-1.608614	-0.320503
13	1	0	-4.335406	1.171221	-0.286854
14	1	0	-4.334978	-1.172645	0.287002
15	1	0	-3.130245	3.273553	-0.777748
16	1	0	-3.129036	-3.274574	0.777727
17	1	0	-0.682161	3.347905	-0.622941

18	1	0	-0.680953	-3.348056	0.622796
19	6	0	1.616397	1.773440	2.143561
20	1	0	1.223470	2.734340	2.491022
21	1	0	1.110806	0.988869	2.711086
22	1	0	2.684025	1.748707	2.377131
23	6	0	2.282664	2.764350	-0.760032
24	1	0	1.967306	3.798360	-0.589215
25	1	0	3.348247	2.711038	-0.521087
26	1	0	2.149026	2.543374	-1.820819
27	6	0	1.617034	-1.773802	-2.143508
28	1	0	2.684593	-1.747343	-2.377223
29	1	0	1.225813	-2.735681	-2.490179
30	1	0	1.109985	-0.990563	-2.711569
31	6	0	2.283672	-2.763076	0.760483
32	1	0	2.150090	-2.541668	1.821186
33	1	0	1.968450	-3.797217	0.590178
34	1	0	3.349225	-2.709736	0.521415
35	9	0	2.105382	0.000444	-0.000454

E
E=-1633.2020983

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.683826	-0.487753	-0.115588
2	6	0	-2.864754	-1.071974	-0.700416
3	6	0	-1.514027	0.941126	-0.266545
4	6	0	-0.780132	-1.396104	0.564114
5	6	0	-3.714662	-0.305478	-1.540389
6	6	0	-3.216398	-2.421192	-0.446104
7	6	0	-3.453202	1.012427	-1.787232
8	6	0	-2.421954	-3.221415	0.327200
9	6	0	-2.379373	1.626068	-1.113502
10	6	0	-1.190846	-2.713762	0.775142
11	14	0	-0.559097	2.112071	0.856903
12	14	0	1.036817	-1.280354	1.041994
13	1	0	-4.578343	-0.792047	-1.979764
14	1	0	-4.132928	-2.805743	-0.879695
15	1	0	-4.086964	1.595238	-2.444478
16	1	0	-2.697153	-4.245705	0.545720
17	1	0	-2.259972	2.694839	-1.246507
18	1	0	-0.536490	-3.414475	1.280880
19	6	0	-1.106006	1.935751	2.634822
20	1	0	-2.118544	2.338423	2.736721
21	1	0	-1.136728	0.898794	2.974914
22	1	0	-0.460059	2.504389	3.309996
23	6	0	-0.610656	3.892752	0.299348
24	1	0	-1.602232	4.335944	0.419660
25	1	0	0.078073	4.470136	0.923506
26	1	0	-0.302210	4.024093	-0.740686
27	6	0	1.930995	-2.914031	0.812019
28	1	0	3.012275	-2.753192	0.840274
29	1	0	1.699968	-3.590926	1.639951
30	1	0	1.675385	-3.420677	-0.119493
31	6	0	1.643057	-0.516413	2.632034
32	1	0	2.736169	-0.504566	2.647453
33	1	0	1.282845	0.487003	2.831561
34	1	0	1.315517	-1.176164	3.444496
35	9	0	1.052317	1.695917	0.779944
36	1	0	1.708493	-0.443606	-0.191674

37	14	0	2.793421	0.076464	-1.305325
38	6	0	4.139632	0.801859	-0.245135
39	1	0	4.897815	1.252466	-0.895274
40	1	0	3.743750	1.585238	0.403409
41	1	0	4.641072	0.048917	0.367051
42	6	0	3.240977	-1.487218	-2.217881
43	1	0	3.757384	-2.215758	-1.590791
44	1	0	2.367455	-1.964675	-2.668092
45	1	0	3.920712	-1.218773	-3.034879
46	6	0	1.806823	1.282121	-2.322643
47	1	0	0.836063	0.876260	-2.614458
48	1	0	1.651683	2.217190	-1.785178
49	1	0	2.366249	1.499014	-3.239586

TS_{EF}
E=-1633.1836046

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.835810	-0.105153	-0.138180
2	6	0	3.171322	-0.248072	-0.654079
3	6	0	1.013864	-1.297789	-0.094605
4	6	0	1.432374	1.209774	0.297317
5	6	0	3.573897	-1.454529	-1.285692
6	6	0	4.106923	0.810387	-0.538466
7	6	0	2.721196	-2.519535	-1.380892
8	6	0	3.748633	2.002145	0.031877
9	6	0	1.469098	-2.444704	-0.739713
10	6	0	2.404493	2.202049	0.395085
11	14	0	-0.323897	-1.675089	1.158352
12	14	0	-0.295925	1.976931	0.410022
13	1	0	4.578239	-1.513430	-1.690722
14	1	0	5.113357	0.655512	-0.911220
15	1	0	3.020519	-3.431716	-1.882323
16	1	0	4.466544	2.804934	0.147252
17	1	0	0.868897	-3.346807	-0.719437
18	1	0	2.127790	3.198873	0.725035
19	6	0	0.115436	-1.142835	2.888458
20	1	0	0.848262	-1.852209	3.286867
21	1	0	0.565726	-0.151313	2.935526
22	1	0	-0.755096	-1.168429	3.549421
23	6	0	-0.931140	-3.439125	1.127877
24	1	0	-0.151920	-4.129755	1.460405
25	1	0	-1.767874	-3.536269	1.825896
26	1	0	-1.277925	-3.768610	0.146423
27	6	0	-0.353739	3.585283	-0.561626
28	1	0	-1.385191	3.934828	-0.667050
29	1	0	0.197303	4.378097	-0.048077
30	1	0	0.077683	3.474639	-1.558881
31	6	0	-1.030758	2.230329	2.118815
32	1	0	-1.917380	2.867395	2.057676
33	1	0	-1.313250	1.300522	2.611409
34	1	0	-0.306317	2.741798	2.760309
35	9	0	-1.742822	-0.790017	0.739552
36	1	0	-1.246312	1.058971	-0.366824
37	14	0	-2.847978	0.088416	-1.041381
38	6	0	-4.008283	1.134570	-0.040100
39	1	0	-5.010107	1.026948	-0.472668
40	1	0	-4.058932	0.794505	0.995644
41	1	0	-3.745747	2.192950	-0.056525

42	6	0	-2.208337	0.757444	-2.663227
43	1	0	-2.037691	1.834001	-2.640596
44	1	0	-1.280267	0.262970	-2.961109
45	1	0	-2.956608	0.533588	-3.433199
46	6	0	-3.378084	-1.680486	-1.274390
47	1	0	-2.575930	-2.300091	-1.681134
48	1	0	-3.753822	-2.137244	-0.359507
49	1	0	-4.185591	-1.676614	-2.017226

F
E=-1633.211081

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.938712	-0.539555	-0.083412
2	6	0	3.119857	-1.242058	-0.515347
3	6	0	0.731839	-1.332396	0.073053
4	6	0	2.055666	0.875183	0.159334
5	6	0	3.038349	-2.583956	-0.966838
6	6	0	4.383772	-0.599580	-0.509296
7	6	0	1.849828	-3.264170	-0.964788
8	6	0	4.497740	0.709151	-0.126627
9	6	0	0.722711	-2.647223	-0.397023
10	6	0	3.327900	1.437067	0.161034
11	14	0	-0.663641	-1.036074	1.255190
12	14	0	0.708002	2.212804	0.058036
13	1	0	3.945415	-3.064431	-1.317354
14	1	0	5.255053	-1.167159	-0.816491
15	1	0	1.786120	-4.281267	-1.331054
16	1	0	5.463478	1.199028	-0.096636
17	1	0	-0.169129	-3.253230	-0.290265
18	1	0	3.440693	2.499825	0.353290
19	6	0	-0.427421	0.105434	2.703714
20	1	0	-0.293975	-0.513136	3.597315
21	1	0	0.447224	0.746384	2.606011
22	1	0	-1.305785	0.733513	2.869630
23	6	0	-1.584217	-2.573656	1.775280
24	1	0	-0.914097	-3.242646	2.322788
25	1	0	-2.397100	-2.299177	2.453376
26	1	0	-2.013750	-3.138979	0.946525
27	6	0	0.741161	2.950259	-1.675527
28	1	0	-0.044606	3.701980	-1.798019
29	1	0	1.698642	3.440305	-1.872562
30	1	0	0.605028	2.183393	-2.442903
31	6	0	0.952652	3.553388	1.356819
32	1	0	0.144912	4.288226	1.289321
33	1	0	0.957255	3.156060	2.374553
34	1	0	1.890420	4.095421	1.209897
35	9	0	-2.100466	-0.290824	0.311276
36	1	0	-0.636360	1.610960	0.257040
37	14	0	-3.477718	0.181908	-0.748251
38	6	0	-4.101872	1.718252	0.082549
39	1	0	-4.956764	2.112469	-0.477114
40	1	0	-4.442633	1.519908	1.101713
41	1	0	-3.339420	2.499413	0.115522
42	6	0	-2.662902	0.418930	-2.396800
43	1	0	-1.936744	1.234036	-2.376835
44	1	0	-2.156701	-0.489266	-2.733048
45	1	0	-3.422210	0.668540	-3.145531

46	6	0	-4.598041	-1.293607	-0.623346
47	1	0	-4.129766	-2.200527	-1.013357
48	1	0	-4.918721	-1.479693	0.404488
49	1	0	-5.499703	-1.112232	-1.218097

TS_{FA}
E=-1633.1866743
NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.821876	-0.274985	0.020122
2	6	0	4.134304	-0.748548	0.341365
3	6	0	1.877110	-1.242914	-0.471419
4	6	0	2.516589	1.117336	0.149179
5	6	0	4.505472	-2.078109	0.004055
6	6	0	5.058326	0.125012	0.964709
7	6	0	3.633313	-2.936922	-0.620979
8	6	0	4.709683	1.427913	1.219822
9	6	0	2.307159	-2.524305	-0.843958
10	6	0	3.467204	1.920638	0.772111
11	14	0	0.122376	-1.317412	-0.031961
12	14	0	1.159188	2.003581	-0.873288
13	1	0	5.514271	-2.404498	0.233403
14	1	0	6.043224	-0.247210	1.223304
15	1	0	3.944614	-3.933090	-0.908866
16	1	0	5.407508	2.097437	1.708238
17	1	0	1.609449	-3.238269	-1.271404
18	1	0	3.281275	2.982996	0.883073
19	6	0	-0.427078	-0.858068	1.670073
20	1	0	-0.349861	-1.762483	2.288018
21	1	0	0.200620	-0.088251	2.118188
22	1	0	-1.472788	-0.545649	1.660013
23	6	0	-1.055344	-2.283676	-1.075584
24	1	0	-0.684573	-2.456792	-2.086099
25	1	0	-1.278124	-3.246199	-0.601578
26	1	0	-1.999039	-1.730792	-1.113756
27	6	0	1.663261	3.791698	-1.148294
28	1	0	0.973055	4.254425	-1.859461
29	1	0	1.622776	4.380778	-0.227761
30	1	0	2.669921	3.873078	-1.564242
31	6	0	-0.591946	1.989132	-0.151005
32	1	0	-1.172560	2.745392	-0.689708
33	1	0	-1.163722	1.060971	-0.260409
34	1	0	-0.603100	2.259189	0.908289
35	9	0	-3.351895	-0.337937	0.124061
36	1	0	1.115655	1.276232	-2.172231
37	14	0	-4.990993	0.013835	0.188924
38	6	0	-5.179543	1.725041	-0.534676
39	1	0	-6.230584	2.029873	-0.526688
40	1	0	-4.618195	2.468419	0.037823
41	1	0	-4.835622	1.762832	-1.571946
42	6	0	-5.833860	-1.300971	-0.835543
43	1	0	-5.493094	-1.284648	-1.874549
44	1	0	-5.655107	-2.302309	-0.434072
45	1	0	-6.916621	-1.141836	-0.845030
46	6	0	-5.458391	-0.067878	1.995076
47	1	0	-5.275948	-1.061475	2.413711
48	1	0	-4.900344	0.660022	2.590473
49	1	0	-6.522828	0.150885	2.124955

Me_3SiF
E=-509.2744832

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000148	0.000046	0.023271
2	6	0	1.182291	-1.343931	-0.526443
3	1	0	2.191303	-1.163855	-0.145186
4	1	0	0.859995	-2.325999	-0.169312
5	1	0	1.241690	-1.389007	-1.618511
6	6	0	-1.754336	-0.351229	-0.529208
7	1	0	-2.098114	-1.322215	-0.162048
8	1	0	-2.446023	0.410521	-0.158737
9	1	0	-1.825674	-0.363379	-1.621457
10	6	0	0.573908	1.695000	-0.527126
11	1	0	-0.096325	2.478114	-0.162032
12	1	0	1.578542	1.913623	-0.154468
13	1	0	0.601563	1.761732	-1.619306
14	9	0	-0.002246	0.000086	1.664658

Me3SiH
E=-409.9318371

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	-0.000610	-0.000792	1.868957
2	14	0	0.000239	-0.000233	0.375794
3	6	0	-1.366861	-1.157433	-0.222497
4	1	0	-1.205231	-2.178497	0.135134
5	1	0	-2.346677	-0.831256	0.138338
6	1	0	-1.409308	-1.190719	-1.315610
7	6	0	-0.319302	1.762378	-0.222203
8	1	0	-1.285396	2.131696	0.133894
9	1	0	0.451557	2.449149	0.139404
10	1	0	-0.325464	1.815533	-1.315429
11	6	0	1.686017	-0.604578	-0.222419
12	1	0	2.489729	0.044035	0.138002
13	1	0	1.892645	-1.617762	0.134499
14	1	0	1.736287	-0.620331	-1.315595

CH_3F
E=-139.7828379

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	0.993081	-0.375054	0.962089
2	6	0	0.634840	0.000005	0.000005
3	1	0	0.993352	-0.645734	-0.805727
4	1	0	0.993461	1.020644	-0.156225
5	9	0	-0.754326	0.000013	-0.000018

CH_4

E=-40.5337439

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	1	0	0.973128	0.016333	-0.492354
2	6	0	0.000076	0.000043	-0.000062
3	1	0	-0.779714	-0.183207	-0.740416
4	1	0	-0.178216	0.960462	0.485273
5	1	0	-0.015653	-0.793846	0.747870

p-Me_3SiToluol
E=-680.373131

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.723490	1.209264	0.003297
2	6	0	2.831830	0.001878	0.009155
3	1	0	0.212317	2.166658	0.004967
4	6	0	4.341077	-0.011619	-0.012922
5	1	0	4.742295	-0.807525	0.619862
6	1	0	4.717644	-0.182432	-1.027509
7	1	0	4.753427	0.938081	0.334624
8	6	0	2.117516	1.201580	0.008936
9	1	0	2.657575	2.143676	0.015395
10	14	0	-1.912016	0.002294	-0.001643
11	6	0	-2.572851	1.771774	-0.024341
12	1	0	-3.667183	1.765575	-0.025728
13	1	0	-2.249318	2.338948	0.853347
14	1	0	-2.246746	2.316198	-0.915384
15	6	0	-2.532234	-0.919287	-1.531629
16	1	0	-2.161655	-1.948273	-1.557724
17	1	0	-3.625973	-0.961489	-1.548897
18	1	0	-2.200521	-0.426489	-2.450060
19	6	0	-2.534994	-0.881654	1.549337
20	1	0	-3.628696	-0.925216	1.565328
21	1	0	-2.162508	-1.908982	1.601817
22	1	0	-2.206012	-0.365517	2.455865
23	6	0	-0.018535	0.019301	-0.000304
24	6	0	2.102038	-1.192347	0.008480
25	1	0	2.631218	-2.140783	0.014468
26	6	0	0.711516	-1.182136	0.002982
27	1	0	0.189237	-2.135064	0.004695

p-Cyclohexyltoluol
E=-506.3749927

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.710708	1.171379	0.037918
2	6	0	-3.279967	-0.102119	-0.011900
3	6	0	-2.411963	-1.199153	-0.055801
4	6	0	-1.032111	-1.028208	-0.045363
5	6	0	-0.458735	0.249104	0.007923
6	6	0	-1.327407	1.342221	0.048436
7	1	0	-3.355801	2.044148	0.067557

8	1	0	-2.823327	-2.203212	-0.100646
9	1	0	-0.916217	2.346446	0.085616
10	6	0	1.046015	0.450000	0.017903
11	6	0	1.718538	-0.171453	1.262456
12	6	0	1.722669	-0.068458	-1.270649
13	1	0	1.225867	1.532619	0.062244
14	6	0	3.234666	0.071371	1.274205
15	1	0	1.524236	-1.251139	1.275522
16	1	0	1.259760	0.236652	2.168628
17	6	0	3.238895	0.173898	-1.258269
18	1	0	1.528892	-1.143518	-1.372120
19	1	0	1.266707	0.411818	-2.142202
20	6	0	3.900454	-0.433023	-0.013362
21	1	0	3.683258	-0.411709	2.148463
22	1	0	3.426610	1.146981	1.381939
23	1	0	3.689978	-0.237664	-2.167158
24	1	0	3.431732	1.254479	-1.278516
25	1	0	4.970797	-0.202793	-0.002214
26	1	0	3.817635	-1.526933	-0.057798
27	1	0	-0.394533	-1.905270	-0.082647
28	6	0	-4.777303	-0.296058	0.003110
29	1	0	-5.085769	-1.078044	-0.695990
30	1	0	-5.127722	-0.593440	0.997599
31	1	0	-5.300360	0.623575	-0.267914

o-Cyclohexyltoluol
E=-506.3676945

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-3.012344	-1.476507	0.179935
2	6	0	-3.678929	-0.272590	-0.011849
3	6	0	-2.938479	0.895997	-0.150578
4	6	0	-1.538635	0.907311	-0.102500
5	6	0	-0.855952	-0.316233	0.088557
6	6	0	-1.622388	-1.482705	0.226441
7	1	0	-3.564174	-2.403324	0.290874
8	1	0	-4.761845	-0.239567	-0.055860
9	1	0	-3.458144	1.836897	-0.302941
10	1	0	-1.106183	-2.426188	0.373978
11	6	0	0.661781	-0.485318	0.130034
12	6	0	1.338866	-0.310411	-1.250195
13	6	0	1.393096	0.337004	1.214106
14	1	0	0.825770	-1.535938	0.402954
15	6	0	2.835717	-0.651005	-1.187466
16	1	0	1.219937	0.718879	-1.604674
17	1	0	0.835938	-0.949443	-1.982591
18	6	0	2.886074	-0.022719	1.268432
19	1	0	1.298479	1.407388	1.011894
20	1	0	0.922910	0.158102	2.186518
21	6	0	3.558579	0.155457	-0.099754
22	1	0	3.300003	-0.474882	-2.163335
23	1	0	2.952193	-1.722204	-0.977024
24	1	0	3.390035	0.591592	2.021789
25	1	0	2.997557	-1.065553	1.592862
26	1	0	4.611386	-0.140353	-0.046172
27	1	0	3.547656	1.219460	-0.370657
28	6	0	-0.853977	2.252310	-0.235185
29	1	0	-0.550480	2.644474	0.740604
30	1	0	0.037110	2.217341	-0.861823
31	1	0	-1.538602	2.979783	-0.676273

m-Cyclohexyltoluol
E= -506.3750291

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.685782	-1.706628	0.000054
2	6	0	-3.373662	-0.495985	-0.000038
3	6	0	-2.675862	0.714574	-0.000086
4	6	0	-1.277939	0.677182	-0.000068
5	6	0	-0.566465	-0.527080	0.000024
6	6	0	-1.294255	-1.722025	0.000089
7	1	0	-3.236359	-2.641220	0.000076
8	1	0	-4.458861	-0.489942	-0.000085
9	1	0	-0.764380	-2.669408	0.000141
10	6	0	0.952352	-0.551190	0.000028
11	6	0	1.556243	0.092229	-1.268287
12	6	0	1.556236	0.092362	1.268279
13	1	0	1.255691	-1.606482	0.000084
14	6	0	3.090238	0.024270	-1.267463
15	1	0	1.239881	1.140984	-1.326677
16	1	0	1.152812	-0.403075	-2.157128
17	6	0	3.090231	0.024402	1.267471
18	1	0	1.239874	1.141124	1.326555
19	1	0	1.152799	-0.402847	2.157170
20	6	0	3.684616	0.653595	-0.000027
21	1	0	3.486452	0.520136	-2.159648
22	1	0	3.404695	-1.025668	-1.330830
23	1	0	3.486439	0.520361	2.159607
24	1	0	3.404687	-1.025529	1.330950
25	1	0	4.774557	0.549682	-0.000018
26	1	0	3.474227	1.731140	-0.000083
27	1	0	-0.733753	1.617267	-0.000141
28	6	0	-3.405438	2.037810	-0.000001
29	1	0	-3.148442	2.632786	0.882139
30	1	0	-3.145437	2.634597	-0.880015
31	1	0	-4.487962	1.895012	-0.001960

Fluorcyclohexan
E=-335.2113422

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.029814	0.000000	0.328829
2	6	0	-0.346259	-1.263799	-0.172716
3	6	0	-0.346259	1.263799	-0.172716
4	1	0	-1.064619	0.000000	1.425438
5	6	0	1.143206	-1.268963	0.209129
6	1	0	-0.454461	-1.297568	-1.263080
7	1	0	-0.859628	-2.141619	0.229764
8	6	0	1.143206	1.268963	0.209129
9	1	0	-0.454461	1.297568	-1.263080
10	1	0	-0.859628	2.141619	0.229765
11	6	0	1.855008	0.000000	-0.283282
12	1	0	1.626850	-2.161636	-0.197945
13	1	0	1.238963	-1.336024	1.300399
14	1	0	1.626850	2.161636	-0.197945
15	1	0	1.238963	1.336025	1.300399
16	1	0	2.897950	0.000000	0.048517

17	1	0	1.875356	0.000000	-1.380347
18	9	0	-2.369629	0.000000	-0.104680

Wheland-Intermediat ipso-Substitution
E=-915.4561481

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.063226	-1.450709	-1.077522
2	6	0	2.590474	-1.711819	0.201893
3	6	0	1.879551	-1.250166	1.319857
4	6	0	0.866416	-0.782036	-1.228159
5	1	0	2.595407	-1.802058	-1.954587
6	1	0	2.265843	-1.444361	2.314046
7	1	0	0.459270	-0.633193	-2.223285
8	6	0	3.883796	-2.456433	0.356952
9	1	0	4.730550	-1.799336	0.128748
10	1	0	4.016205	-2.830109	1.372431
11	1	0	3.937688	-3.297941	-0.337406
12	14	0	0.993757	1.815556	-0.140426
13	6	0	0.107452	-0.312552	-0.106010
14	6	0	-1.423658	-0.203815	-0.305804
15	6	0	-1.986632	-1.647434	-0.416026
16	6	0	-2.209451	0.581258	0.760266
17	1	0	-1.588799	0.282740	-1.274145
18	6	0	-3.494521	-1.655632	-0.698980
19	1	0	-1.786592	-2.175309	0.524835
20	1	0	-1.455431	-2.194139	-1.200968
21	6	0	-3.720297	0.571246	0.468034
22	1	0	-2.041467	0.138882	1.749624
23	1	0	-1.868540	1.617817	0.815389
24	6	0	-4.271334	-0.853574	0.350348
25	1	0	-3.848748	-2.689611	-0.732098
26	1	0	-3.679452	-1.232770	-1.694288
27	1	0	-4.242532	1.120503	1.255919
28	1	0	-3.910141	1.114199	-0.466291
29	1	0	-5.334019	-0.825990	0.096335
30	1	0	-4.196123	-1.354922	1.323195
31	6	0	0.664824	-0.597429	1.178005
32	1	0	0.110303	-0.317448	2.065503
33	6	0	2.804721	1.738494	-0.581555
34	1	0	3.382361	1.090515	0.079070
35	1	0	2.983254	1.442143	-1.615417
36	1	0	3.194704	2.755375	-0.451909
37	6	0	0.760866	2.573429	1.554498
38	1	0	-0.247531	2.482868	1.956257
39	1	0	1.465588	2.158147	2.277991
40	1	0	0.981109	3.643442	1.457889
41	6	0	-0.039215	2.609093	-1.479969
42	1	0	0.059406	2.104147	-2.442707
43	1	0	-1.096708	2.688223	-1.227174
44	1	0	0.344481	3.628886	-1.605974

Wheland-Intermediat 1 ortho-Substitution
E=-915.4325533

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	6	0	1.634760	0.379944	-0.049887
2	6	0	1.445799	1.480630	0.830660
3	6	0	0.567540	0.099066	-0.864576
4	1	0	0.622083	-0.731106	-1.563006
5	6	0	-1.882696	-0.288479	-0.502603
6	6	0	-1.950570	-0.644360	0.987808
7	6	0	-3.261170	0.080164	-1.069157
8	1	0	-1.542833	-1.172873	-1.051049
9	6	0	-2.947697	-1.795015	1.217027
10	1	0	-2.277079	0.229334	1.563865
11	1	0	-0.962888	-0.924102	1.366063
12	6	0	-4.244372	-1.084244	-0.840620
13	1	0	-3.659609	0.972823	-0.579868
14	1	0	-3.185617	0.302581	-2.138392
15	6	0	-4.331580	-1.468140	0.641551
16	1	0	-3.015665	-2.003921	2.287969
17	1	0	-2.560725	-2.707175	0.746992
18	1	0	-5.228163	-0.800156	-1.223365
19	1	0	-3.920840	-1.951794	-1.427897
20	1	0	-5.001494	-2.322291	0.768607
21	1	0	-4.775979	-0.639775	1.207245
22	6	0	-0.766378	2.027965	0.015317
23	1	0	2.247435	1.743904	1.516304
24	6	0	-1.933905	2.957298	-0.018862
25	1	0	-2.367688	3.038848	-1.016141
26	1	0	-2.724732	2.590955	0.647469
27	1	0	-1.651765	3.950337	0.333231
28	6	0	-0.720892	0.819777	-0.838318
29	1	0	-0.981603	1.103148	-1.869083
30	6	0	0.302402	2.286166	0.851432
31	1	0	0.275480	3.147183	1.509774
32	14	0	3.295610	-0.604585	-0.077643
33	6	0	3.147417	-1.946662	-1.383300
34	1	0	4.080981	-2.515265	-1.427651
35	1	0	2.350304	-2.661619	-1.159340
36	1	0	2.975690	-1.539163	-2.383873
37	6	0	4.654728	0.626035	-0.495748
38	1	0	4.726020	1.431628	0.240975
39	1	0	5.625245	0.121184	-0.512573
40	1	0	4.503905	1.081146	-1.478437
41	6	0	3.537900	-1.331215	1.640292
42	1	0	4.477200	-1.891005	1.679704
43	1	0	3.592451	-0.560460	2.414842
44	1	0	2.733637	-2.021761	1.908542

o-TS1
E=-915.4159007 NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.809897	1.761544	-0.196752
2	6	0	0.560883	-0.219080	0.171698
3	1	0	0.477201	-1.290445	0.323478
4	6	0	-1.976152	-0.347266	0.181754
5	6	0	-3.049255	0.051615	1.216617
6	6	0	-2.578387	-0.494571	-1.238683
7	1	0	-1.638593	-1.351262	0.469497
8	6	0	-4.194586	-0.973728	1.214288
9	1	0	-3.459974	1.037281	0.987225
10	1	0	-2.603225	0.115569	2.215561

11	6	0	-3.741334	-1.499822	-1.226360
12	1	0	-2.942720	0.473506	-1.596693
13	1	0	-1.804262	-0.820119	-1.940850
14	6	0	-4.805968	-1.132696	-0.184187
15	1	0	-4.958548	-0.664140	1.931878
16	1	0	-3.816413	-1.942826	1.562276
17	1	0	-4.183966	-1.548334	-2.224678
18	1	0	-3.349095	-2.501390	-1.011940
19	1	0	-5.588363	-1.895460	-0.166250
20	1	0	-5.294691	-0.194913	-0.476276
21	6	0	-0.640273	1.936255	-0.065519
22	1	0	2.741707	2.297310	-0.340522
23	6	0	-1.855289	2.819701	-0.124594
24	1	0	-2.638496	2.406043	-0.759464
25	1	0	-2.283287	2.961512	0.871943
26	1	0	-1.585843	3.802210	-0.511770
27	6	0	-0.710025	0.507772	0.149042
28	6	0	0.616211	2.502630	-0.218154
29	1	0	0.678550	3.573901	-0.376047
30	14	0	3.447220	-0.670420	0.033147
31	6	0	4.891783	0.491013	-0.257946
32	1	0	5.824915	-0.080052	-0.249273
33	1	0	4.834687	0.993575	-1.227681
34	1	0	4.976772	1.253325	0.521707
35	6	0	3.534662	-1.483481	1.727726
36	1	0	2.682605	-2.141990	1.920996
37	1	0	4.436118	-2.099894	1.796367
38	1	0	3.581977	-0.744703	2.532419
39	6	0	3.292803	-1.953219	-1.333420
40	1	0	4.192694	-2.574939	-1.362980
41	1	0	2.443856	-2.626235	-1.180865
42	1	0	3.182869	-1.488138	-2.316728
43	6	0	1.829197	0.386337	0.002201
44	1	0	-0.072546	0.318459	1.238355

Wheland-Intermediat 2 ortho-Substitution
E=-915.4385194

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.828917	1.755234	-0.119884
2	6	0	0.532187	-0.282154	0.103936
3	1	0	0.467594	-1.106130	-0.626162
4	6	0	-1.985830	-0.350680	0.106746
5	6	0	-2.980942	0.007170	1.241941
6	6	0	-2.706798	-0.415862	-1.274781
7	1	0	-1.653663	-1.376508	0.310056
8	6	0	-4.135586	-1.005792	1.270431
9	1	0	-3.388758	1.009254	1.093805
10	1	0	-2.457785	0.013303	2.203224
11	6	0	-3.875646	-1.410550	-1.219734
12	1	0	-3.081064	0.572955	-1.553556
13	1	0	-1.994109	-0.713591	-2.050104
14	6	0	-4.853768	-1.087250	-0.082689
15	1	0	-4.838788	-0.723673	2.058546
16	1	0	-3.746352	-1.994847	1.541166
17	1	0	-4.393235	-1.403140	-2.182938
18	1	0	-3.481178	-2.425083	-1.086558
19	1	0	-5.642384	-1.842775	-0.043486
20	1	0	-5.350588	-0.131133	-0.288950

21	6	0	-0.676300	1.878368	-0.059776
22	1	0	2.746334	2.326195	-0.200225
23	6	0	-1.866187	2.810192	-0.090812
24	1	0	-2.711522	2.392537	-0.632446
25	1	0	-2.202177	3.043574	0.923281
26	1	0	-1.596474	3.752158	-0.570497
27	6	0	-0.740001	0.489882	0.050526
28	6	0	0.605762	2.455023	-0.138943
29	1	0	0.653894	3.537163	-0.229880
30	14	0	3.483466	-0.645427	0.029530
31	6	0	4.924397	0.535405	-0.183184
32	1	0	5.861445	-0.029163	-0.168182
33	1	0	4.887735	1.069438	-1.136720
34	1	0	4.981899	1.271590	0.623343
35	6	0	3.528000	-1.517054	1.697488
36	1	0	2.694898	-2.214298	1.825753
37	1	0	4.449840	-2.100689	1.780406
38	1	0	3.513953	-0.809361	2.530663
39	6	0	3.370064	-1.881472	-1.385727
40	1	0	4.286616	-2.477748	-1.425808
41	1	0	2.538660	-2.581486	-1.261559
42	1	0	3.259981	-1.387329	-2.354731
43	6	0	1.849979	0.387858	-0.006919
44	1	0	0.517203	-0.845133	1.056428

o-TS2
E=-915.4174047 NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.823717	1.772629	-0.155508
2	6	0	0.504040	-0.260512	-0.054945
3	1	0	0.460619	-1.342241	0.013511
4	6	0	-1.993296	-0.362372	0.052553
5	6	0	-2.918754	-0.053700	1.254677
6	6	0	-2.781594	-0.364710	-1.284626
7	1	0	-1.660163	-1.397650	0.198281
8	6	0	-4.088384	-1.049555	1.298422
9	1	0	-3.320430	0.959732	1.180445
10	1	0	-2.345330	-0.101058	2.185783
11	6	0	-3.961156	-1.346026	-1.217433
12	1	0	-3.158514	0.638525	-1.507015
13	1	0	-2.112481	-0.636279	-2.107703
14	6	0	-4.875381	-1.059558	-0.018737
15	1	0	-4.746666	-0.796308	2.133729
16	1	0	-3.702010	-2.055804	1.502395
17	1	0	-4.527496	-1.295144	-2.151292
18	1	0	-3.574480	-2.369974	-1.144074
19	1	0	-5.674894	-1.803390	0.027907
20	1	0	-5.364703	-0.087338	-0.157301
21	6	0	-0.637636	1.867703	-0.050994
22	1	0	2.765559	2.305480	-0.204954
23	6	0	-1.824687	2.794053	-0.004933
24	1	0	-2.712632	2.368642	-0.463988
25	1	0	-2.070786	3.034573	1.034582
26	1	0	-1.593974	3.733866	-0.508625
27	6	0	-0.722906	0.469132	-0.013751
28	6	0	0.643074	2.476387	-0.117144
29	1	0	0.683556	3.560203	-0.147878
30	14	0	3.472048	-0.681316	0.052882

31	6	0	4.666710	-0.023074	-1.233957
32	1	0	5.620966	-0.552287	-1.152350
33	1	0	4.298644	-0.172546	-2.252752
34	1	0	4.880533	1.041189	-1.103486
35	6	0	4.059938	-0.369508	1.807258
36	1	0	3.327492	-0.698241	2.549208
37	1	0	4.984099	-0.927050	1.987936
38	1	0	4.276060	0.686751	1.988216
39	6	0	3.043810	-2.485088	-0.243143
40	1	0	3.959658	-3.080773	-0.180620
41	1	0	2.357347	-2.886820	0.507402
42	1	0	2.619393	-2.665470	-1.235229
43	6	0	1.822728	0.350803	-0.112533
44	1	0	1.160624	-0.061784	-1.163705

Wheland-Intermediat 3 ortho-Substitution
E=-915.4610054

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.038241	1.725597	-0.709639
2	6	0	0.536314	-0.165541	-1.048358
3	1	0	0.350925	-1.134962	-1.498014
4	6	0	-1.830992	-0.281092	-0.283407
5	6	0	-2.362441	-0.546176	1.144715
6	6	0	-2.926524	0.336281	-1.188825
7	1	0	-1.628416	-1.272255	-0.708278
8	6	0	-3.613439	-1.437918	1.100324
9	1	0	-2.620750	0.392018	1.642366
10	1	0	-1.582928	-1.021269	1.750392
11	6	0	-4.179728	-0.552966	-1.207948
12	1	0	-3.202016	1.335468	-0.836400
13	1	0	-2.537201	0.461228	-2.203995
14	6	0	-4.704465	-0.834426	0.206222
15	1	0	-3.991142	-1.586105	2.115720
16	1	0	-3.339307	-2.430823	0.722797
17	1	0	-4.954595	-0.076867	-1.814879
18	1	0	-3.938853	-1.502450	-1.701961
19	1	0	-5.565334	-1.506572	0.159307
20	1	0	-5.065897	0.100059	0.653810
21	6	0	-0.234281	1.750733	0.181360
22	1	0	2.980761	2.230770	-0.883511
23	6	0	-1.239764	2.540253	0.970835
24	1	0	-2.255500	2.414214	0.604319
25	1	0	-1.229340	2.214976	2.016908
26	1	0	-0.992087	3.602094	0.957876
27	6	0	-0.496549	0.456151	-0.356444
28	6	0	1.028509	2.350830	-0.014819
29	1	0	1.189073	3.350768	0.371222
30	14	0	3.031711	-0.779807	0.173133
31	6	0	4.752364	-0.086779	-0.057814
32	1	0	5.458791	-0.748645	0.455325
33	1	0	5.053783	-0.047504	-1.107614
34	1	0	4.864769	0.908578	0.376716
35	6	0	2.354230	-0.566550	1.896670
36	1	0	1.325786	-0.919773	1.988473
37	1	0	2.969061	-1.168785	2.575096
38	1	0	2.405286	0.467364	2.242756
39	6	0	2.856011	-2.512757	-0.505902
40	1	0	3.568736	-3.158601	0.018791

41	1	0	1.859511	-2.929234	-0.345391
42	1	0	3.093095	-2.571737	-1.571123
43	6	0	1.838833	0.399437	-1.188746
44	1	0	2.441912	0.064879	-2.033925

Wheland-Intermediat 1 meta-Substitution
E=-915.42239204

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.728522	1.175739	-0.967715
2	6	0	1.337643	2.519731	-0.969688
3	6	0	0.384482	3.049839	-0.068507
4	6	0	-0.244995	2.146071	0.749568
5	6	0	1.160915	0.253675	-0.101251
6	1	0	2.549399	0.888603	-1.616064
7	1	0	1.825872	3.198814	-1.663983
8	1	0	-1.020996	2.491561	1.423671
9	6	0	0.092922	4.527504	-0.040721
10	1	0	-0.313700	4.863685	-0.998585
11	1	0	-0.628122	4.775727	0.738370
12	1	0	1.004559	5.100618	0.146880
13	14	0	2.104468	-1.421505	0.192700
14	6	0	1.406598	-2.305248	1.697424
15	1	0	0.382718	-2.661919	1.569218
16	1	0	2.026272	-3.184307	1.900798
17	1	0	1.443459	-1.681172	2.595291
18	6	0	2.049082	-2.477887	-1.362218
19	1	0	2.348376	-1.918854	-2.252921
20	1	0	2.753772	-3.307674	-1.249319
21	1	0	1.063101	-2.908402	-1.545482
22	6	0	3.872837	-0.874723	0.551669
23	1	0	3.928308	-0.196137	1.406750
24	1	0	4.474542	-1.756742	0.792820
25	1	0	4.344094	-0.383459	-0.303158
26	6	0	-0.012445	0.697685	0.673560
27	1	0	-0.051960	0.221601	1.657123
28	6	0	-1.468198	0.150784	-0.014632
29	6	0	-1.352827	-1.217840	-0.693573
30	6	0	-2.559037	0.145364	1.063015
31	1	0	-1.700905	0.892757	-0.782405
32	6	0	-2.714080	-1.622668	-1.294792
33	1	0	-1.045086	-1.973002	0.035844
34	1	0	-0.601136	-1.190714	-1.483864
35	6	0	-3.916192	-0.265507	0.459301
36	1	0	-2.282518	-0.569394	1.847187
37	1	0	-2.660159	1.121390	1.542595
38	6	0	-3.829706	-1.622735	-0.245512
39	1	0	-2.613568	-2.610215	-1.753724
40	1	0	-2.970020	-0.929217	-2.104766
41	1	0	-4.664107	-0.288120	1.256220
42	1	0	-4.243553	0.500827	-0.253314
43	1	0	-4.786735	-1.865784	-0.714063
44	1	0	-3.637585	-2.408104	0.495524

m-TS1
E=-915.4087846

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-3.287203	-0.683613	-0.126356
2	6	0	-2.711385	-1.961001	0.073907
3	6	0	-1.347757	-2.013204	0.248835
4	6	0	-0.488365	-0.856585	0.246586
5	6	0	-2.524490	0.459072	-0.137547
6	1	0	-4.360154	-0.602791	-0.268100
7	1	0	-0.870084	-2.975698	0.392301
8	1	0	-3.025743	1.403587	-0.293380
9	6	0	1.008894	-1.186504	0.280716
10	6	0	1.560954	-1.317197	-1.160309
11	6	0	1.912358	-0.308775	1.162894
12	1	0	1.056609	-2.189255	0.720861
13	6	0	3.007061	-1.836701	-1.143984
14	1	0	1.520594	-0.344512	-1.658611
15	1	0	0.926242	-1.994660	-1.740974
16	6	0	3.348776	-0.858176	1.171622
17	1	0	1.936062	0.717132	0.793558
18	1	0	1.519376	-0.276103	2.185544
19	6	0	3.914829	-0.982713	-0.249232
20	1	0	3.392922	-1.862395	-2.166555
21	1	0	3.013132	-2.872858	-0.784744
22	1	0	3.982471	-0.207616	1.779924
23	1	0	3.356684	-1.841171	1.657703
24	1	0	4.918013	-1.415069	-0.214459
25	1	0	4.025987	0.016907	-0.687422
26	6	0	-3.570944	-3.192554	0.088818
27	1	0	-4.154031	-3.264775	-0.833344
28	1	0	-2.976356	-4.099852	0.193051
29	1	0	-4.283211	-3.152245	0.918259
30	14	0	-0.298562	2.280987	-0.067877
31	6	0	-1.102473	0.466833	0.017636
32	1	0	-0.827445	-0.171862	1.235797
33	6	0	0.153909	2.818654	1.676110
34	1	0	-0.715427	2.769458	2.338472
35	1	0	0.962760	2.247742	2.132230
36	1	0	0.470782	3.865978	1.643217
37	6	0	1.109675	2.373121	-1.307423
38	1	0	0.807719	1.983500	-2.283441
39	1	0	1.349247	3.432498	-1.447119
40	1	0	2.028756	1.871764	-1.007045
41	6	0	-1.665249	3.410361	-0.700203
42	1	0	-1.227316	4.405694	-0.827760
43	1	0	-2.058822	3.111797	-1.675467
44	1	0	-2.500437	3.524876	-0.004640

Wheland-Intermediat 2 meta-Substitution
E=-915.4630431

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.827245	-1.190336	-0.836393
2	6	0	2.113675	-2.107684	-0.031947
3	6	0	0.742109	-1.913580	0.165344
4	6	0	0.045277	-0.835188	-0.377059
5	6	0	2.185916	-0.100030	-1.365630
6	1	0	3.871250	-1.373263	-1.062723

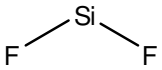
7	1	0	0.186304	-2.676113	0.700395
8	1	0	2.722378	0.580998	-2.014400
9	6	0	-1.470522	-0.852906	-0.303810
10	6	0	-2.013621	-0.619169	1.133414
11	6	0	-2.194026	0.042312	-1.326414
12	1	0	-1.735293	-1.890500	-0.552055
13	6	0	-3.536841	-0.808220	1.185365
14	1	0	-1.761809	0.395054	1.460960
15	1	0	-1.526436	-1.303981	1.833710
16	6	0	-3.715300	-0.162687	-1.258924
17	1	0	-1.971837	1.096913	-1.132528
18	1	0	-1.836667	-0.180723	-2.337319
19	6	0	-4.258459	0.071001	0.156484
20	1	0	-3.893971	-0.587665	2.195063
21	1	0	-3.773633	-1.861906	0.994979
22	1	0	-4.205223	0.506536	-1.971019
23	1	0	-3.955282	-1.183893	-1.578949
24	1	0	-5.332959	-0.127317	0.183751
25	1	0	-4.132944	1.127402	0.425991
26	6	0	2.817707	-3.296919	0.548866
27	1	0	3.549641	-2.973737	1.296866
28	1	0	2.126340	-3.990210	1.026765
29	1	0	3.374651	-3.832182	-0.225274
30	14	0	1.199392	1.817948	0.337047
31	6	0	0.809780	0.183929	-1.052044
32	1	0	0.273525	0.814347	-1.759952
33	6	0	-0.361418	2.847563	0.359062
34	1	0	-0.634131	3.207262	-0.635868
35	1	0	-1.222817	2.348962	0.801020
36	1	0	-0.142572	3.730669	0.971398
37	6	0	1.645740	1.056943	1.979979
38	1	0	2.486484	0.364421	1.906817
39	1	0	1.952061	1.868346	2.649758
40	1	0	0.805569	0.540585	2.446743
41	6	0	2.589913	2.816565	-0.420396
42	1	0	2.672342	3.748443	0.150125
43	1	0	3.556961	2.313538	-0.369729
44	1	0	2.393523	3.097182	-1.458559

Supporting Material

Structural Variations in Trisilaallenes – From Cumulenes to Donor-stabilized Silicon Atoms

*Nicole Lühmann, Thomas Müller**

Silylenes



B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E=-489.3573195

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.589239
2	9	0	0.000000	1.252136	-0.458297
3	9	0	0.000000	-1.252136	-0.458297

B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^3B_1$
E=-489.2394106

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.496480
2	9	0	0.000000	1.370677	-0.386151
3	9	0	0.000000	-1.370677	-0.386151

MP2/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E= -488.4580365

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.585539
2	9	0	0.000000	1.246941	-0.455419
3	9	0	0.000000	-1.246941	-0.455419

MP2/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^3B_1$
E= -488.3486064

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.499450
2	9	0	0.000000	1.353635	-0.388461
3	9	0	0.000000	-1.353635	-0.388461

CCSD-FC\CC-pVTZ, C_{2v}, 1A1
E= -488.606316

Standard orientation:

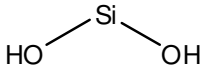
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.577017
2	9	0	0.000000	1.232872	-0.448791

3	9	0	0.000000	-1.232872	-0.448791

CCSD-FC\CC-pVTZ, C_{2v}, 3B1
E= -488.49067

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.496606
2	9	0	0.000000	1.335529	-0.386249
3	9	0	0.000000	-1.335529	-0.386249



B3LYP/6-311+G(d,p), C_s, $^1A'$
E=-441.2861511

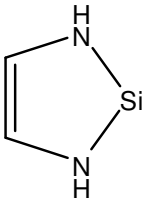
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.631915	0.000000
2	8	0	-1.327702	-0.385123	0.000000
3	8	0	1.210305	-0.522347	0.000000
4	1	0	-1.194789	-1.339620	0.000000
5	1	0	2.133966	-0.247426	0.000000

B3LYP/6-311+G(d,p), C_2, ^3B
E=-441.1805435

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.489969
2	8	0	0.000000	1.450905	-0.357014
3	1	0	-0.862084	1.822037	-0.573667
4	8	0	0.000000	-1.450905	-0.357014
5	1	0	0.862084	-1.822037	-0.573667



B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E=-477.7224266

Standard orientation:

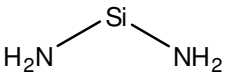
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.335891

2	7	0	0.000000	1.198300	0.028571
3	6	0	0.000000	0.677432	-1.260064
4	1	0	0.000000	2.201224	0.139402
5	1	0	0.000000	1.316745	-2.130250
6	7	0	0.000000	-1.198300	0.028571
7	6	0	0.000000	-0.677432	-1.260064
8	1	0	0.000000	-2.201224	0.139402
9	1	0	0.000000	-1.316745	-2.130250

B3LYP/6-311+G(d,p), C_s, $^3A'$
E=-477.626455

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.382756	-1.374192	0.000000
2	7	0	0.182969	0.017049	1.255989
3	7	0	0.182969	0.017049	-1.255989
4	6	0	0.182969	1.233063	0.702492
5	6	0	0.182969	1.233063	-0.702492
6	1	0	0.110155	-0.043109	2.262228
7	1	0	0.110155	-0.043109	-2.262228
8	1	0	0.190539	2.144740	1.289111
9	1	0	0.190539	2.144740	-1.289111



B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E=-401.508564

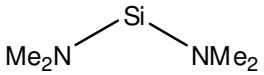
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.679753
2	7	0	0.000000	1.319422	-0.446676
3	1	0	0.000000	1.208844	-1.451700
4	1	0	0.000000	2.294667	-0.179842
5	7	0	0.000000	-1.319422	-0.446676
6	1	0	0.000000	-1.208844	-1.451700
7	1	0	0.000000	-2.294667	-0.179842

B3LYP/6-311+G(d,p), C_s, $^3A'$
E=-401.4182256

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.000041	0.491256	0.000000
2	7	0	-0.000041	-0.377077	1.515495
3	1	0	0.834180	-0.400519	2.087299
4	1	0	-0.833608	-0.398732	2.088323
5	7	0	-0.000041	-0.377077	-1.515495
6	1	0	0.834180	-0.400519	-2.087299
7	1	0	-0.833608	-0.398732	-2.088323



B3LYP/6-311+G(d,p), C_1, ^1A
E= -558.7532054

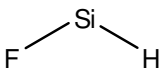
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	1.072114	0.000000
2	7	0	-1.389854	0.007922	-0.043151
3	7	0	1.389854	0.007922	0.043151
4	6	0	-1.514172	-1.355824	-0.544718
5	6	0	-2.683866	0.584593	0.316870
6	6	0	1.514172	-1.355824	0.544718
7	6	0	2.683866	0.584593	-0.316870
8	1	0	-3.129473	0.065936	1.176169
9	1	0	-2.566241	1.637346	0.587575
10	1	0	-3.392362	0.522194	-0.519974
11	1	0	-1.783452	-2.068770	0.247546
12	1	0	-2.301548	-1.403502	-1.308631
13	1	0	-0.584837	-1.686072	-1.005982
14	1	0	3.129473	0.065936	-1.176169
15	1	0	2.566241	1.637345	-0.587575
16	1	0	3.392362	0.522194	0.519974
17	1	0	1.783452	-2.068770	-0.247546
18	1	0	2.301548	-1.403502	1.308632
19	1	0	0.584837	-1.686073	1.005982

B3LYP/6-311+G(d,p), C_1, ^3A
E= -558.6703412

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	-0.000001	0.892750
2	7	0	-1.471377	0.010529	-0.086710
3	7	0	1.471377	-0.010529	-0.086709
4	6	0	-1.898743	1.226825	-0.775094
5	6	0	-2.576373	-0.900722	0.191363
6	6	0	1.898743	-1.226824	-0.775094
7	6	0	2.576373	0.900723	0.191364
8	1	0	-3.056285	-1.197009	-0.751048
9	1	0	-2.206378	-1.798368	0.688576
10	1	0	-3.349626	-0.446277	0.827815
11	1	0	-2.408076	0.959497	-1.710193
12	1	0	-2.593769	1.829114	-0.171808
13	1	0	-1.033727	1.842744	-1.023241
14	1	0	3.056284	1.197010	-0.751048
15	1	0	2.206377	1.798368	0.688576
16	1	0	3.349626	0.446277	0.827815
17	1	0	2.408076	-0.959495	-1.710194
18	1	0	2.593770	-1.829114	-0.171810
19	1	0	1.033727	-1.842743	-1.023242



B3LYP/6-311+G(d,p), C_s, $^1A'$
E= -389.9900132

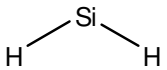
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.063742	-0.610620	0.000000
2	1	0	-1.466077	-0.771027	0.000000
3	9	0	0.063742	1.035523	0.000000

B3LYP/6-311+G(d,p), C_s, $^3A''$
E= -389.928809

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.057233	-0.590015	0.000000
2	1	0	-1.316352	-1.186721	0.000000
3	9	0	0.057233	1.049659	0.000000



B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E= -290.64043

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.133218
2	1	0	0.000000	1.094540	-0.932525
3	1	0	0.000000	-1.094540	-0.932525

B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^3B_1$
E= -290.6083001

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.094893
2	1	0	0.000000	1.279674	-0.664250
3	1	0	0.000000	-1.279674	-0.664250

MP2/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E= -290.1114745

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.130519
2	1	0	0.000000	1.091180	-0.913634
3	1	0	0.000000	-1.091180	-0.913634

MP2/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^3B_1$
E= -290.0890786

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.094287
2	1	0	0.000000	1.263595	-0.660009
3	1	0	0.000000	-1.263595	-0.660009

CCSD/cc-pvtz, c2v, 1A1
E= -290.1670332

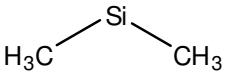
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.131511
2	1	0	0.000000	1.097418	-0.920574
3	1	0	0.000000	-1.097418	-0.920574

CCSD/cc-pvtz, c2v, 3B1
E= -290.1356814

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.094798
2	1	0	0.000000	1.273938	-0.663589
3	1	0	0.000000	-1.273938	-0.663589



B3LYP/6-311+G(d,p), C_2, ^1A
E= -369.3231709

Standard orientation:

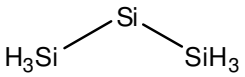
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.756249
2	6	0	0.000000	1.444406	-0.499054
3	1	0	1.022888	1.535635	-0.884586
4	1	0	-0.649292	1.268111	-1.365425
5	1	0	-0.255285	2.411830	-0.049412
6	6	0	0.000000	-1.444406	-0.499054
7	1	0	-1.022888	-1.535635	-0.884586
8	1	0	0.255285	-2.411830	-0.049412
9	1	0	0.649292	-1.268111	-1.365425

B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^3B_1$
E= -369.2819372

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	14	0	0.000000	0.000000	0.586714
2	6	0	0.000000	1.636560	-0.391995
3	1	0	0.000000	2.490938	0.290530
4	1	0	0.890593	1.705543	-1.022779
5	1	0	-0.890593	1.705543	-1.022779
6	6	0	0.000000	-1.636560	-0.391995
7	1	0	0.000000	-2.490938	0.290530
8	1	0	0.890593	-1.705543	-1.022779
9	1	0	-0.890593	-1.705543	-1.022779



B3LYP/6-311+G(d,p), C_2, ^1A
E= -872.0949264

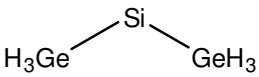
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.235378
2	14	0	0.000000	1.718039	-0.442597
3	1	0	1.449258	1.881107	-0.755053
4	1	0	-0.698491	1.357151	-1.710051
5	1	0	-0.516272	3.040811	0.013809
6	14	0	0.000000	-1.718039	-0.442597
7	1	0	-1.449258	-1.881107	-0.755053
8	1	0	0.516272	-3.040811	0.013809
9	1	0	0.698491	-1.357151	-1.710051

B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^3B_1$
E= -872.0814682

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.799667
2	14	0	0.000000	2.076470	-0.286823
3	1	0	0.000000	3.180688	0.710268
4	1	0	1.207188	2.209309	-1.146206
5	1	0	-1.207188	2.209309	-1.146206
6	14	0	0.000000	-2.076470	-0.286823
7	1	0	0.000000	-3.180688	0.710268
8	1	0	1.207188	-2.209309	-1.146206
9	1	0	-1.207188	-2.209309	-1.146206



B3LYP/6-311+G(d,p), C_2, ^1A
E= -4447.0896648

Standard orientation:

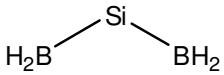
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.428161
2	32	0	0.000000	1.784791	-0.253800
3	1	0	1.502613	2.033515	-0.538695

4	1	0	-0.669507	1.468733	-1.607497
5	1	0	-0.582144	3.112614	0.270677
6	32	0	0.000000	-1.784791	-0.253800
7	1	0	-1.502613	-2.033515	-0.538695
8	1	0	0.582144	-3.112614	0.270677
9	1	0	0.669507	-1.468733	-1.607497

B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^3B_1$
E= -4447.0720972

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.486207
2	32	0	0.000000	1.767767	-0.281560
3	1	0	0.000000	2.846320	0.244486
4	1	0	1.072806	1.782818	-0.819016
5	1	0	-1.072806	1.782818	-0.819016
6	32	0	0.000000	-1.767767	-0.281560
7	1	0	0.000000	-2.846320	0.244486
8	1	0	1.072806	-1.782818	-0.819016
9	1	0	-1.072806	-1.782818	-0.819016



B3LYP/6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E= -341.5370311

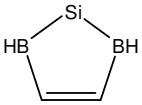
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.751936
2	5	0	0.000000	1.351512	-0.627811
3	1	0	-1.026986	1.777059	-1.062248
4	1	0	1.026986	1.777059	-1.062248
5	5	0	0.000000	-1.351512	-0.627811
6	1	0	1.026986	-1.777059	-1.062248
7	1	0	-1.026986	-1.777059	-1.062248

B3LYP/6-311+G(d,p), C_2, ^3B
E=-341.5105013

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.004450
2	5	0	0.000000	1.920688	-0.003717
3	1	0	0.733966	2.501609	0.729393
4	1	0	-0.737081	2.491450	-0.741957
5	5	0	0.000000	-1.920688	-0.003717
6	1	0	-0.733966	-2.501609	0.729393
7	1	0	0.737081	-2.491450	-0.741957



B3LYP/6-311+G(d,p), C_s, $^1A'$
E= -417.7847731

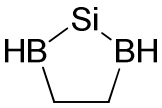
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.028111	-0.773289	0.000000
2	5	0	0.514751	-0.381242	1.198584
3	5	0	0.514751	-0.381242	-1.198584
4	6	0	0.514751	1.049316	0.699509
5	6	0	0.514751	1.049316	-0.699509
6	1	0	1.062397	-0.945708	2.083000
7	1	0	1.062397	-0.945708	-2.083000
8	1	0	0.472120	1.969042	1.283191
9	1	0	0.472120	1.969042	-1.283191

B3LYP/6-311+G(d,p), C_s, $^3B_1$
E= -417.7353569

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.410542
2	5	0	0.000000	1.458075	0.048713
3	6	0	0.000000	0.681563	-1.328166
4	1	0	0.000000	2.642090	0.133258
5	1	0	0.000000	1.212353	-2.281627
6	5	0	0.000000	-1.458075	0.048713
7	6	0	0.000000	-0.681563	-1.328166
8	1	0	0.000000	-2.642090	0.133258
9	1	0	0.000000	-1.212353	-2.281627



B3LYP\6-311+G(d,p), C_1, ^1A
E=-497.6603057

Standard orientation:

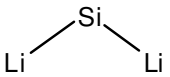
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.109860	-1.472390	-0.686555
2	5	0	-1.181426	0.094522	0.014284
3	5	0	1.199172	-0.217718	0.102080
4	6	0	-2.440591	0.093254	0.953253
5	6	0	2.151869	-0.036408	1.327639
6	1	0	-2.468962	0.952669	1.633809
7	1	0	-3.327049	0.185643	0.306543
8	1	0	-2.587402	-0.819999	1.537299
9	1	0	3.176559	-0.215260	0.966964
10	1	0	2.150939	0.990706	1.711462
11	1	0	1.980460	-0.723364	2.158879
12	6	0	-0.447921	1.419647	-0.495194
13	6	0	0.953326	0.936293	-1.001395

14	1	0	-0.360301	2.115563	0.352412
15	1	0	-0.985812	1.980491	-1.272200
16	1	0	0.832679	0.586532	-2.037163
17	1	0	1.738098	1.699755	-1.033866

B3LYP\6-311+G(d,p), C_1, ^3A
E=-497.6547384

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000002	-1.380058	-0.000005
2	5	0	-1.507078	-0.043066	-0.030491
3	5	0	1.507079	-0.043059	0.030484
4	6	0	-3.060777	-0.205825	0.036157
5	6	0	3.060779	-0.205820	-0.036145
6	1	0	-3.336765	-0.285455	1.099312
7	1	0	-3.611821	0.653944	-0.361803
8	1	0	-3.435474	-1.118049	-0.436210
9	1	0	3.336775	-0.285559	-1.099289
10	1	0	3.611823	0.653984	0.361741
11	1	0	3.435467	-1.118001	0.436313
12	6	0	-0.764646	1.349910	-0.153608
13	6	0	0.764640	1.349912	0.153602
14	1	0	-1.291241	2.139169	0.401136
15	1	0	-0.914938	1.621589	-1.213314
16	1	0	1.291233	2.139177	-0.401135
17	1	0	0.914932	1.621583	1.213310



B3LYP\6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E=-304.4794091

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.547995
2	3	0	0.000000	1.703116	-1.278654
3	3	0	0.000000	-1.703116	-1.278654

B3LYP/6-311+G(d,p), $D_{\infty h}$, $^3B_1$
E=-304.4981322

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	3	0	0.000000	0.000000	2.388164
3	3	0	0.000000	0.000000	-2.388164

MP2\6-311+G(d,p), C_{2v}, $^1A_1$
E=- 303.8417791

Standard orientation:

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)

Number	Number	Type	X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.545690
2	3	0	0.000000	1.720348	-1.273277
3	3	0	0.000000	-1.720348	-1.273277

MP2/6-311+G(d,p), $D_{\infty h}$, ^{3}-SGG
E= -303.8637812

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	3	0	0.000000	0.000000	2.401002
3	3	0	0.000000	0.000000	-2.401002

CCSD/cc-pvtz, C_{2v}, 1A1
E= -303.8963362

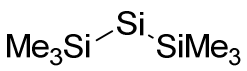
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.547014
2	3	0	0.000000	1.705354	-1.276366
3	3	0	0.000000	-1.705354	-1.276366

CCSD/cc-pvtz, $D_{\infty h}$, 3-SGG
E= -303.9144018

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	3	0	0.000000	0.000000	2.401351
3	3	0	0.000000	0.000000	-2.401351



B3LYP\6-311+G(d,p), C_2, ^{1}A
E= -1108.1204464

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.528502
2	14	0	0.000000	1.869779	0.006599
3	14	0	0.000000	-1.869779	0.006599
4	6	0	-1.050531	-1.734538	-1.571716
5	1	0	-0.728169	-0.912869	-2.215109
6	1	0	-0.974176	-2.662207	-2.150184
7	1	0	-2.108549	-1.582417	-1.338673

8	6	0	-0.579294	-3.418398	0.938565
9	1	0	0.020078	-3.586640	1.837855
10	1	0	-1.623972	-3.331197	1.252585
11	1	0	-0.496806	-4.308976	0.305701
12	6	0	1.824183	-2.127548	-0.484653
13	1	0	1.918858	-3.058265	-1.055295
14	1	0	2.199875	-1.313717	-1.110085
15	1	0	2.478166	-2.214289	0.388129
16	6	0	1.050531	1.734538	-1.571716
17	1	0	0.728169	0.912869	-2.215109
18	1	0	0.974176	2.662207	-2.150184
19	1	0	2.108549	1.582417	-1.338673
20	6	0	-1.824183	2.127548	-0.484653
21	1	0	-1.918858	3.058265	-1.055295
22	1	0	-2.199875	1.313717	-1.110085
23	1	0	-2.478166	2.214289	0.388129
24	6	0	0.579294	3.418398	0.938565
25	1	0	-0.020078	3.586640	1.837855
26	1	0	1.623972	3.331197	1.252585
27	1	0	0.496806	4.308976	0.305701

B3LYP\6-311+G(d,p), $C_{2v,}$ $^3B_1$
E= -1108.1158535

Standard orientation:

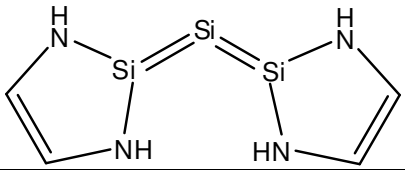
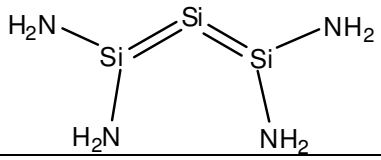
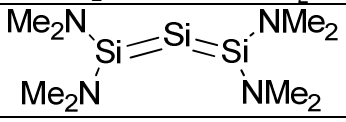
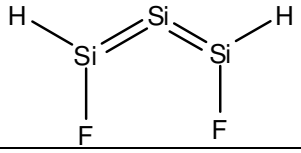
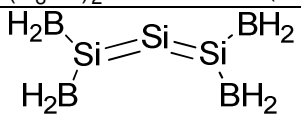
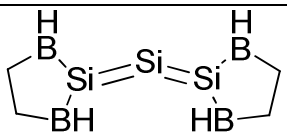
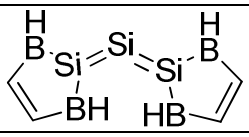
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.013568
2	14	0	0.000000	2.140174	0.011055
3	14	0	0.000000	-2.140174	0.011055
4	6	0	-1.541283	-2.374070	-1.069265
5	1	0	-1.572465	-1.649592	-1.887729
6	1	0	-1.543889	-3.377347	-1.510779
7	1	0	-2.458940	-2.259832	-0.486465
8	6	0	0.000000	-3.436802	1.389381
9	1	0	0.883816	-3.342080	2.026352
10	1	0	-0.883816	-3.342080	2.026352
11	1	0	0.000000	-4.445681	0.962398
12	6	0	1.541283	-2.374070	-1.069265
13	1	0	1.543889	-3.377347	-1.510779
14	1	0	1.572465	-1.649592	-1.887729
15	1	0	2.458940	-2.259832	-0.486465
16	6	0	1.541283	2.374070	-1.069265
17	1	0	1.572465	1.649592	-1.887729
18	1	0	1.543889	3.377347	-1.510779
19	1	0	2.458940	2.259832	-0.486465
20	6	0	-1.541283	2.374070	-1.069265
21	1	0	-1.543889	3.377347	-1.510779
22	1	0	-1.572465	1.649592	-1.887729
23	1	0	-2.458940	2.259832	-0.486465
24	6	0	0.000000	3.436802	1.389381
25	1	0	-0.883816	3.342080	2.026352
26	1	0	0.883816	3.342080	2.026352
27	1	0	0.000000	4.445681	0.962398

	B3LYP			MP2			CCSD		
	singlet	triplet	ΔE_{ST}	singlet	triplet	ΔE_{ST}	singlet	triplet	ΔE_{ST}
H	C_{2v}	C_{2v}	-84.4	C_{2v}	C_{2v}	-58.8	C_{2v}	C_{2v}	-82.3
F	C_{2v}	C_{2v}	-309.6	C_{2v}	C_{2v}	-287.3	C_{2v}	C_{2v}	-303.6

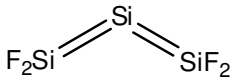
Li	C_{2v}	$D_{\infty h}$	49.2	C_{2v}	$D_{\infty h}$	57.8	C_{2v}	$D_{\infty h}$	47.4
H_2B	C_{2v}	C_2	-69.7						
HO	C_s	C_2	-277.3						
H_2N	C_{2v}	C_s	-237.2						
H_3C	C_2	C_{2v}	-108.3						
H_3Si	C_2	C_{2v}	-35.3						
H_3Ge	C_2	C_{2v}	-46.1						
FH	C_s	C_s	-160.7						
NHS	C_{2v}	C_s	-252.0						
BHS unges.	C_s	C_{2v}	-129.7						
BHS ges.	C_1	C_1	-14.6						
$N(CH_3)_2$	C_1	C_1	-217.6						
$Si(CH_3)_3$	C_2	C_{2v}	-12.1						

Trisilaallene
Energies of free optimized and linear trisilaallenes

B3LYP/6-311+G(d,p)

Entry	free optimized		linear structure	
$F_2Si=Si=SiF_2$	C_2	-1268.2092147	D_{2d}	-1268.1334556
$(HO)_2Si=Si=Si(OH)_2$	C_2	-1172.0815566	C_2	-1172.0114185
	C_1	-1244.9396334	C_2	-1244.8687493
	C_2	-1092.5340412	D_2	-1092.4704021
	C_1	-1407.0256867	C_2	-1406.9693607
	C_1	-1069.5337507	C_2	-1069.4856662
$H_2Si=Si=SiH_2$	C_s	-870.8715825	D_{2d}	-870.8385821
$Me_2Si=Si=SiMe_2$	C_2	-1028.2211967	D_{2d}	-1028.1937091
$(H_3Si)_2Si=Si=Si(SiH_3)_2$	C_2	-2033.7765227	D_{2d}	-2033.769603
$(H_3Ge)_2Si=Si=Si(GeH_3)_2$	C_2	-9183.7594071	D_{2d}	-9183.750184
	C_2	-972.6334061	D_{2d}	-972.6235269
	C_2	-1284.9128465	C2	-1284.91264704
	C_1	-1125.093889	C_1	-1125.0847349
$Li_2Si=Si=SiLi_2$	C_1	-898.6526635	D_{2d}	-898.6510595
$(Me_3Si)_2Si=Si=Si(SiMe_3)_2$	C1	-2505.842042	C1	-2505.8390641

Geometries of free optimized trisilaallenes



C_2

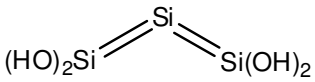
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.701283
2	14	0	0.000000	1.476922	0.019464
3	14	0	0.000000	-1.476922	0.019464
4	9	0	-0.268146	3.066441	0.095554
5	9	0	0.647333	1.307550	-1.449051
6	9	0	0.268146	-3.066441	0.095554
7	9	0	-0.647333	-1.307550	-1.449051

D_{2d}

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.140000
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.140000
4	9	0	0.000000	1.411621	2.955000
5	9	0	0.000000	-1.411621	2.955000
6	9	0	-1.411621	0.000000	-2.955000
7	9	0	1.411621	0.000000	-2.955000



C_2, free optimized

Standard orientation:

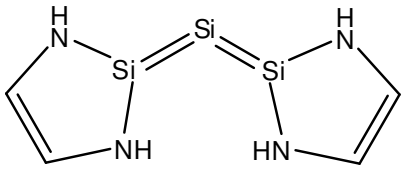
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.702509
2	14	0	0.000000	1.482783	0.031331
3	14	0	0.000000	-1.482783	0.031331
4	8	0	0.351556	1.537284	-1.604052
5	8	0	-0.354118	3.061001	0.351182
6	1	0	0.880090	0.834847	-1.994819
7	1	0	-0.196437	3.714585	-0.338416
8	8	0	-0.351556	-1.537284	-1.604052
9	8	0	0.354118	-3.061001	0.351182
10	1	0	-0.880090	-0.834847	-1.994819
11	1	0	0.196437	-3.714585	-0.338416

C2, linear Si-skeleton

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.018885
2	14	0	0.000000	2.081544	0.018885
3	14	0	0.000000	-2.081544	0.018885
4	8	0	0.922518	3.086715	-0.903633

5	8	0	-0.922518	3.086715	0.941404
6	1	0	1.540403	2.682730	-1.521517
7	1	0	-0.803872	4.034666	0.822757
8	8	0	-0.922518	-3.086715	-0.903633
9	8	0	0.922518	-3.086715	0.941404
10	1	0	-1.540403	-2.682730	-1.521517
11	1	0	0.803872	-4.034666	0.822757



C_1

Standard orientation:

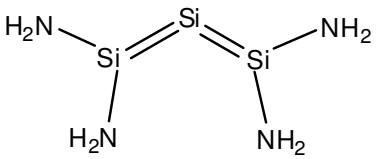
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000008	2.159062	0.000205
2	14	0	-1.476609	0.477466	0.027911
3	14	0	1.476668	0.477500	-0.028036
4	7	0	-3.149560	0.511483	-0.470147
5	6	0	-3.840948	-0.668240	-0.174095
6	1	0	-3.624328	1.252384	-0.960241
7	7	0	-1.748500	-1.143440	0.626327
8	1	0	-1.102075	-1.720098	1.140199
9	6	0	-3.062182	-1.589972	0.431434
10	7	0	1.748367	-1.143567	-0.626090
11	6	0	3.062036	-1.590151	-0.431241
12	1	0	1.101759	-1.720433	-1.139496
13	7	0	3.149699	0.511544	0.469752
14	1	0	3.624635	1.252597	0.959454
15	6	0	3.840963	-0.668305	0.173908
16	1	0	-4.883571	-0.780513	-0.428545
17	1	0	-3.365473	-2.575812	0.748637
18	1	0	3.365220	-2.576080	-0.748271
19	1	0	4.883624	-0.780571	0.428207

C_2

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000047
2	14	0	2.084004	0.000000	0.000047
3	14	0	-2.084004	0.000000	0.000047
4	7	0	3.314281	0.863854	-0.863978
5	6	0	4.604771	0.477228	-0.477433
6	1	0	3.186825	1.569823	-1.569989
7	7	0	3.314281	-0.863958	0.863969
8	1	0	3.186825	-1.569912	1.569993
9	6	0	4.604771	-0.477444	0.477310
10	7	0	-3.314281	-0.863854	-0.863978
11	6	0	-4.604771	-0.477228	-0.477433
12	1	0	-3.186825	-1.569823	-1.569989
13	7	0	-3.314281	0.863958	0.863969
14	1	0	-3.186825	1.569912	1.569993
15	6	0	-4.604771	0.477444	0.477310
16	1	0	5.473920	0.929040	-0.929346
17	1	0	5.473920	-0.929323	0.929157

18	1	0	-5.473920	-0.929040	-0.929346
19	1	0	-5.473920	0.929323	0.929157



C_2

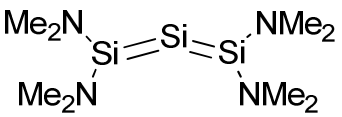
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.648497
2	14	0	0.000000	1.542028	0.029175
3	14	0	0.000000	-1.542028	0.029175
4	7	0	0.407244	1.609041	-1.642468
5	1	0	0.219386	2.397402	-2.245045
6	1	0	0.917368	0.870278	-2.101340
7	7	0	-0.418749	3.166887	0.395311
8	1	0	-0.845755	3.410616	1.276005
9	1	0	-0.155139	3.975987	-0.147444
10	7	0	-0.407244	-1.609041	-1.642468
11	1	0	-0.219386	-2.397402	-2.245045
12	1	0	-0.917368	-0.870278	-2.101340
13	7	0	0.418749	-3.166887	0.395311
14	1	0	0.845755	-3.410616	1.276005
15	1	0	0.155139	-3.975987	-0.147444

D_2

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.097779
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.097779
4	7	0	-0.677461	1.184549	3.131956
5	1	0	-1.109314	0.939464	4.011953
6	1	0	-1.031044	2.049222	2.751398
7	7	0	0.677461	-1.184549	3.131956
8	1	0	1.031044	-2.049222	2.751398
9	1	0	1.109314	-0.939464	4.011953
10	7	0	-0.677461	-1.184549	-3.131956
11	1	0	-1.109314	-0.939464	-4.011953
12	1	0	-1.031044	-2.049222	-2.751398
13	7	0	0.677461	1.184549	-3.131956
14	1	0	1.031044	2.049222	-2.751398
15	1	0	1.109314	0.939464	-4.011953



C_1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

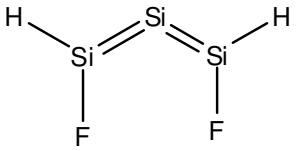
1	14	0	-1.572196	-0.401854	0.161175
2	14	0	-0.000139	-2.001862	-0.001092
3	14	0	1.571913	-0.401725	-0.161576
4	7	0	-3.197454	-0.770474	-0.311162
5	7	0	1.643696	1.174908	-0.883107
6	7	0	-1.643096	1.174770	0.882985
7	7	0	3.196798	-0.771208	0.311469
8	6	0	-2.455618	2.272022	0.367304
9	6	0	-0.780080	1.587899	1.984067
10	6	0	-4.403720	-0.309855	0.367384
11	6	0	-3.480765	-1.768865	-1.338846
12	6	0	2.456895	2.271536	-0.367010
13	6	0	0.781085	1.588725	-1.984164
14	6	0	4.403668	-0.311063	-0.366322
15	6	0	3.479188	-1.769363	1.339648
16	1	0	-3.151482	2.650512	1.129091
17	1	0	-1.819817	3.112131	0.055433
18	1	0	-3.037216	1.951054	-0.496764
19	1	0	-1.381181	1.995773	2.808691
20	1	0	-0.214616	0.736241	2.363179
21	1	0	-0.069152	2.364800	1.671926
22	1	0	-5.067113	0.237924	-0.316302
23	1	0	-4.969091	-1.164059	0.763858
24	1	0	-4.152994	0.343545	1.202007
25	1	0	-4.137149	-1.351204	-2.114397
26	1	0	-2.555795	-2.099151	-1.812766
27	1	0	-3.979926	-2.648427	-0.911185
28	1	0	1.382471	1.996448	-2.808652
29	1	0	0.215179	0.737447	-2.363492
30	1	0	0.070507	2.365953	-1.671989
31	1	0	3.153218	2.649647	-1.128557
32	1	0	1.821573	3.112029	-0.055222
33	1	0	3.037979	1.950030	0.497192
34	1	0	4.134382	-1.351371	2.116037
35	1	0	2.553716	-2.100014	1.812310
36	1	0	3.979297	-2.648707	0.912655
37	1	0	5.067052	0.236094	0.317871
38	1	0	4.968727	-1.165476	-0.762796
39	1	0	4.153803	0.342762	-1.200874

C2, linear Si skeleton

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	2.110760
2	14	0	0.000000	0.000000	0.000812
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.109352
4	7	0	-1.397403	0.010677	3.117258
5	7	0	-0.662927	1.229387	-3.116431
6	7	0	1.397403	-0.010677	3.117258
7	7	0	0.662927	-1.229387	-3.116431
8	6	0	1.505546	0.795107	4.330315
9	6	0	2.683807	-0.513306	2.647952
10	6	0	-1.505546	-0.795107	4.330315
11	6	0	-2.683807	0.513306	2.647952
12	6	0	0.000000	1.700653	-4.329404
13	6	0	-1.710562	2.131383	-2.650837
14	6	0	0.000000	-1.700653	-4.329404
15	6	0	1.710562	-2.131383	-2.650837
16	1	0	1.903377	0.196000	5.159837

17	1	0	2.180600	1.649168	4.178140
18	1	0	0.530204	1.182474	4.624853
19	1	0	3.151464	-1.135460	3.422189
20	1	0	2.547978	-1.117283	1.750517
21	1	0	3.374000	0.306375	2.405872
22	1	0	-1.903377	-0.196000	5.159837
23	1	0	-2.180600	-1.649168	4.178140
24	1	0	-0.530204	-1.182474	4.624853
25	1	0	-3.151464	1.135460	3.422189
26	1	0	-2.547978	1.117283	1.750517
27	1	0	-3.374000	-0.306375	2.405872
28	1	0	-2.477026	2.253086	-3.427434
29	1	0	-2.184155	1.730051	-1.754588
30	1	0	-1.310287	3.125379	-2.408839
31	1	0	-0.715033	1.771559	-5.159497
32	1	0	0.439304	2.696762	-4.177529
33	1	0	0.798670	1.019429	-4.622991
34	1	0	2.477026	-2.253086	-3.427434
35	1	0	2.184155	-1.730051	-1.754588
36	1	0	1.310287	-3.125379	-2.408839
37	1	0	0.715033	-1.771559	-5.159497
38	1	0	-0.439304	-2.696762	-4.177529
39	1	0	-0.798670	-1.019429	-4.622991



C_1

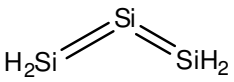
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.540266	0.100678	0.000028
2	1	0	3.003690	0.368580	0.000376
3	9	0	1.488895	-1.526485	-0.000163
4	14	0	-0.000036	1.708705	0.000050
5	14	0	-1.540286	0.100626	-0.000140
6	9	0	-1.488805	-1.526531	0.000243
7	1	0	-3.003725	0.368447	-0.000226

C_2, linear Si skeleton

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.250308
2	14	0	0.000000	2.098416	0.250308
3	14	0	0.000000	-2.098416	0.250308
4	9	0	0.953084	3.000702	-0.702775
5	1	0	-0.818198	3.002114	1.068507
6	9	0	-0.953084	-3.000702	-0.702775
7	1	0	0.818198	-3.002114	1.068507



C_s

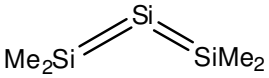
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.009321	1.347708	0.000000
2	14	0	0.009321	-0.504287	1.302633
3	14	0	0.009321	-0.504287	-1.302633
4	1	0	-0.958229	-0.586887	2.432521
5	1	0	0.762482	-1.787054	1.253490
6	1	0	-0.958229	-0.586887	-2.432521
7	1	0	0.762482	-1.787054	-1.253490

D_{2d}

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.120998
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.120998
4	1	0	0.000000	1.254932	2.896577
5	1	0	0.000000	-1.254932	2.896577
6	1	0	-1.254932	0.000000	-2.896577
7	1	0	1.254932	0.000000	-2.896577



C_2

Standard orientation:

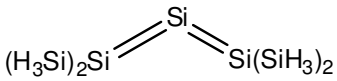
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.579990
2	14	0	0.000000	1.620874	0.028799
3	14	0	0.000000	-1.620874	0.028799
4	6	0	0.269631	3.407955	0.590725
5	1	0	1.008457	3.905483	-0.047690
6	1	0	0.620871	3.454659	1.623173
7	1	0	-0.657878	3.987069	0.516323
8	6	0	-0.568338	1.747414	-1.777153
9	1	0	-0.841634	0.788384	-2.215404
10	1	0	0.212902	2.207178	-2.393022
11	1	0	-1.443102	2.405602	-1.827922
12	6	0	-0.269631	-3.407955	0.590725
13	1	0	-1.008457	-3.905483	-0.047690
14	1	0	-0.620871	-3.454659	1.623173
15	1	0	0.657878	-3.987069	0.516323
16	6	0	0.568338	-1.747414	-1.777153
17	1	0	0.841634	-0.788384	-2.215404
18	1	0	-0.212902	-2.207178	-2.393022
19	1	0	1.443102	-2.405602	-1.827922

D_{2d}

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000

2	14	0	0.000000	0.000000	2.123659
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.123659
4	6	0	0.000000	1.580182	3.151881
5	1	0	0.000000	2.461117	2.504683
6	1	0	0.883711	1.622221	3.793909
7	1	0	-0.883711	1.622221	3.793909
8	6	0	0.000000	-1.580182	3.151881
9	1	0	0.000000	-2.461117	2.504683
10	1	0	-0.883711	-1.622221	3.793909
11	1	0	0.883711	-1.622221	3.793909
12	6	0	1.580182	0.000000	-3.151881
13	1	0	2.461117	0.000000	-2.504683
14	1	0	1.622221	0.883711	-3.793909
15	1	0	1.622221	-0.883711	-3.793909
16	6	0	-1.580182	0.000000	-3.151881
17	1	0	-2.461117	0.000000	-2.504683
18	1	0	-1.622221	-0.883711	-3.793909
19	1	0	-1.622221	0.883711	-3.793909



C_2

Standard orientation:

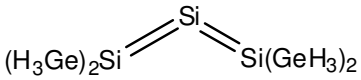
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.860242
2	14	0	0.000000	1.979770	-0.112746
3	14	0	0.000000	-1.979770	-0.112746
4	14	0	1.830638	2.490471	-1.511317
5	1	0	2.195404	1.293200	-2.309176
6	1	0	3.016130	2.945710	-0.737492
7	1	0	1.432986	3.589502	-2.433367
8	14	0	-0.719071	3.759218	1.255270
9	1	0	-1.387910	4.778077	0.401957
10	1	0	0.410227	4.422595	1.960846
11	1	0	-1.692992	3.258158	2.258640
12	14	0	-1.830638	-2.490471	-1.511317
13	1	0	-2.195404	-1.293200	-2.309176
14	1	0	-3.016130	-2.945710	-0.737492
15	1	0	-1.432986	-3.589502	-2.433367
16	14	0	0.719071	-3.759218	1.255270
17	1	0	1.387910	-4.778077	0.401957
18	1	0	-0.410227	-4.422595	1.960846
19	1	0	1.692992	-3.258158	2.258640

D_{2d}, linear skeleton

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.143814
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.143814
4	14	0	0.000000	2.063993	3.248351
5	1	0	0.000000	3.169375	2.255462
6	1	0	1.202818	2.175016	4.113570
7	1	0	-1.202818	2.175016	4.113570
8	14	0	0.000000	-2.063993	3.248351
9	1	0	0.000000	-3.169375	2.255462

10	1	0	-1.202818	-2.175016	4.113570
11	1	0	1.202818	-2.175016	4.113570
12	14	0	2.063993	0.000000	-3.248351
13	1	0	3.169375	0.000000	-2.255462
14	1	0	2.175016	1.202818	-4.113570
15	1	0	2.175016	-1.202818	-4.113570
16	14	0	-2.063993	0.000000	-3.248351
17	1	0	-3.169375	0.000000	-2.255462
18	1	0	-2.175016	-1.202818	-4.113570
19	1	0	-2.175016	1.202818	-4.113570



C_2

Standard orientation:

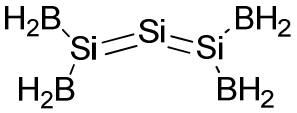
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.220946
2	14	0	0.000000	1.895577	0.065779
3	14	0	0.000000	-1.895577	0.065779
4	32	0	1.748359	2.308656	-1.544075
5	1	0	1.989074	1.036660	-2.372729
6	1	0	3.066734	2.724148	-0.867126
7	1	0	1.318527	3.448808	-2.487840
8	32	0	-0.626719	3.878733	1.282800
9	1	0	-1.351429	4.846631	0.328891
10	1	0	0.596704	4.615639	1.859255
11	1	0	-1.580658	3.517488	2.432827
12	32	0	-1.748359	-2.308656	-1.544075
13	1	0	-1.989074	-1.036660	-2.372729
14	1	0	-3.066734	-2.724148	-0.867126
15	1	0	-1.318527	-3.448808	-2.487840
16	32	0	0.626719	-3.878733	1.282800
17	1	0	1.351429	-4.846631	0.328891
18	1	0	-0.596704	-4.615639	1.859255
19	1	0	1.580658	-3.517488	2.432827

D_{2d}

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.141332
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.141332
4	32	0	0.000000	2.101126	3.284726
5	1	0	0.000000	3.252601	2.265675
6	1	0	1.245499	2.211012	4.179722
7	1	0	-1.245499	2.211012	4.179722
8	32	0	0.000000	-2.101126	3.284726
9	1	0	0.000000	-3.252601	2.265675
10	1	0	-1.245499	-2.211012	4.179722
11	1	0	1.245499	-2.211012	4.179722
12	32	0	2.101126	0.000000	-3.284726
13	1	0	3.252601	0.000000	-2.265675
14	1	0	2.211012	1.245499	-4.179722
15	1	0	2.211012	-1.245499	-4.179722
16	32	0	-2.101126	0.000000	-3.284726
17	1	0	-3.252601	0.000000	-2.265675

18	1	0	-2.211012	-1.245499	-4.179722
19	1	0	-2.211012	1.245499	-4.179722



C_2

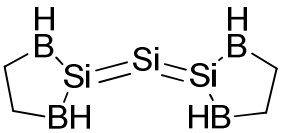
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	1.738903
2	14	0	0.000000	1.188433	-0.374676
3	14	0	0.000000	-1.188433	-0.374676
4	5	0	1.759587	2.074048	-0.485061
5	1	0	2.761262	1.435464	-0.405597
6	1	0	1.832134	3.253295	-0.631916
7	5	0	-1.759720	2.073764	-0.485221
8	1	0	-1.832444	3.252937	-0.632586
9	1	0	-2.761299	1.435082	-0.405343
10	5	0	-1.759587	-2.074048	-0.485061
11	1	0	-2.761262	-1.435464	-0.405597
12	1	0	-1.832134	-3.253295	-0.631916
13	5	0	1.759720	-2.073764	-0.485221
14	1	0	1.832444	-3.252937	-0.632586
15	1	0	2.761299	-1.435082	-0.405343

D_{2d}, linear Si skeleton

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.204805
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.204805
4	5	0	0.000000	1.807345	2.971258
5	5	0	0.000000	-1.807345	2.971258
6	5	0	1.807345	0.000000	-2.971258
7	5	0	-1.807345	0.000000	-2.971258
8	1	0	0.000000	1.937368	4.154906
9	1	0	0.000000	2.766888	2.269579
10	1	0	0.000000	-2.766888	2.269579
11	1	0	0.000000	-1.937368	4.154906
12	1	0	2.766888	0.000000	-2.269579
13	1	0	1.937368	0.000000	-4.154906
14	1	0	-1.937368	0.000000	-4.154906
15	1	0	-2.766888	0.000000	-2.269579



C_2

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

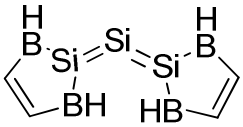
1	14	0	0.000000	0.000000	0.047176
2	14	0	0.000000	2.161469	-0.186159
3	14	0	0.000000	-2.161469	-0.186159
4	5	0	0.711929	3.547391	1.069782
5	5	0	-1.373058	3.316435	-1.079247
6	5	0	-0.711929	-3.547391	1.069782
7	5	0	1.373058	-3.316435	-1.079247
8	6	0	1.850862	3.519883	2.140245
9	6	0	-2.541493	3.003883	-2.067947
10	6	0	-1.850862	-3.519883	2.140245
11	6	0	2.541493	-3.003883	-2.067947
12	1	0	2.794416	3.728971	1.612011
13	1	0	1.750309	4.296090	2.907321
14	1	0	1.989366	2.551831	2.628417
15	1	0	-3.436650	2.811743	-1.455793
16	1	0	-2.796302	3.848741	-2.718413
17	1	0	-2.395056	2.111506	-2.680939
18	1	0	-2.794416	-3.728971	1.612011
19	1	0	-1.750309	-4.296090	2.907321
20	1	0	-1.989366	-2.551831	2.628417
21	1	0	3.436650	-2.811743	-1.455793
22	1	0	2.796302	-3.848741	-2.718413
23	1	0	2.395056	-2.111506	-2.680939
24	6	0	-0.154871	4.831775	0.738897
25	6	0	-1.012256	4.769741	-0.559053
26	6	0	0.154871	-4.831775	0.738897
27	6	0	1.012256	-4.769741	-0.559053
28	1	0	0.436804	5.755758	0.798657
29	1	0	-0.834207	4.894078	1.607910
30	1	0	-1.899431	5.413861	-0.493798
31	1	0	-0.430197	5.198316	-1.394904
32	1	0	-0.436804	-5.755758	0.798657
33	1	0	0.834207	-4.894078	1.607910
34	1	0	1.899431	-5.413861	-0.493798
35	1	0	0.430197	-5.198316	-1.394904

c2, linear skeleton

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000523
2	14	0	0.000000	2.169979	0.004339
3	14	0	0.000000	-2.169979	0.004339
4	5	0	-1.028471	3.484382	-1.093044
5	5	0	1.043354	3.480030	1.092940
6	5	0	1.028471	-3.484382	-1.093044
7	5	0	-1.043354	-3.480030	1.092940
8	6	0	-2.173189	3.329416	-2.145529
9	6	0	2.188654	3.319487	2.143930
10	6	0	2.173189	-3.329416	-2.145529
11	6	0	-2.188654	-3.319487	2.143930
12	1	0	-3.125359	3.347733	-1.592419
13	1	0	-2.220594	4.159094	-2.860170
14	1	0	-2.160740	2.384967	-2.694957
15	1	0	3.139916	3.327993	1.589023
16	1	0	2.244201	4.151473	2.855307
17	1	0	2.169470	2.377263	2.696957
18	1	0	3.125359	-3.347733	-1.592419
19	1	0	2.220594	-4.159094	-2.860170
20	1	0	2.160740	-2.384967	-2.694957
21	1	0	-3.139916	-3.327993	1.589023

22	1	0	-2.244201	-4.151473	2.855307
23	1	0	-2.169470	-2.377263	2.696957
24	6	0	-0.408404	4.876795	-0.657382
25	6	0	0.435001	4.875931	0.651922
26	6	0	0.408404	-4.876795	-0.657382
27	6	0	-0.435001	-4.875931	0.651922
28	1	0	-1.160570	5.677444	-0.658903
29	1	0	0.252287	5.129600	-1.505934
30	1	0	1.193886	5.670191	0.650068
31	1	0	-0.223446	5.137745	1.499495
32	1	0	1.160570	-5.677444	-0.658903
33	1	0	-0.252287	-5.129600	-1.505934
34	1	0	-1.193886	-5.670191	0.650068
35	1	0	0.223446	-5.137745	1.499495

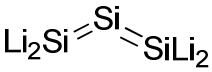


C_1

C_1, linear Si skeleton

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.002314	-0.973313	0.002283
2	14	0	2.017102	-0.969269	0.946775
3	14	0	-2.020877	-0.977355	-0.941810
4	5	0	2.526320	-0.520617	-0.983134
5	6	0	3.487476	0.697902	-0.905910
6	5	0	2.041060	1.080849	0.999192
7	6	0	3.242664	1.534953	0.141556
8	5	0	-2.516304	-0.511423	0.987722
9	6	0	-3.479348	0.705708	0.906462
10	5	0	-2.046765	1.073296	-1.010329
11	6	0	-3.243574	1.533933	-0.150083
12	1	0	-3.798462	2.461151	-0.290506
13	1	0	2.166504	-0.991193	-2.018663
14	1	0	1.242229	1.804139	1.503477
15	1	0	-2.150490	-0.970579	2.026457
16	1	0	-1.249503	1.791327	-1.524403
17	1	0	4.240470	0.930531	-1.659258
18	1	0	3.795849	2.463846	0.278004
19	1	0	-4.226205	0.944380	1.664028



C_1

Standard orientation:

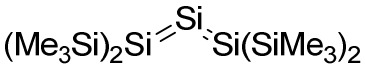
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.508427	-0.000004
2	14	0	-2.098252	-0.292208	0.265518
3	14	0	2.098254	-0.292206	-0.265514
4	3	0	-2.160036	1.540941	-1.256713
5	3	0	0.076390	-1.363649	-1.500806
6	3	0	2.160023	1.540949	1.256711

7	3	0	-0.076383	-1.363639	1.500809

D_{2d}

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	0.000000	2.264281
3	14	0	0.000000	0.000000	-2.264281
4	3	0	0.000000	2.201238	1.223438
5	3	0	0.000000	-2.201238	1.223438
6	3	0	-2.201238	0.000000	-1.223438
7	3	0	2.201238	0.000000	-1.223438



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000253	-0.568080	-0.107836
2	14	0	-2.056333	0.182179	-0.191013
3	14	0	2.058979	0.097922	0.231938
4	14	0	-2.861735	1.168415	1.816838
5	14	0	-3.519250	-1.147684	-1.504377
6	14	0	2.868527	1.731325	-1.293908
7	14	0	3.513232	-1.608087	1.009235
8	6	0	-1.578175	2.385897	2.482336
9	1	0	-0.618596	1.894822	2.662806
10	1	0	-1.405036	3.205741	1.779902
11	1	0	-1.921459	2.818488	3.428511
12	6	0	-4.462267	2.105868	1.416162
13	1	0	-5.247483	1.434703	1.056707
14	1	0	-4.840358	2.604531	2.315368
15	1	0	-4.300697	2.872406	0.653087
16	6	0	-3.232455	-0.139861	3.136082
17	1	0	-3.634267	0.334561	4.038693
18	1	0	-3.965781	-0.871352	2.786767
19	1	0	-2.325828	-0.684109	3.413992
20	6	0	-4.663078	0.004890	-2.485100
21	1	0	-5.356051	-0.581082	-3.098745
22	1	0	-5.261360	0.642622	-1.828147
23	1	0	-4.094015	0.657177	-3.153166
24	6	0	-4.587512	-2.281265	-0.423795
25	1	0	-5.207398	-1.708688	0.271808
26	1	0	-5.257393	-2.880980	-1.050482
27	1	0	-3.971244	-2.966659	0.163753
28	6	0	-2.518156	-2.201092	-2.715700
29	1	0	-1.886195	-1.582603	-3.358542
30	1	0	-1.870666	-2.907724	-2.190272
31	1	0	-3.191564	-2.776531	-3.360155
32	6	0	2.507396	-2.969355	1.855239
33	1	0	1.912374	-2.573457	2.682523
34	1	0	1.823589	-3.455940	1.154637
35	1	0	3.176747	-3.736408	2.259610
36	6	0	4.712565	-0.850678	2.268182
37	1	0	5.399264	-1.616414	2.644539
38	1	0	5.316433	-0.052270	1.827232
39	1	0	4.178610	-0.429838	3.124687

40	6	0	4.521430	-2.364185	-0.407742
41	1	0	5.141765	-1.614430	-0.906694
42	1	0	5.187280	-3.145628	-0.024195
43	1	0	3.871107	-2.815385	-1.161648
44	6	0	1.595738	3.117941	-1.467366
45	1	0	0.629158	2.732754	-1.800626
46	1	0	1.438189	3.634173	-0.516725
47	1	0	1.937834	3.856635	-2.200618
48	6	0	4.481744	2.448716	-0.598094
49	1	0	5.259657	1.685407	-0.506922
50	1	0	4.862995	3.230702	-1.263890
51	1	0	4.333142	2.895709	0.388701
52	6	0	3.217566	0.980583	-2.997905
53	1	0	3.622471	1.743396	-3.672777
54	1	0	3.941795	0.163644	-2.940560
55	1	0	2.302777	0.583413	-3.445221

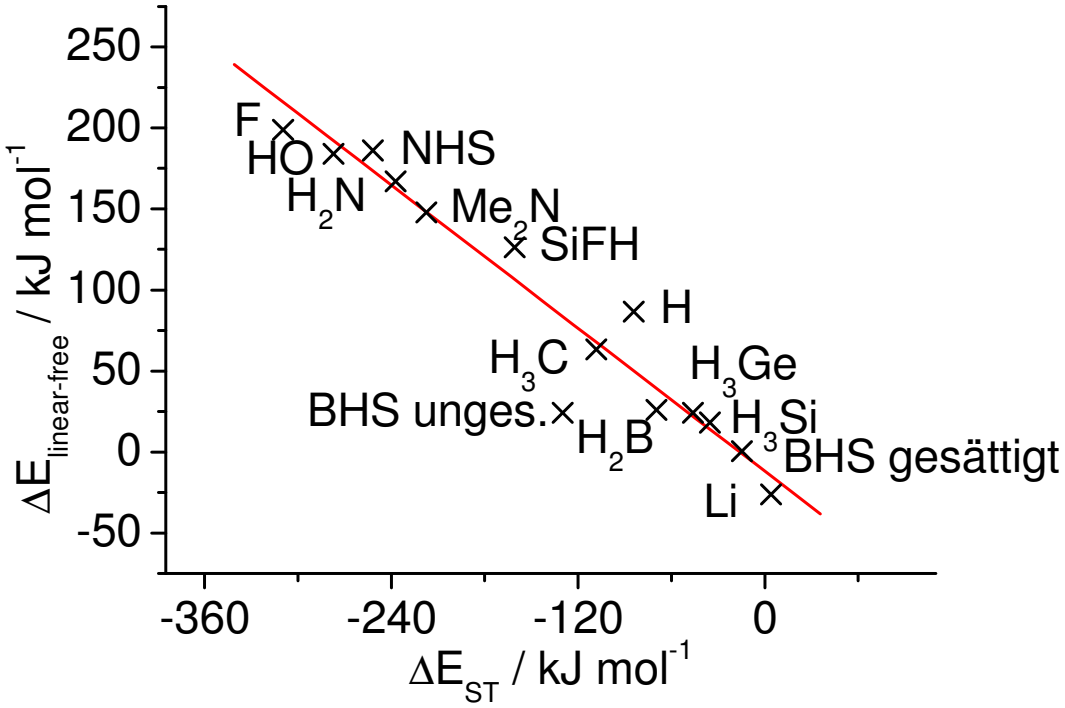
c1, linear skeleton

Standard orientation:

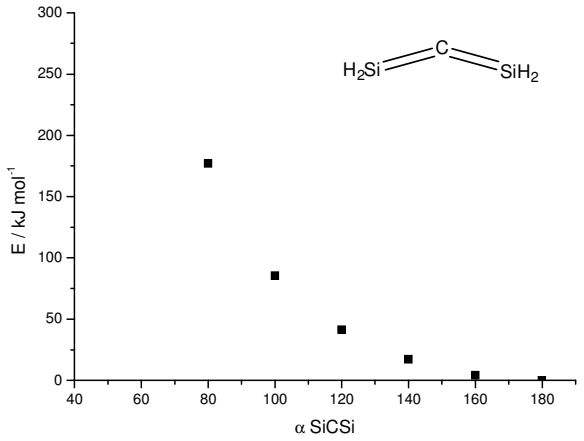
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	14	0	0.000000	2.153371	0.000000
3	14	0	0.000000	-2.153363	0.000000
4	14	0	2.064060	3.228629	-0.418092
5	14	0	-2.064060	3.228629	0.418091
6	14	0	-0.419190	-3.228973	-2.063290
7	14	0	0.419190	-3.228973	2.063290
8	6	0	-2.080624	3.941736	2.173325
9	1	0	-1.268531	4.657867	2.326532
10	1	0	-3.026058	4.462228	2.363634
11	1	0	-1.973518	3.151657	2.921210
12	6	0	-3.484226	1.997161	0.226804
13	1	0	-3.530336	1.595615	-0.788564
14	1	0	-3.380675	1.154350	0.914951
15	1	0	-4.438340	2.491683	0.440336
16	6	0	-2.286909	4.650525	-0.815946
17	1	0	-3.235989	5.165555	-0.629832
18	1	0	-1.487192	5.391892	-0.729963
19	1	0	-2.298653	4.287910	-1.847238
20	6	0	2.080624	3.941735	-2.173326
21	1	0	1.268530	4.657864	-2.326534
22	1	0	3.026058	4.462226	-2.363636
23	1	0	1.973518	3.151654	-2.921211
24	6	0	2.286908	4.650527	0.815944
25	1	0	3.235988	5.165557	0.629829
26	1	0	1.487191	5.391893	0.729960
27	1	0	2.298652	4.287913	1.847237
28	6	0	3.484226	1.997162	-0.226803
29	1	0	3.530336	1.595616	0.788565
30	1	0	3.380675	1.154350	-0.914950
31	1	0	4.438340	2.491683	-0.440336
32	6	0	-1.126754	-4.167856	2.628379
33	1	0	-1.432166	-4.919913	1.895463
34	1	0	-0.931108	-4.684687	3.574632
35	1	0	-1.970750	-3.490314	2.781615
36	6	0	0.896410	-1.948001	3.367900
37	1	0	1.816508	-1.425852	3.093898
38	1	0	0.113391	-1.197250	3.500561
39	1	0	1.060621	-2.439955	4.333016

40	6	0	1.833822	-4.472400	1.848905
41	1	0	2.029740	-4.988940	2.795176
42	1	0	1.593838	-5.233092	1.100438
43	1	0	2.757166	-3.976658	1.538009
44	6	0	1.126754	-4.167856	-2.628379
45	1	0	1.432165	-4.919913	-1.895463
46	1	0	0.931108	-4.684687	-3.574632
47	1	0	1.970750	-3.490314	-2.781615
48	6	0	-0.896410	-1.948001	-3.367900
49	1	0	-1.816508	-1.425852	-3.093898
50	1	0	-0.113391	-1.197250	-3.500561
51	1	0	-1.060621	-2.439955	-4.333016
52	6	0	-1.833822	-4.472399	-1.848906
53	1	0	-2.029740	-4.988940	-2.795176
54	1	0	-1.593838	-5.233092	-1.100438
55	1	0	-2.757166	-3.976658	-1.538009

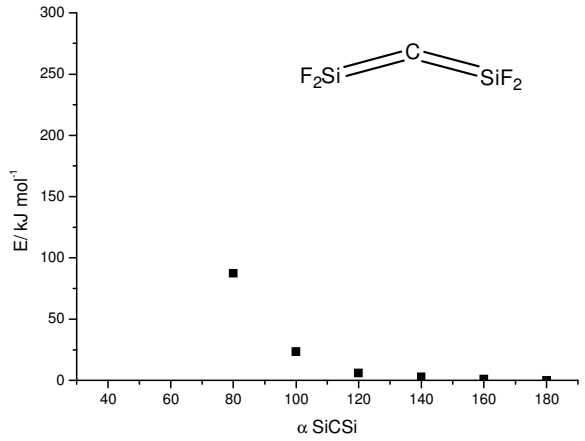
Übersicht



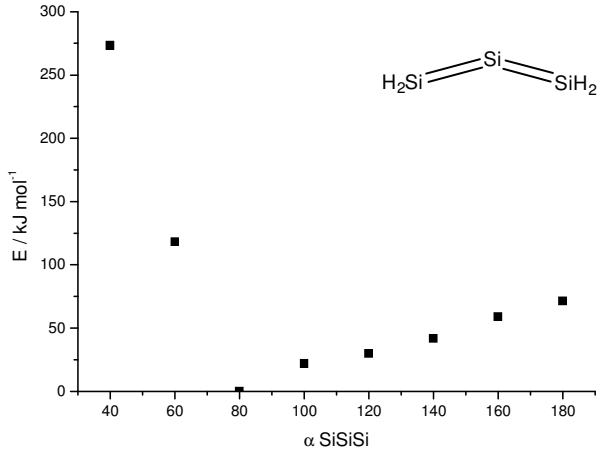
Winkelabhängigkeit vom Zentralatom



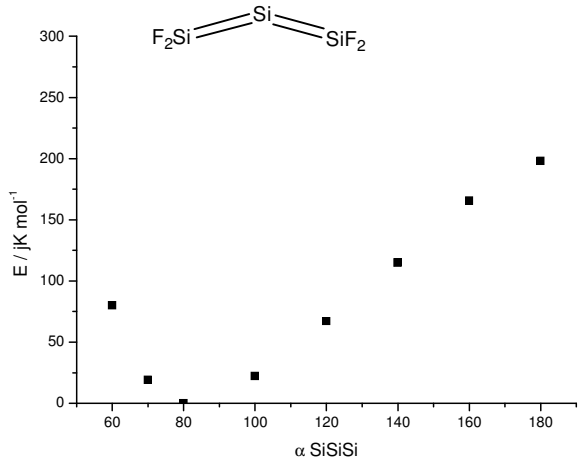
H4Si2C.opj



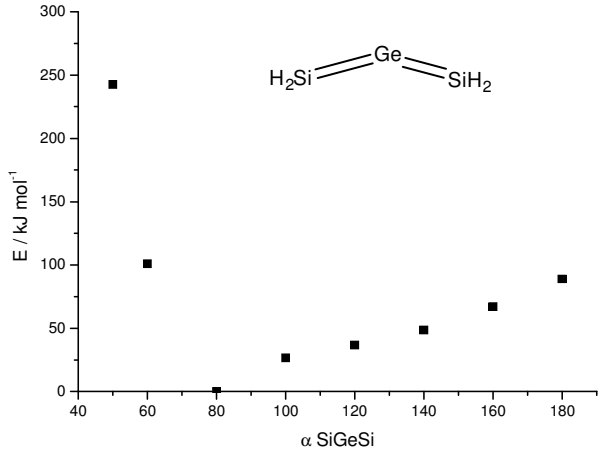
F4Si2C.opj



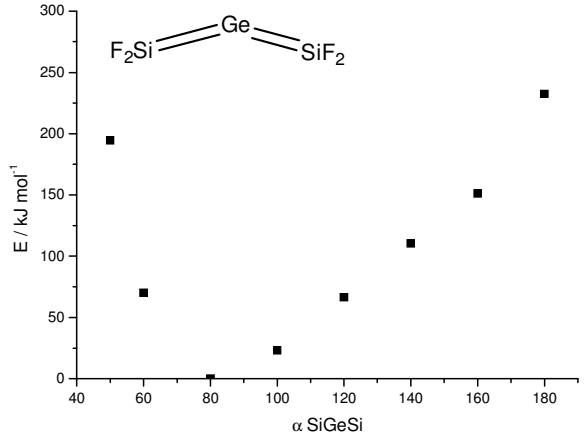
H4Si3.opj



F4Si3.opj

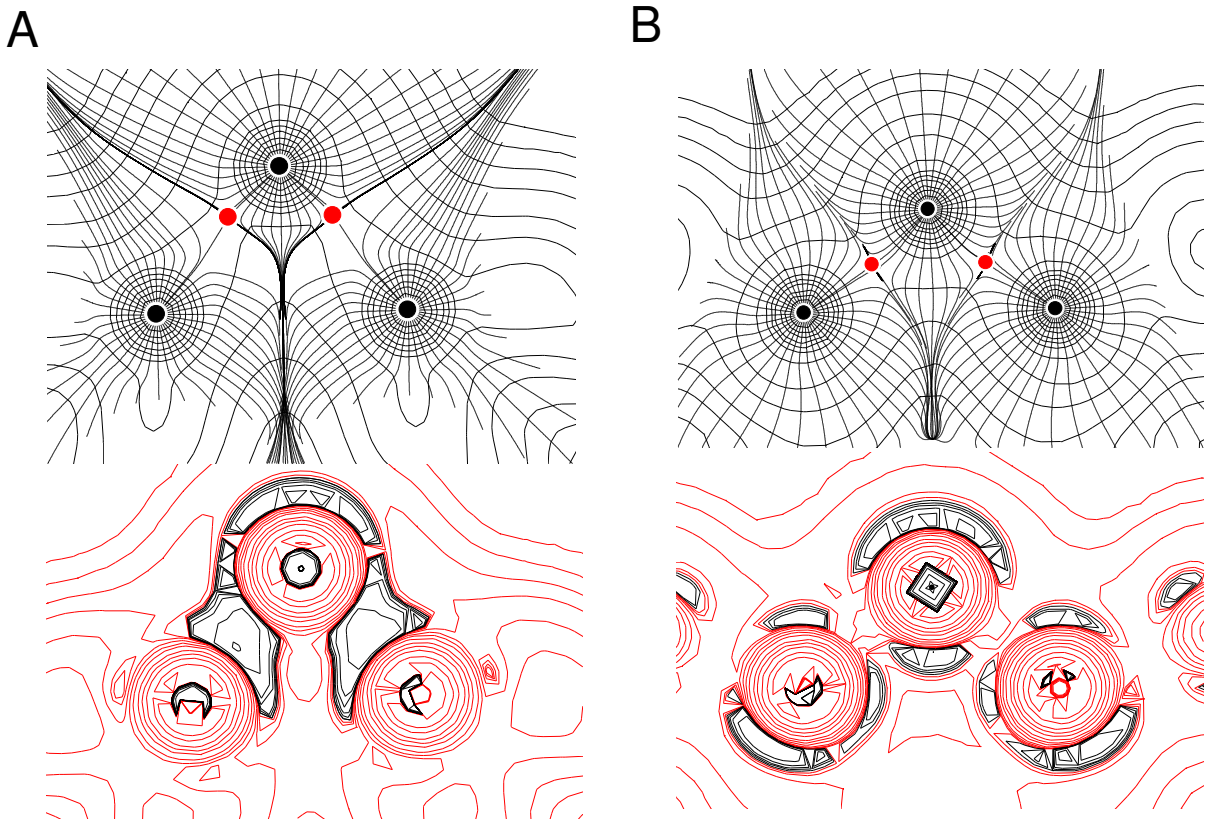


H4Si2Ge.opj



F4Si2Ge.opj

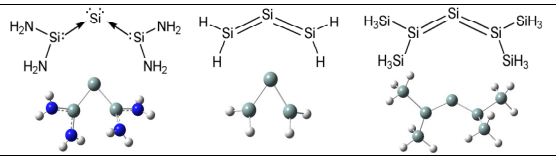
<u>AIM</u>



A Tetraaminotrisilaallen, B Tetrahydrotrisilan
oben: Ladungsdichte mit Bindungskritischen Punkten (rot)
unten Laplace´sche Verteilung: rot: $-\nabla\rho>0$ (Ladungsakkumulation), schwarz:$-\nabla\rho<0$ Ladungsverarmung

NMR chemische Verschiebung

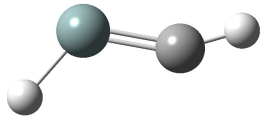
GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d,p).

				
$\delta(^{29}Si)$	central Si	-334.1	284.4	553.4
$\delta(^{29}Si)$	terminal Si	131.4	90.8	189.2

Silyne

Silyn

R^1=R^2 =H



E=-328.6855818

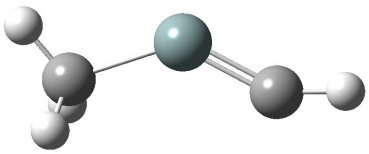
C_s

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.036045	1.114153	0.000000
2	1	0	0.511449	2.081929	0.000000
3	14	0	0.036045	-0.533274	0.000000
4	1	0	-1.232356	-1.301016	0.000000

Silyn_SiMe

R^1=H R^2 =Me



E= -368.0247514

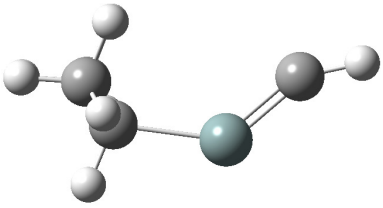
C_1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.643463	0.396390	0.000000
2	1	0	2.720611	0.366868	0.000000
3	14	0	0.197870	-0.375468	0.000000
4	6	0	-1.590597	0.237755	0.000000
5	1	0	-2.283113	-0.603557	-0.000004
6	1	0	-1.762438	0.844185	0.890442
7	1	0	-1.762436	0.844191	-0.890438

Silyn_SiiPr

R^1=H R^2 =iPr



E= -446.6687271

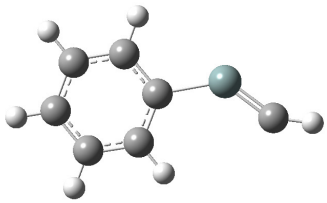
C_1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.230314	0.000058	0.655587
2	1	0	3.262005	0.000082	0.966513
3	14	0	1.072293	-0.000076	-0.505263
4	6	0	-0.848059	-0.000001	-0.406127
5	1	0	-1.188083	-0.000028	-1.446589
6	6	0	-1.362973	-1.278521	0.278459
7	1	0	-1.035453	-1.326275	1.318979
8	1	0	-2.458920	-1.283622	0.264272
9	1	0	-1.017936	-2.184167	-0.225095
10	6	0	-1.362897	1.278589	0.278374
11	1	0	-1.017992	2.184170	-0.225386
12	1	0	-2.458847	1.283638	0.264397
13	1	0	-1.035182	1.326519	1.318824

silyn_SiPh

R^1=H R^2 =Ph

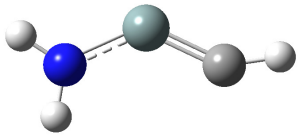


E=-559.8002143

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	3.308898	0.564512	0.000868
2	1	0	4.374165	0.724947	0.001262
3	14	0	2.016362	-0.446513	-0.000480
4	6	0	0.173240	-0.156455	-0.000224
5	6	0	-0.360117	1.145264	-0.000322
6	6	0	-0.705102	-1.251562	0.000076
7	6	0	-1.737719	1.336046	-0.000049
8	1	0	0.302946	2.001010	-0.000681
9	6	0	-2.083124	-1.052201	0.000268
10	1	0	-0.315405	-2.263848	0.000230
11	6	0	-2.600784	0.240498	0.000243
12	1	0	-2.138286	2.343597	-0.000024
13	1	0	-2.750475	-1.906527	0.000398
14	1	0	-3.673767	0.395397	0.000380

silyn_SiNH2
R^1=H R^2 =NH_2

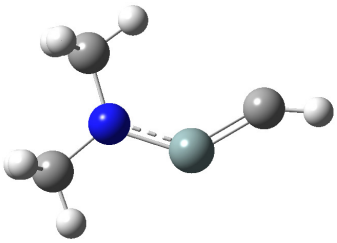


E= -384.0824008
C_1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.594669	0.396641	-0.000225
2	1	0	2.666936	0.284664	0.000870
3	14	0	0.131823	-0.380675	0.000026
4	7	0	-1.450469	0.252168	-0.000030
5	1	0	-1.661968	1.237959	0.000372
6	1	0	-2.265218	-0.338188	-0.000046

silyn_SiNMe2
R^1=H R^2 =NMe_2

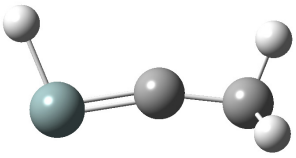


E=-462.7097591

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.392633	0.326221	0.081351
2	1	0	3.465882	0.254769	0.001278
3	14	0	0.965754	-0.510680	-0.048158
4	7	0	-0.657577	0.016675	-0.017298
5	6	0	-1.063382	1.422337	-0.010142
6	1	0	-1.603610	1.665384	0.914039
7	1	0	-0.190223	2.068512	-0.079927
8	1	0	-1.724561	1.636427	-0.859572
9	6	0	-1.771690	-0.925319	0.038588
10	1	0	-1.409276	-1.955174	0.024446
11	1	0	-2.358606	-0.786088	0.955586
12	1	0	-2.442485	-0.790462	-0.819322

silyn_CMe
R^1=Me R^2 =H

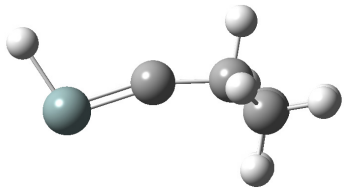


E=-368.0254554

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.374322	0.130272	0.000000
2	14	0	-1.280996	-0.131733	0.000000
3	1	0	-1.860878	1.248943	0.000000
4	6	0	1.816423	-0.024637	0.000000
5	1	0	2.209215	-0.517284	-0.897449
6	1	0	2.231917	0.996068	-0.000004
7	1	0	2.209217	-0.517280	0.897451

silyn_CiPr
R^1=iPr R^2 =H

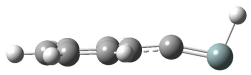


E=-446.6755788

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.533713	-0.000148	0.328301
2	14	0	-2.122027	0.000005	-0.210722
3	1	0	-2.959352	-0.000526	1.029708
4	6	0	0.917307	-0.000036	0.394339
5	1	0	1.088344	0.000004	1.489030
6	6	0	1.572530	1.282451	-0.168460
7	1	0	2.649464	1.279892	0.022599
8	1	0	1.417027	1.339216	-1.248806
9	1	0	1.135685	2.173069	0.285185
10	6	0	1.572848	-1.282286	-0.168551
11	1	0	2.649782	-1.279548	0.022542
12	1	0	1.136202	-2.173066	0.284977
13	1	0	1.417394	-1.338998	-1.248907

silyn_CPh
R^1=Ph R^2 =H



E=-559.8188312

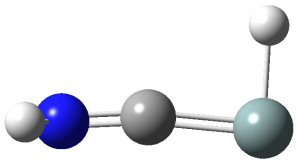
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.496154	-0.000130	0.153029
2	14	0	3.148120	0.000084	-0.166490
3	1	0	3.750029	-0.000629	1.210855
4	6	0	0.090210	-0.000093	0.057670
5	6	0	-0.638409	-1.216968	0.031920
6	6	0	-0.638270	1.216891	0.031997
7	6	0	-2.023372	-1.213078	-0.018013
8	1	0	-0.083474	-2.146847	0.052228

9	6	0	-2.023234	1.213171	-0.017997
10	1	0	-0.083239	2.146705	0.052452
11	6	0	-2.716060	0.000087	-0.042900
12	1	0	-2.569803	-2.148950	-0.038380
13	1	0	-2.569543	2.149115	-0.038372
14	1	0	-3.799766	0.000142	-0.082154

silyn_CNH2

R^1=NH_2 R^2 =H



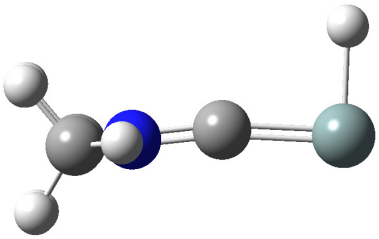
E=-384.1110536

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.436126	0.049243	-0.000589
2	14	0	1.276602	-0.113245	-0.000041
3	1	0	1.364881	1.408624	0.001842
4	7	0	-1.725430	-0.010284	0.000135
5	1	0	-2.270493	-0.024760	0.858699
6	1	0	-2.272049	-0.021910	-0.857370

silyn_CNMe2

R^1=NMe2 R2 =H



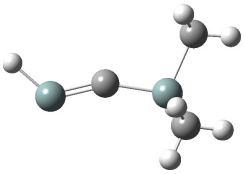
E=-462.7522882

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.472685	-0.000084	0.068112
2	14	0	2.188141	-0.000007	-0.120954
3	1	0	2.342910	-0.000047	1.396271
4	7	0	-0.809938	-0.000010	0.012211
5	6	0	-1.609124	-1.242096	-0.009098
6	1	0	-2.265215	-1.277779	0.865502
7	1	0	-2.224393	-1.270804	-0.913143
8	1	0	-0.928037	-2.088218	0.003666
9	6	0	-1.608985	1.242168	-0.009090
10	1	0	-2.265139	1.277881	0.865460
11	1	0	-0.927816	2.088222	0.003773
12	1	0	-2.224176	1.270996	-0.913184

silyn_CSiMe3

R^1=$SiMe_3$ R^2=H



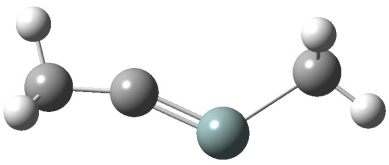
E=-737.4424752

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.088221	0.290914	-0.000006
2	14	0	-2.700761	-0.083196	0.000017
3	1	0	-3.822456	0.888609	-0.000091
4	14	0	0.740870	0.002523	-0.000001
5	6	0	1.277680	-0.941934	1.544940
6	1	0	2.364450	-1.074446	1.563705
7	1	0	0.984910	-0.406841	2.452058
8	1	0	0.818002	-1.933506	1.578968
9	6	0	1.514015	1.730404	-0.000204
10	1	0	2.605966	1.649852	-0.000296
11	1	0	1.216858	2.299555	-0.884567
12	1	0	1.217017	2.299686	0.884129
13	6	0	1.277622	-0.942287	-1.544747
14	1	0	0.985086	-0.407257	-2.451978
15	1	0	2.364361	-1.075069	-1.563370
16	1	0	0.817701	-1.933749	-1.578681

silyn_SiMe_CMe

R^1=Me R^2 =Me

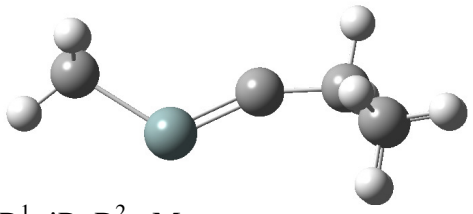


E= -407.3602725

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.941820	0.129139	0.000005
2	14	0	0.568341	-0.559629	0.000009
3	6	0	2.170834	0.476002	-0.000006
4	1	0	3.040916	-0.180336	0.000098
5	1	0	2.200783	1.106672	-0.889469
6	1	0	2.200688	1.106835	0.889344
7	6	0	-2.397825	0.218207	0.000024
8	1	0	-2.657285	1.288178	-0.002201
9	1	0	-2.864606	-0.215174	-0.892317
10	1	0	-2.864402	-0.211462	0.894267

silyn_SiMe_CiPr

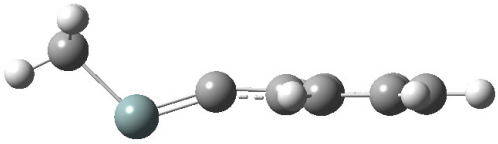


R^1=iPr R^2 =Me
E= -486.0105366

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.002361	0.000042	0.276496
2	14	0	-1.459269	-0.000318	-0.522073
3	6	0	-3.143829	0.000272	0.371569
4	1	0	-3.954779	-0.000217	-0.356657
5	1	0	-3.228178	-0.888581	0.998313
6	1	0	-3.228162	0.889983	0.997096
7	6	0	1.449161	0.000103	0.443170
8	1	0	1.572568	0.000182	1.542470
9	6	0	2.135499	-1.277963	-0.088327
10	1	0	2.034588	-1.330574	-1.175584
11	1	0	3.201552	-1.277486	0.159155
12	1	0	1.676217	-2.171195	0.338042
13	6	0	2.135475	1.278032	-0.088625
14	1	0	1.675668	2.171398	0.336909
15	1	0	3.201370	1.278044	0.159557
16	1	0	2.035256	1.329986	-1.175977

silyn_SiMe_CPh
R^1=Ph R^2 =Me

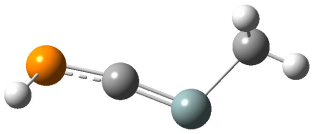


E=-599.1531705

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.981693	0.000028	-0.030055
2	14	0	-2.551732	-0.000121	-0.598020
3	6	0	-3.984091	0.000104	0.674291
4	1	0	-4.943998	-0.001649	0.158087
5	1	0	-3.916705	-0.887939	1.304564
6	1	0	-3.918592	0.890190	1.301894
7	6	0	0.431537	0.000027	-0.026795
8	6	0	1.162655	1.214517	0.006876
9	6	0	1.162671	-1.214522	0.006983
10	6	0	2.547519	1.211044	0.072878
11	1	0	0.610276	2.145865	-0.020982
12	6	0	2.547488	-1.211047	0.072927
13	1	0	0.610194	-2.145816	-0.020714
14	6	0	3.242838	0.000021	0.106087
15	1	0	3.091731	2.148438	0.096981
16	1	0	3.091764	-2.148406	0.096994
17	1	0	4.326034	-0.000015	0.156309

silyn_SiMe_CPH2
R^1=PH_2 R^2 =Me

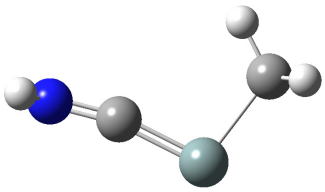


E= -710.0197588

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.427808	-0.080694	-0.006795
2	14	0	1.150172	-0.696790	0.000974
3	6	0	2.483198	0.685925	0.000494
4	1	0	3.481480	0.247908	0.007377
5	1	0	2.370347	1.307192	-0.890142
6	1	0	2.361846	1.316313	0.883553
7	15	0	-2.081448	0.268726	0.000910
8	1	0	-2.718772	-0.390706	-1.082976
9	1	0	-2.707938	-0.387929	1.092709

silyn_SiMe_CNH_2
R^1=NH_2 R^2 =Me

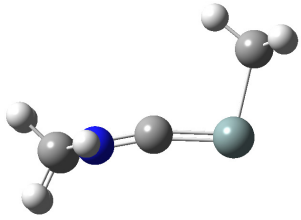


E=-423.4411995

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.911095	-0.002629	0.000001
2	14	0	0.629240	-0.775199	-0.000002
3	6	0	1.818803	0.765103	0.000001
4	1	0	2.466993	0.697094	0.878764
5	1	0	2.467084	0.697021	-0.878688
6	1	0	1.329546	1.738576	-0.000066
7	7	0	-2.161815	0.318628	0.000000
8	1	0	-2.693267	0.457410	0.857095
9	1	0	-2.693256	0.457444	-0.857095

silyn_SiMe_$CNMe_2$
R^1=NMe_2 R^2 =Me

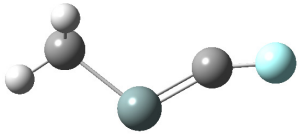


E=-502.0824941

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.001801	-0.000373	-0.157570
2	14	0	1.617092	0.000180	-0.773067
3	6	0	2.648904	-0.000265	0.878992
4	1	0	3.302738	-0.877896	0.877538
5	1	0	3.301110	0.878588	0.879049
6	1	0	2.065285	-0.001610	1.799653
7	7	0	-1.269313	-0.000052	0.029881
8	6	0	-2.064297	-1.240304	0.142604
9	1	0	-2.817978	-1.270186	-0.650130
10	1	0	-1.391255	-2.087359	0.046226
11	1	0	-2.571690	-1.272844	1.111358
12	6	0	-2.063685	1.240565	0.142894
13	1	0	-1.390300	2.087307	0.046186
14	1	0	-2.817701	1.270740	-0.649510
15	1	0	-2.570639	1.273373	1.111869

silyn_SiMe_CF
R^1=F, R^2=Me

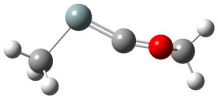


E= -467.2842895

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.965017	0.175391	-0.000001
2	14	0	-0.503030	-0.644727	0.000000
3	6	0	-2.011419	0.541376	0.000000
4	1	0	-2.923204	-0.056661	-0.000063
5	1	0	-2.001233	1.169867	0.890462
6	1	0	-2.001168	1.169958	-0.890396
7	9	0	2.249604	0.271379	0.000001

silyn_SiMe_COMe
R^1=OMe R^2=Me



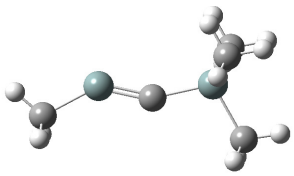
E=-482.6019119

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.354503	-0.120473	-0.301472
2	14	0	-1.177036	-0.720457	0.173983
3	6	0	-2.368829	0.799173	-0.008786
4	1	0	-3.389747	0.422230	-0.097103
5	1	0	-2.318777	1.421923	0.887423
6	1	0	-2.146926	1.414239	-0.880326
7	8	0	1.583360	-0.056481	-0.611370
8	6	0	2.563292	0.328616	0.416071

9	1	0	3.286880	-0.483053	0.477357
10	1	0	3.044718	1.243164	0.072117
11	1	0	2.041681	0.475843	1.360846

silyn_SiMe_CSiMe3
R^1=SiMe3 R^2=Me

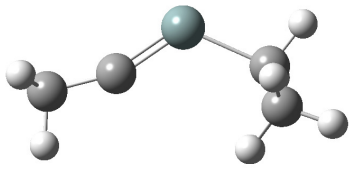


E= -776.7820319

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.589070	0.200013	0.000015
2	14	0	-2.133863	-0.360465	0.000001
3	14	0	1.247393	0.029729	0.000001
4	6	0	1.852738	-0.882394	1.541610
5	1	0	2.945800	-0.948465	1.556367
6	1	0	1.531833	-0.367906	2.451427
7	1	0	1.453260	-1.899849	1.575678
8	6	0	1.944993	1.790654	-0.000090
9	1	0	3.039655	1.765978	-0.000023
10	1	0	1.619774	2.345671	-0.884028
11	1	0	1.619668	2.345809	0.883722
12	6	0	1.852701	-0.882540	-1.541535
13	1	0	1.531251	-0.368476	-2.451398
14	1	0	2.945791	-0.948073	-1.556619
15	1	0	1.453719	-1.900205	-1.575182
16	6	0	-3.897055	0.315103	0.000002
17	1	0	-4.046175	0.929455	-0.889665
18	1	0	-4.623391	-0.497428	-0.000409
19	1	0	-4.046439	0.928773	0.890096

silyn_SiiPr_CMe
R^1=Me R^2 =iPr



E=-486.004088

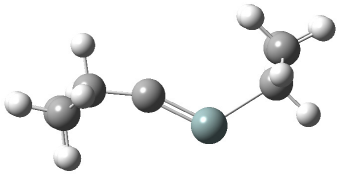
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.658500	0.000017	-0.087658
2	14	0	-0.360897	-0.000420	0.947662
3	6	0	1.466500	-0.000035	0.298016
4	1	0	2.080533	-0.000228	1.204821
5	6	0	1.781069	-1.275393	-0.499626
6	1	0	1.190169	-1.319342	-1.417125
7	1	0	2.842676	-1.287931	-0.775284
8	1	0	1.575904	-2.182172	0.074159

9	6	0	1.780809	1.275835	-0.498910
10	1	0	1.575452	2.182248	0.075383
11	1	0	2.842414	1.288747	-0.774557
12	1	0	1.189901	1.320173	-1.416384
13	6	0	-3.040410	0.000178	-0.555710
14	1	0	-3.014105	0.000929	-1.656360
15	1	0	-3.603505	-0.892958	-0.259894
16	1	0	-3.603686	0.892802	-0.258696

silyn_SiiPr_CiPr

R^1=iPr R^2 =iPr

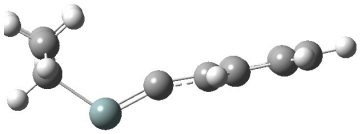


E=-564.6543943

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.765500	-0.000148	-0.065814
2	14	0	0.548709	-0.000507	0.951347
3	6	0	2.370533	-0.000182	0.289224
4	1	0	2.992247	-0.000709	1.190833
5	6	0	2.678770	-1.275283	-0.511694
6	1	0	2.078372	-1.320319	-1.422995
7	1	0	3.737351	-1.286158	-0.798678
8	1	0	2.481290	-2.182391	0.064278
9	6	0	2.678817	1.275830	-0.510226
10	1	0	2.481486	2.182280	0.066833
11	1	0	3.737370	1.286936	-0.797298
12	1	0	2.078337	1.321993	-1.421416
13	6	0	-2.164544	0.000011	-0.488132
14	1	0	-2.094441	-0.000288	-1.592045
15	6	0	-2.934195	1.277744	-0.085041
16	1	0	-3.939495	1.277851	-0.517767
17	1	0	-3.027920	1.329383	1.002916
18	1	0	-2.406794	2.171473	-0.422302
19	6	0	-2.934569	-1.277288	-0.084394
20	1	0	-3.940064	-1.277075	-0.516675
21	1	0	-2.407727	-2.171342	-0.421685
22	1	0	-3.027810	-1.328635	1.003611

silyn_SiiPr_CPh



R^1=Ph R^2 =iPr

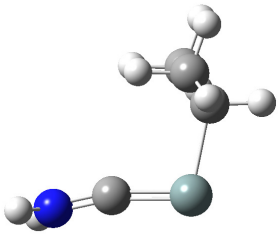
E=-677.7971421

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.191735	-0.002156	0.404684
2	14	0	-1.673549	-0.005265	1.173715

3	6	0	-3.268707	-0.011525	0.054908
4	1	0	-4.102127	-0.036729	0.764845
5	6	0	-3.376784	1.277439	-0.773715
6	1	0	-2.563607	1.345439	-1.499841
7	1	0	-4.326934	1.289652	-1.322117
8	1	0	-3.343421	2.173706	-0.149326
9	6	0	-3.337884	-1.272052	-0.820022
10	1	0	-3.275572	-2.188852	-0.228640
11	1	0	-4.288000	-1.293947	-1.368296
12	1	0	-2.523678	-1.287980	-1.547907
13	6	0	1.204471	0.000565	0.185936
14	6	0	1.926655	-1.212545	0.051600
15	6	0	1.919084	1.216071	0.034079
16	6	0	3.286078	-1.206719	-0.220903
17	1	0	1.388157	-2.145074	0.168594
18	6	0	3.278431	1.214752	-0.238960
19	1	0	1.374858	2.146849	0.137789
20	6	0	3.965151	0.005153	-0.367129
21	1	0	3.823244	-2.143376	-0.319245
22	1	0	3.809682	2.153200	-0.351347
23	1	0	5.028518	0.006923	-0.579400

silyn_SiiPr_CNH_2
R^1=NH_2 R^2 =iPr

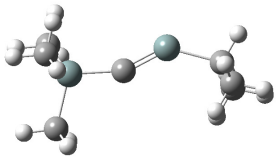


E=-502.08402

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.519346	-0.027652	0.059211
2	14	0	-0.342876	-1.093531	-0.604687
3	6	0	1.318467	-0.091445	-0.256763
4	1	0	2.042210	-0.581210	-0.920703
5	6	0	1.282545	1.398626	-0.619272
6	1	0	0.596560	1.944966	0.035192
7	1	0	2.277035	1.851819	-0.512953
8	1	0	0.954901	1.561920	-1.649519
9	6	0	1.796018	-0.311936	1.188177
10	1	0	1.842973	-1.373150	1.450956
11	1	0	2.799547	0.107467	1.333956
12	1	0	1.123532	0.173858	1.901336
13	7	0	-2.578214	0.588270	0.472037
14	1	0	-2.944706	0.477978	1.415130
15	1	0	-3.110391	1.222335	-0.120159

silyn_SiiPr_CSiMe3
R^1=$SiMe_3$ R^2=iPr



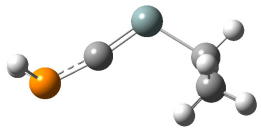
E=-855.4259191

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.199681	0.000555	-0.035642
2	14	0	1.256053	0.057207	-0.800458
3	14	0	-2.039661	-0.001349	0.074958
4	6	0	-2.761663	1.671558	-0.432064
5	1	0	-3.851515	1.680958	-0.324544
6	1	0	-2.353659	2.476248	0.185693
7	1	0	-2.524245	1.899782	-1.474942
8	6	0	-2.469930	-0.340296	1.888567
9	1	0	-3.555930	-0.345120	2.028545
10	1	0	-2.083011	-1.310279	2.211988
11	1	0	-2.049057	0.425453	2.545702
12	6	0	-2.791072	-1.357295	-1.008543
13	1	0	-2.402564	-2.340177	-0.728540
14	1	0	-3.881430	-1.381748	-0.909175
15	1	0	-2.552559	-1.192690	-2.063034
16	6	0	3.114735	0.000626	-0.320768
17	1	0	3.661305	0.014322	-1.269079
18	6	0	3.448079	-1.305911	0.421323
19	1	0	4.522190	-1.338539	0.637240
20	1	0	2.909149	-1.369532	1.369008
21	1	0	3.198852	-2.190930	-0.168142
22	6	0	3.506609	1.248830	0.490279
23	1	0	4.580660	1.220627	0.706554
24	1	0	3.299425	2.175115	-0.050242
25	1	0	2.970434	1.286097	1.441060

silyn_SiiPr_CPH2

R^1=PH_2 R^2 =iPr



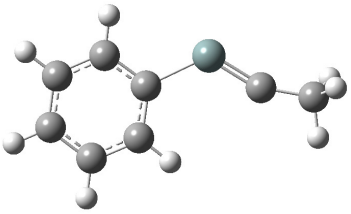
E= -788.6634487

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.153103	-0.172884	-0.187482
2	14	0	0.233051	-0.825222	-0.902672
3	6	0	1.885601	-0.115856	-0.142919
4	1	0	2.679572	-0.608772	-0.714582
5	6	0	2.001174	1.400483	-0.359607
6	1	0	1.237320	1.936763	0.207989
7	1	0	2.985383	1.752236	-0.026666
8	1	0	1.892711	1.679005	-1.411358
9	6	0	2.038936	-0.506544	1.334645
10	1	0	1.966028	-1.586696	1.487975

11	1	0	3.020624	-0.187351	1.705387
12	1	0	1.271360	-0.029592	1.948152
13	15	0	-2.671259	0.332042	0.370582
14	1	0	-3.436550	-0.805548	0.741807
15	1	0	-3.445936	0.791230	-0.727850

silyn_SiPh_CMe
R^1=Me R^2 =Ph

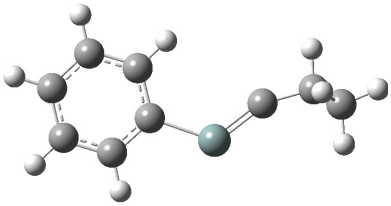


E=-599.1362584

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.704321	0.147685	0.000094
2	14	0	1.395385	-0.876360	-0.000284
3	6	0	-0.386984	-0.276637	-0.000103
4	6	0	-0.732414	1.087069	-0.000199
5	6	0	-1.418199	-1.229534	0.000100
6	6	0	-2.067772	1.475858	-0.000080
7	1	0	0.046025	1.839212	-0.000366
8	6	0	-2.754383	-0.835399	0.000224
9	1	0	-1.178879	-2.287798	0.000168
10	6	0	-3.081579	0.517578	0.000134
11	1	0	-2.318545	2.531053	-0.000152
12	1	0	-3.537112	-1.585778	0.000387
13	1	0	-4.120963	0.826216	0.000226
14	6	0	4.098282	0.571551	0.000268
15	1	0	4.100192	1.672893	0.000978
16	1	0	4.653174	0.261545	0.893849
17	1	0	4.653090	0.262663	-0.893752

silyn_SiPh_CiPr
R^1=iPr R^2 =Ph



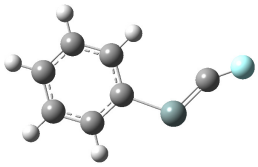
E=-677.7867178

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.782314	0.120578	0.001043
2	14	0	0.462377	-0.892948	-0.003295
3	6	0	-1.315607	-0.280891	-0.000953
4	6	0	-1.649526	1.085805	0.002542
5	6	0	-2.355033	-1.224893	-0.003053
6	6	0	-2.981445	1.486123	0.003901

7	1	0	-0.864578	1.831238	0.004173
8	6	0	-3.687784	-0.819278	-0.001658
9	1	0	-2.124842	-2.285210	-0.005812
10	6	0	-4.003362	0.536490	0.001807
11	1	0	-3.223176	2.543425	0.006617
12	1	0	-4.477036	-1.562790	-0.003306
13	1	0	-5.040067	0.854023	0.002866
14	6	0	3.188804	0.508594	0.002725
15	1	0	3.136261	1.614214	0.009534
16	6	0	3.950532	0.101419	-1.278728
17	1	0	4.962433	0.518011	-1.276873
18	1	0	4.027108	-0.987532	-1.336634
19	1	0	3.427186	0.452203	-2.169508
20	6	0	3.951575	0.085895	1.278557
21	1	0	4.963578	0.502225	1.280749
22	1	0	3.429108	0.426085	2.173945
23	1	0	4.027934	-1.003686	1.323284

silyn_SiPh_CF_gedreht
R^1=F R^2=Ph

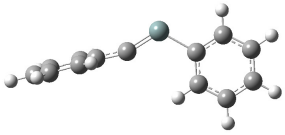


E=-659.059712

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.626437	0.234839	-0.123379
2	14	0	1.458505	-0.918815	0.249940
3	6	0	-0.312634	-0.278497	0.089663
4	6	0	-0.673543	1.076983	0.186100
5	6	0	-1.327262	-1.230867	-0.095026
6	6	0	-2.006570	1.460064	0.084038
7	1	0	0.088717	1.829670	0.341726
8	6	0	-2.661620	-0.842244	-0.196896
9	1	0	-1.078844	-2.285007	-0.165202
10	6	0	-3.003665	0.503711	-0.108640
11	1	0	-2.268398	2.510098	0.155262
12	1	0	-3.430643	-1.592482	-0.343230
13	1	0	-4.041270	0.808243	-0.186052
14	9	0	3.829390	0.672105	-0.257424

silyn_SiPh_CPh
R^1=Ph R^2 =Ph



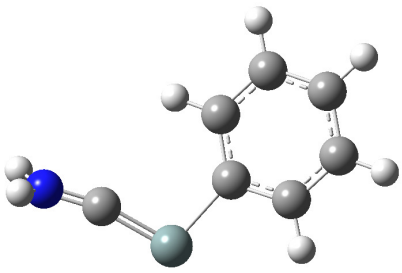
E= -790.9296664

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.817784	-0.447110	-0.000225

2	14	0	0.616232	-1.308272	-0.000404
3	6	0	2.247445	-0.354150	-0.000168
4	6	0	2.316221	1.050870	-0.000273
5	6	0	3.447789	-1.081804	0.000147
6	6	0	3.547498	1.697964	-0.000055
7	1	0	1.403645	1.633419	-0.000521
8	6	0	4.679840	-0.430483	0.000370
9	1	0	3.422278	-2.166671	0.000233
10	6	0	4.731781	0.960365	0.000273
11	1	0	3.583645	2.782079	-0.000140
12	1	0	5.596218	-1.010391	0.000621
13	1	0	5.689169	1.469469	0.000449
14	6	0	-2.202196	-0.172964	-0.000080
15	6	0	-2.913392	-0.000458	1.215355
16	6	0	-2.913642	-0.000167	-1.215328
17	6	0	-4.260229	0.327408	1.211806
18	1	0	-2.375543	-0.132562	2.146214
19	6	0	-4.260484	0.327685	-1.211414
20	1	0	-2.375988	-0.132045	-2.146331
21	6	0	-4.936123	0.492036	0.000286
22	1	0	-4.790292	0.454700	2.148912
23	1	0	-4.790745	0.455192	-2.148378
24	1	0	-5.989984	0.747457	0.000424

silyn_SiPh_CNH_2
R^1=NH_2 R^2 =Ph

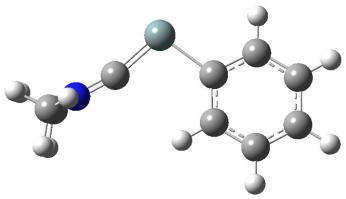


E=-615.218925

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.502293	0.135405	0.090590
2	14	0	-1.457357	-1.188340	-0.278184
3	6	0	0.266792	-0.356478	-0.113221
4	6	0	0.546610	1.011889	-0.279791
5	6	0	1.349084	-1.210473	0.157570
6	6	0	1.843485	1.502925	-0.166563
7	1	0	-0.260568	1.700388	-0.504983
8	6	0	2.649496	-0.721927	0.279931
9	1	0	1.174674	-2.276153	0.275463
10	6	0	2.900146	0.637316	0.117851
11	1	0	2.032592	2.563144	-0.299636
12	1	0	3.465100	-1.404321	0.494530
13	1	0	3.910828	1.020766	0.205475
14	7	0	-3.489049	0.928820	0.332932
15	1	0	-3.885775	1.043403	1.264136
16	1	0	-3.930431	1.495854	-0.389128

silyn_SiPh_$CNMe_2$
R^1=NMe_2 R^2 =iPr



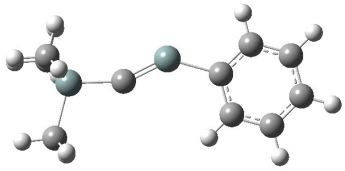
E=-693.8606491

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.683950	-0.413153	-0.051545
2	14	0	-0.400029	-1.559702	-0.236820
3	6	0	1.157055	-0.442205	-0.088926
4	6	0	1.190750	0.963312	-0.145184
5	6	0	2.383647	-1.109415	0.068397
6	6	0	2.387751	1.664160	-0.041348
7	1	0	0.266561	1.516244	-0.274802
8	6	0	3.586997	-0.412445	0.177360
9	1	0	2.399699	-2.195052	0.106619
10	6	0	3.591966	0.977743	0.122393
11	1	0	2.384973	2.748425	-0.088094
12	1	0	4.517741	-0.956084	0.300882
13	1	0	4.525018	1.524870	0.202630
14	7	0	-2.812079	0.187465	0.059383
15	6	0	-3.505757	0.361294	1.353952
16	1	0	-3.662025	1.425322	1.553189
17	1	0	-4.478841	-0.137651	1.320067
18	1	0	-2.889950	-0.077766	2.133448
19	6	0	-3.543020	0.747983	-1.097710
20	1	0	-2.949972	0.578581	-1.991813
21	1	0	-4.514117	0.253397	-1.194358
22	1	0	-3.706774	1.819638	-0.952311

silyn_SiPh_CSiMe3

R^1=$SiMe_3$ R^2=NH_2



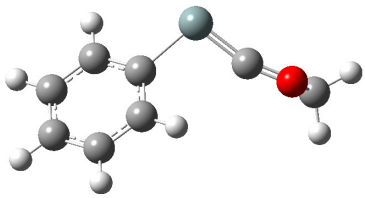
E=-968.557978

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.163975	0.011200	0.001322
2	14	0	-0.301737	-0.740892	0.000548
3	14	0	3.006193	0.080121	0.000236
4	6	0	3.728424	-0.726045	1.550634
5	1	0	4.820324	-0.642617	1.564483
6	1	0	3.340117	-0.250130	2.455130
7	1	0	3.471553	-1.788050	1.596165
8	6	0	3.460991	1.918944	-0.020296
9	1	0	4.549073	2.041644	-0.021163
10	1	0	3.064964	2.414815	-0.910511
11	1	0	3.064192	2.435354	0.857818

12	6	0	3.726343	-0.760339	-1.532852
13	1	0	3.340311	-0.301366	-2.447023
14	1	0	4.818577	-0.681794	-1.547845
15	1	0	3.465040	-1.821982	-1.556744
16	6	0	-2.101174	-0.251909	0.000436
17	6	0	-3.102419	-1.236364	0.000333
18	6	0	-2.477203	1.103826	0.000318
19	6	0	-4.447064	-0.876000	-0.000016
20	1	0	-2.833577	-2.287115	0.000491
21	6	0	-3.822813	1.455773	0.000030
22	1	0	-1.717634	1.875549	0.000445
23	6	0	-4.808472	0.469103	-0.000171
24	1	0	-5.210676	-1.645433	-0.000137
25	1	0	-4.102453	2.503333	-0.000073
26	1	0	-5.855712	0.749443	-0.000433

silyn_SiPh_COMe
R^1=OMe R^2 =Ph



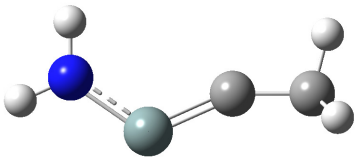
E= -674.3791809

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.048087	-0.077923	-0.331087
2	14	0	0.896153	-1.327580	-0.574306
3	6	0	-0.749780	-0.408378	-0.212275
4	6	0	-1.044722	0.900250	-0.631560
5	6	0	-1.754704	-1.124896	0.456994
6	6	0	-2.285967	1.473877	-0.370567
7	1	0	-0.297791	1.471968	-1.170471
8	6	0	-2.996525	-0.549748	0.723478
9	1	0	-1.568503	-2.145612	0.777633
10	6	0	-3.265298	0.752442	0.311490
11	1	0	-2.489997	2.487006	-0.700916
12	1	0	-3.754547	-1.123000	1.246552
13	1	0	-4.232309	1.200080	0.512517
14	8	0	3.115130	0.598698	-0.271642
15	6	0	3.850897	0.671242	1.004672
16	1	0	4.876175	0.377375	0.786539
17	1	0	3.811363	1.707823	1.336071
18	1	0	3.376504	-0.000304	1.718630

silyn_SiiPr_$CNMe_2$
R^1=NMe_2 R^2 =iPr
E=

silyn_SiNH2_CMe

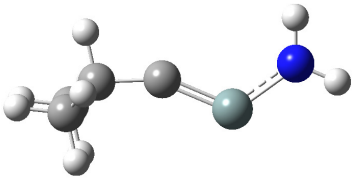


R^1=Me R^2 =NH_2
E=-423.4182557

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.914157	0.160736	-0.000221
2	14	0	-0.623268	-0.520836	0.000032
3	7	0	-2.039041	0.449850	0.000038
4	1	0	-2.052325	1.457161	0.000160
5	1	0	-2.955773	0.035627	-0.000261
6	6	0	2.368431	0.164049	0.000061
7	1	0	2.832024	-0.265401	-0.896957
8	1	0	2.647866	1.231948	0.000028
9	1	0	2.831721	-0.265298	0.897283

silyn_SiNH2_CiPr
R^1=iPr R^2 =NH_2

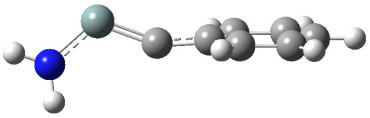


E=-502.0691613

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.026757	-0.000382	0.321280
2	14	0	1.500977	-0.000428	-0.492388
3	7	0	2.999908	0.000327	0.343758
4	1	0	3.103659	0.001194	1.345895
5	1	0	3.875862	-0.000218	-0.151079
6	6	0	-1.424715	0.000089	0.422222
7	1	0	-1.546609	0.000289	1.525823
8	6	0	-2.113688	1.279844	-0.103650
9	1	0	-3.182657	1.277100	0.131627
10	1	0	-1.657413	2.170281	0.331118
11	1	0	-2.003254	1.338991	-1.189911
12	6	0	-2.114433	-1.279394	-0.103278
13	1	0	-1.658835	-2.169988	0.331885
14	1	0	-3.183438	-1.275857	0.131826
15	1	0	-2.003864	-1.339026	-1.189497

silyn_SiNH2_CPh
R^1=Ph R^2 =NH_2

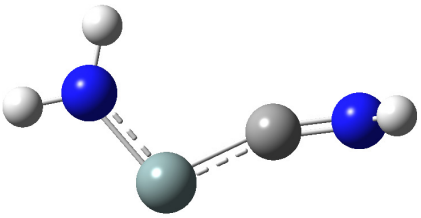


E=-615.2130936

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.994684	0.043917	0.060850
2	14	0	-2.571057	-0.095630	-0.535711
3	7	0	-3.883973	0.079792	0.563486
4	1	0	-3.796612	0.311429	1.540392
5	1	0	-4.837215	0.046667	0.243452
6	6	0	0.414672	0.018608	0.011780
7	6	0	1.163252	1.225427	-0.019064
8	6	0	1.137960	-1.203251	0.062233
9	6	0	2.549095	1.209837	0.017411
10	1	0	0.617247	2.159758	-0.067245
11	6	0	2.523578	-1.214717	0.072273
12	1	0	0.571883	-2.126418	0.088124
13	6	0	3.230562	-0.009052	0.056702
14	1	0	3.105190	2.140430	0.002558
15	1	0	3.060591	-2.156123	0.101505
16	1	0	4.314917	-0.020076	0.073657

silyn_SiNH2_CNH_2
R^1=NH_2 R^2 =NH_2

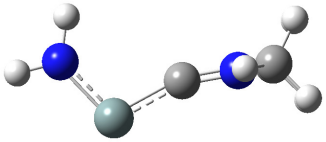


E=-439.5071166

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.918568	0.076157	-0.001214
2	14	0	-0.665616	-0.666951	0.000178
3	7	0	-1.805573	0.644282	0.000037
4	1	0	-1.614113	1.633756	0.000542
5	1	0	-2.792133	0.442226	-0.000305
6	7	0	2.193830	0.238412	0.000338
7	1	0	2.746858	0.312844	0.856080
8	1	0	2.748802	0.312687	-0.854146

silyn_SiNH2_$CNMe_2$
R^1=NMe_2 R^2 =NH_2



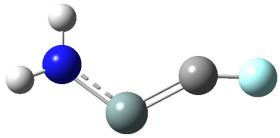
E= -518.1492052\

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.001175	-0.000374	-0.022862
2	14	0	-1.630922	-0.000306	-0.668724

3	7	0	-2.685344	0.001120	0.715677
4	1	0	-2.430356	-0.001512	1.690932
5	1	0	-3.683013	-0.002884	0.578171
6	7	0	1.276152	-0.000020	0.054172
7	6	0	2.090451	-1.237905	0.099363
8	1	0	2.677771	-1.267183	1.022163
9	1	0	1.414647	-2.086901	0.057104
10	1	0	2.776420	-1.260429	-0.752994
11	6	0	2.089897	1.238236	0.098990
12	1	0	2.775262	1.261195	-0.753843
13	1	0	1.413665	2.086923	0.057317
14	1	0	2.677828	1.267628	1.021395

silyn_SiNH2_CF_gedreht
R^1=F R^2=NH_2

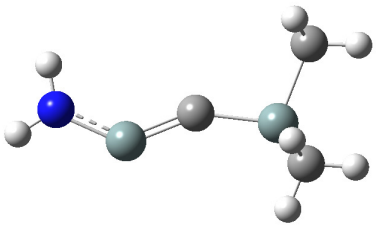


E=-483.3409327

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.966867	0.231630	0.215518
2	14	0	-0.547993	-0.564691	-0.030155
3	7	0	-1.923811	0.463691	-0.037761
4	1	0	-1.913268	1.453504	-0.226809
5	1	0	-2.810586	0.138862	0.313013
6	9	0	2.229026	0.186410	-0.076980

silyn_SiNH2_CSiMe3
R^1=$SiMe_3$ R^2=NH_2



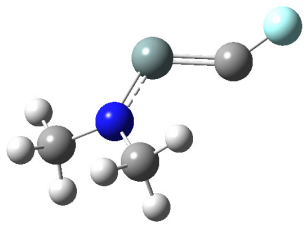
E=-792.8417313

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.613754	0.245693	-0.000467
2	14	0	-2.155360	-0.381385	0.000102
3	14	0	1.211490	0.024864	-0.000068
4	6	0	1.829722	-0.884599	1.538760
5	1	0	2.922407	-0.959419	1.541776
6	1	0	1.521138	-0.363672	2.449084
7	1	0	1.424430	-1.899638	1.582508
8	6	0	1.900127	1.792701	-0.000824
9	1	0	2.994725	1.763507	-0.000852
10	1	0	1.576493	2.346276	-0.885839
11	1	0	1.576554	2.346920	0.883818
12	6	0	1.830365	-0.886380	-1.537555
13	1	0	1.522588	-0.366514	-2.448753

14	1	0	2.923045	-0.961466	-1.539685
15	1	0	1.424898	-1.901391	-1.580380
16	7	0	-3.704968	0.325939	-0.000227
17	1	0	-4.550001	-0.221060	0.000237
18	1	0	-3.866070	1.321698	-0.000290

silyn_SiNMe2_CF
R^1=F R^2=NH_2

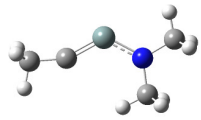


E= -561.9686922

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.743897	0.088865	0.307658
2	14	0	0.347037	-0.778859	-0.252794
3	7	0	-1.154594	0.047803	-0.097943
4	6	0	-1.322551	1.498082	-0.090718
5	1	0	-1.482092	1.876594	0.928838
6	1	0	-0.439585	1.983319	-0.504227
7	1	0	-2.189681	1.785131	-0.698569
8	6	0	-2.370491	-0.684488	0.247846
9	1	0	-2.199127	-1.761631	0.193899
10	1	0	-2.705424	-0.447793	1.267126
11	1	0	-3.183907	-0.434032	-0.444162
12	9	0	3.013148	0.239229	0.077010

silyn_SiNMe2_CMe
R^1=NMe_2 R^2 =Me



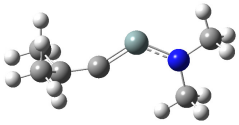
E= -502.0452272

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.761094	0.067838	0.000050
2	14	0	-0.292658	-0.756080	-0.000027
3	7	0	1.225017	0.054790	-0.000111
4	6	0	1.414368	1.501970	0.000005
5	1	0	1.976632	1.823144	-0.887731
6	1	0	0.452114	2.010166	-0.000005
7	1	0	1.976547	1.823026	0.887839
8	6	0	2.474683	-0.696691	0.000060
9	1	0	2.278501	-1.770751	-0.000297
10	1	0	3.078304	-0.463044	-0.887597
11	1	0	3.077840	-0.463531	0.888166
12	6	0	-3.210866	0.188937	0.000015
13	1	0	-3.405632	1.275522	0.000026
14	1	0	-3.707350	-0.202615	-0.896959

15	1	0	-3.707417	-0.202648	0.896942

silyn_SiNMe2_CiPr

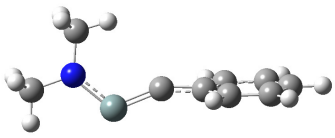


E= -580.6961307

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.840531	0.211710	-0.054478
2	14	0	0.580666	-0.674573	0.138835
3	7	0	2.143441	0.033665	0.009775
4	6	0	2.414481	1.441558	-0.264435
5	1	0	2.938167	1.562956	-1.222924
6	1	0	1.484293	2.004869	-0.305709
7	1	0	3.047912	1.874854	0.521615
8	6	0	3.347755	-0.780271	0.127057
9	1	0	3.090856	-1.821191	0.333712
10	1	0	3.937226	-0.755771	-0.799771
11	1	0	3.989069	-0.421603	0.943434
12	6	0	-2.284656	0.389678	-0.087169
13	1	0	-2.346585	1.472195	-0.326736
14	6	0	-3.005877	-0.360695	-1.230142
15	1	0	-2.958730	-1.438457	-1.051648
16	1	0	-4.059408	-0.069767	-1.289515
17	1	0	-2.526792	-0.155880	-2.188585
18	6	0	-2.999271	0.190855	1.268779
19	1	0	-2.513987	0.777533	2.050142
20	1	0	-4.052115	0.483950	1.206746
21	1	0	-2.954720	-0.862339	1.559455

silyn_SiNMe2_CPh_gedreht
R^1= Ph R^2= NMe_2



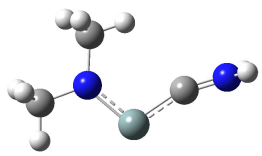
E= -693.8402326

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.123022	-0.020817	-0.153024
2	14	0	-1.650917	-0.208729	-0.859671
3	7	0	-3.053071	0.012635	0.122906
4	6	0	-4.390841	-0.102061	-0.443204
5	1	0	-4.944271	0.843585	-0.356374
6	1	0	-4.339095	-0.365219	-1.501608
7	1	0	-4.973808	-0.879171	0.070416
8	6	0	-3.049999	0.365543	1.538296

9	1	0	-2.029955	0.407363	1.915180
10	1	0	-3.521979	1.344654	1.703587
11	1	0	-3.607469	-0.376955	2.126370
12	6	0	1.286448	-0.015184	-0.098177
13	6	0	2.018231	1.194943	-0.235117
14	6	0	2.021452	-1.201219	0.170499
15	6	0	3.397520	1.217674	-0.098291
16	1	0	1.463404	2.100950	-0.446555
17	6	0	3.401584	-1.176107	0.293937
18	1	0	1.468514	-2.126751	0.275345
19	6	0	4.090400	0.032934	0.163383
20	1	0	3.940423	2.150531	-0.200605
21	1	0	3.947808	-2.090749	0.495211
22	1	0	5.170114	0.051299	0.264281

silyn_SiNMe2_CNH2
R^1= NH_2 R^2= NMe_2

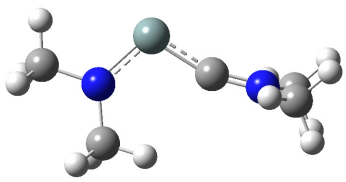


E= -518.134568

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.674224	-0.049710	0.089744
2	14	0	0.225928	-1.034428	-0.045567
3	7	0	-1.107720	0.092470	-0.060735
4	6	0	-1.041982	1.544537	-0.020450
5	1	0	-1.306184	1.941556	0.971868
6	1	0	-0.036662	1.886578	-0.267556
7	1	0	-1.738853	1.986445	-0.746719
8	6	0	-2.467405	-0.416117	0.061647
9	1	0	-2.471876	-1.507144	0.007678
10	1	0	-2.930132	-0.125380	1.016788
11	1	0	-3.107151	-0.034023	-0.746429
12	7	0	2.902768	0.320869	0.011527
13	1	0	3.380416	0.509162	-0.872326
14	1	0	3.493093	0.459155	0.833443

silyn_SiNMe2_CNMe2_gedreht
R^1= NMe_2 R^2= NMe_2



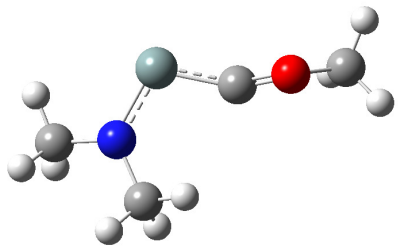
E= -596.7767727

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.792441	-0.240128	0.019752
2	14	0	-0.734069	-1.100396	-0.122177
3	7	0	-1.972986	0.132410	-0.038121
4	6	0	-1.787195	1.566496	0.103830
5	1	0	-2.028391	1.915538	1.120198
6	1	0	-0.753628	1.838303	-0.112359
7	1	0	-2.436002	2.116446	-0.593250
8	6	0	-3.369718	-0.268917	0.046388
9	1	0	-3.462386	-1.350173	-0.079227
10	1	0	-3.815160	-0.004479	1.017623
11	1	0	-3.971509	0.216007	-0.735910
12	7	0	2.046201	0.014434	0.014590
13	6	0	2.818080	0.310485	-1.216665
14	1	0	3.268790	1.304982	-1.146053
15	1	0	3.616252	-0.428091	-1.338217
16	1	0	2.136497	0.266188	-2.060893
17	6	0	2.875600	0.031845	1.243459
18	1	0	3.663373	-0.723825	1.167717
19	1	0	3.342173	1.013791	1.366474
20	1	0	2.229215	-0.185729	2.088505

silyn_SiNMe2_COMe

R^1= OMe R^2= NMe_2

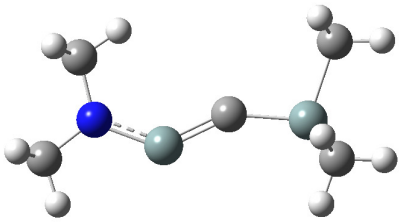


E=-577.2907407

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.170381	-0.124267	-0.075504
2	14	0	-0.329730	-1.037688	-0.193055
3	7	0	-1.641867	0.100296	-0.072907
4	6	0	-1.536230	1.550618	-0.137800
5	1	0	-1.508307	2.007567	0.863526
6	1	0	-0.631121	1.839249	-0.672835
7	1	0	-2.396022	1.975717	-0.672483
8	6	0	-2.948558	-0.361317	0.380557
9	1	0	-2.986559	-1.453066	0.383687
10	1	0	-3.177561	-0.015758	1.399807
11	1	0	-3.743632	0.004516	-0.282699
12	8	0	2.349377	0.112992	-0.490998
13	6	0	3.432956	0.232551	0.498887
14	1	0	3.879615	1.217136	0.363997
15	1	0	3.008870	0.107988	1.494536
16	1	0	4.157695	-0.547228	0.266726

silyn_SiNMe2_CSiMe3
R^1=SiMe3 R^2=NMe2

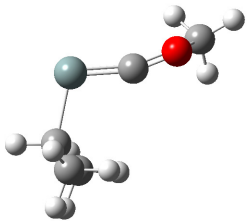


E= -871.4692184

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.228485	0.153691	0.000330
2	14	0	-1.275868	-0.561744	0.000026
3	14	0	2.061008	0.017497	0.000031
4	6	0	2.722949	-0.862793	1.538263
5	1	0	3.817926	-0.887873	1.540353
6	1	0	2.391662	-0.356509	2.448917
7	1	0	2.364161	-1.895197	1.582472
8	6	0	2.672379	1.813912	-0.001302
9	1	0	3.767195	1.833701	-0.000651
10	1	0	2.325349	2.352324	-0.886903
11	1	0	2.324292	2.354111	0.882794
12	6	0	2.722228	-0.864820	-1.537352
13	1	0	2.390765	-0.359558	-2.448507
14	1	0	3.817201	-0.890148	-1.539749
15	1	0	2.363194	-1.897195	-1.580180
16	7	0	-2.876853	0.028843	0.000298
17	6	0	-3.219085	1.452147	-0.000018
18	1	0	-2.314795	2.058295	0.000551
19	1	0	-3.809428	1.707031	-0.889354
20	1	0	-3.810529	1.707069	0.888573
21	6	0	-4.034988	-0.861152	-0.000052
22	1	0	-4.657216	-0.694246	0.888205
23	1	0	-4.656799	-0.694171	-0.888592
24	1	0	-3.718765	-1.905969	-0.000027

silyn_SiiPr_COMe
R^1=iPr R^2=OMe



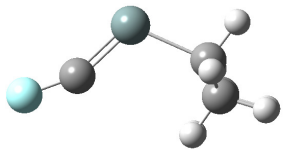
E=-561.2452188

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.043952	-0.417735	0.137549
2	14	0	0.251812	-1.003199	-0.806707
3	6	0	1.811025	0.055245	-0.255241
4	1	0	2.575792	-0.250897	-0.979753

5	6	0	1.621764	1.572781	-0.386851
6	1	0	0.895690	1.939720	0.343880
7	1	0	2.570803	2.095233	-0.210591
8	1	0	1.266355	1.859038	-1.380013
9	6	0	2.308575	-0.340881	1.143518
10	1	0	2.462159	-1.419392	1.236819
11	1	0	3.265481	0.149738	1.362098
12	1	0	1.591902	-0.042936	1.913271
13	8	0	-2.195311	-0.276542	0.660381
14	6	0	-3.125850	0.674629	0.032964
15	1	0	-4.084757	0.520200	0.522709
16	1	0	-2.757669	1.685649	0.203862
17	1	0	-3.178017	0.456544	-1.033071

silyn_SiiPr_CF
R^1=F R^2=iPr

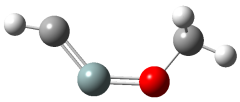


E= -545.9286395

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.606803	0.000027	-0.179222
2	14	0	-0.438009	-0.000195	1.026851
3	6	0	1.371338	-0.000027	0.297302
4	1	0	1.996548	-0.000135	1.197637
5	6	0	1.678836	-1.276061	-0.499925
6	1	0	1.085309	-1.317612	-1.415771
7	1	0	2.739530	-1.293178	-0.778414
8	1	0	1.471256	-2.182445	0.073447
9	6	0	1.678758	1.276253	-0.499562
10	1	0	1.471117	2.182459	0.074067
11	1	0	2.739452	1.293516	-0.778042
12	1	0	1.085231	1.318025	-1.415398
13	9	0	-2.798788	0.000106	-0.671666

silyn_SiOMe_calcall
R^1=H R^2=OMe



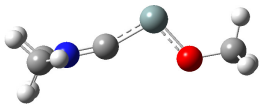
E=-443.2722509

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.813266	0.784723	-0.000630
2	1	0	-2.879618	0.965968	0.000817
3	14	0	-0.742995	-0.494620	0.000435
4	8	0	0.891823	-0.558524	-0.000826
5	6	0	1.811274	0.544917	0.000297
6	1	0	1.670515	1.160109	0.892719
7	1	0	2.817938	0.127072	-0.000153

8	1	0	1.670463	1.161888	-0.890877

silyn_SiOMe_CNMe2
R^1= NMe_2 R^2= OMe

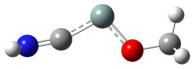


E=-577.3403022

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.539353	-0.008616	0.078930
2	14	0	1.062043	-0.000662	0.812053
3	8	0	2.081334	0.001305	-0.539888
4	6	0	3.490832	-0.001013	-0.402953
5	1	0	3.907973	-0.887458	-0.892697
6	1	0	3.910343	0.887805	-0.886353
7	1	0	3.813715	-0.005215	0.648063
8	7	0	-1.806093	-0.001029	-0.075785
9	6	0	-2.606495	1.243319	-0.181827
10	1	0	-3.119596	1.273091	-1.147164
11	1	0	-3.354393	1.268415	0.616007
12	1	0	-1.930389	2.088017	-0.089960
13	6	0	-2.619956	-1.236402	-0.183878
14	1	0	-3.367290	-1.255360	0.614657
15	1	0	-3.134278	-1.258466	-1.148770
16	1	0	-1.952873	-2.088525	-0.094561

silyn_SiOMe_CNH2
R^1=OMe R^2=NH_2

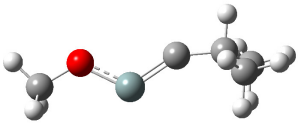


E= -498.6974164

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.480587	-0.104008	0.000262
2	14	0	0.060638	0.746001	-0.000058
3	8	0	1.180240	-0.518317	-0.000355
4	6	0	2.576554	-0.274274	0.000198
5	1	0	2.818247	0.798025	-0.000176
6	1	0	3.028332	-0.727811	0.888400
7	1	0	3.029074	-0.728621	-0.887200
8	7	0	-2.739177	-0.347755	0.000011
9	1	0	-3.283886	-0.467457	-0.856202
10	1	0	-3.284194	-0.467631	0.855999

silyn_SiOMe_CiPr
R^1=OMe R^2=iPr



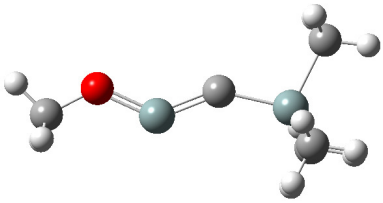
E= -561.2564534

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.547882	0.000129	0.422069
2	14	0	-0.943124	-0.000167	-0.374284
3	8	0	-2.366516	0.000061	0.488829
4	6	0	-3.663576	0.000094	-0.102700
5	1	0	-3.827970	-0.890848	-0.718435
6	1	0	-4.388650	-0.000366	0.712113
7	1	0	-3.828227	0.891521	-0.717662
8	6	0	2.002566	0.000055	0.409276
9	1	0	2.201334	0.000108	1.502452
10	6	0	2.650792	-1.280805	-0.162381
11	1	0	2.467558	-1.337923	-1.238814
12	1	0	3.732729	-1.279624	0.001446
13	1	0	2.223474	-2.170625	0.301781
14	6	0	2.650905	1.280788	-0.162507
15	1	0	2.223706	2.170709	0.301575
16	1	0	3.732846	1.279509	0.001289
17	1	0	2.467652	1.337824	-1.238941

silyn_SiOMe_CSiMe3

R^1=SiMe3 R^2=OMe



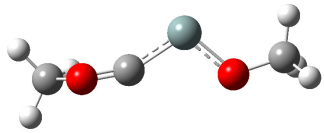
E=852.0285475

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.078491	0.421207	-0.000316
2	14	0	-1.627900	-0.189233	0.000709
3	8	0	-3.118899	0.505166	0.000162
4	6	0	-4.390668	-0.148273	-0.000520
5	1	0	-4.518218	-0.769795	0.890455
6	1	0	-5.148944	0.634440	0.001770
7	1	0	-4.519205	-0.765528	-0.894310
8	14	0	1.719411	0.005491	-0.000068
9	6	0	2.238131	-0.957751	1.541626
10	1	0	3.319327	-1.131834	1.552052
11	1	0	1.973183	-0.410730	2.450325
12	1	0	1.741468	-1.931446	1.581391
13	6	0	2.236964	-0.963690	-1.538451
14	1	0	1.971348	-0.420231	-2.449090
15	1	0	3.318142	-1.137876	-1.549003
16	1	0	1.740215	-1.937504	-1.574039
17	6	0	2.578705	1.695868	-0.003534

18	1	0	2.309751	2.280494	0.879710
19	1	0	3.665327	1.560023	-0.003209
20	1	0	2.309793	2.276891	-0.889150

silyn_SiOMe_COMe
R^1=OMe R^2=OMe

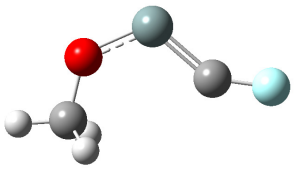


E= -557.8528503

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.934422	-0.042927	-0.263712
2	14	0	0.625738	-0.706159	0.188083
3	8	0	1.767245	0.422891	-0.315068
4	6	0	3.111423	0.387428	0.140692
5	1	0	3.778999	0.497635	-0.718143
6	1	0	3.294066	1.216649	0.832322
7	1	0	3.360034	-0.550770	0.655219
8	6	0	-3.154900	0.438561	0.398749
9	1	0	-3.810665	-0.381114	0.688954
10	1	0	-2.621014	0.856706	1.250914
11	1	0	-3.710866	1.197028	-0.150434
12	8	0	-2.165181	-0.128925	-0.540727

silyn_SiOMe_CF
R^1=F R^2=OMe

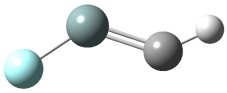


E=-542.5332587

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.237939	0.284607	-0.000034
2	14	0	0.026640	-0.953080	0.000016
3	8	0	-1.526577	-0.391815	-0.000032
4	6	0	-1.968041	0.965641	0.000014
5	1	0	-1.605503	1.487879	-0.891289
6	1	0	-3.058892	0.964077	-0.000021
7	1	0	-1.605561	1.487803	0.891385
8	9	0	2.498913	0.559599	0.000007

silyn_SiF
R1=H R2=F

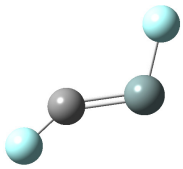


E= -427.9938675

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.588804	-0.150576	0.000000
2	1	0	2.571325	0.306206	0.000000
3	14	0	0.000000	0.375213	0.000000
4	9	0	-1.344905	-0.517304	0.000000

silyn_SiF_CF
R^1=F R^2=F

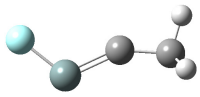


E=-527.2570394

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.393213	-0.879349	0.000000
2	14	0	0.000000	0.814938	0.000000
3	9	0	1.610352	1.055322	0.000000
4	9	0	-1.348211	-1.736771	0.000000

silyn_SiF_CMe
R^1=Me R^2=F

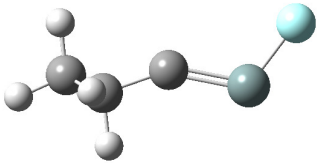


E= -467.3330581

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.869498	0.209432	-0.000004
2	14	0	-0.681606	-0.501117	0.000001
3	9	0	-1.968602	0.500531	0.000000
4	6	0	2.316064	0.119569	0.000001
5	1	0	2.757395	-0.321714	-0.901248
6	1	0	2.631743	1.180237	-0.000023
7	1	0	2.757389	-0.321666	0.901277

silyn_SiF_CiPr
R^1=iPr R^2=F



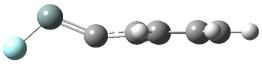
E= -545.9827236

Standard orientation:

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)

Number	Number	Type	X	Y	Z
1	6	0	0.038239	-0.000387	0.025383
2	14	0	1.663084	-0.000743	-0.510849
3	9	0	2.812569	0.000754	0.648509
4	6	0	-1.385900	-0.000083	-0.274173
5	1	0	-1.400585	-0.000460	-1.380224
6	6	0	-2.113014	-1.283582	0.192707
7	1	0	-3.158308	-1.270787	-0.127953
8	1	0	-1.628005	-2.172388	-0.212936
9	1	0	-2.094886	-1.353733	1.283258
10	6	0	-2.112098	1.284278	0.191779
11	1	0	-1.625409	2.172551	-0.213001
12	1	0	-3.156946	1.272836	-0.130390
13	1	0	-2.095522	1.354240	1.282381

silyn_SiF_CPh
R^1=Ph, R^2=F

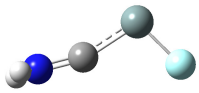


E= -659.1302381

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.013972	-0.000065	-0.148408
2	14	0	-2.589637	-0.000020	0.523564
3	9	0	-3.798330	0.000043	-0.582631
4	6	0	0.387283	-0.000032	-0.043025
5	6	0	1.120697	-1.219169	-0.034549
6	6	0	1.120629	1.219143	-0.034530
7	6	0	2.505168	-1.215639	-0.023798
8	1	0	0.562489	-2.147233	-0.039225
9	6	0	2.505102	1.215686	-0.023793
10	1	0	0.562375	2.147179	-0.039170
11	6	0	3.196066	0.000043	-0.018643
12	1	0	3.054372	-2.149933	-0.018642
13	1	0	3.054256	2.150010	-0.018635
14	1	0	4.280555	0.000074	-0.010067

silyn_SiF_CNH2_gedreht
R^1=NH_2 R^2=F

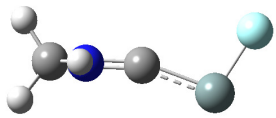


E=-483.4292234

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.881855	0.077857	-0.000249
2	14	0	0.741432	-0.621566	0.000031
3	9	0	1.715617	0.714520	0.000013
4	7	0	-2.158292	0.186628	0.000068
5	1	0	-2.710965	0.248800	-0.856797
6	1	0	-2.710453	0.248912	0.857261

silyn_SiF_CNMe2
R^1=NMe2, R^2=F

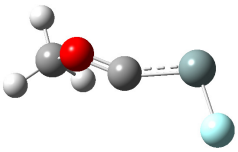


E= -562.0729847

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.025548	-0.000076	-0.004055
2	14	0	1.683313	-0.000277	-0.617567
3	9	0	2.587529	0.000303	0.771153
4	7	0	-1.249361	0.000067	0.039378
5	6	0	-2.060074	-1.241544	0.078047
6	1	0	-2.738022	-1.261954	-0.779570
7	1	0	-1.382216	-2.089102	0.042946
8	1	0	-2.651278	-1.267447	0.997282
9	6	0	-2.059833	1.241616	0.077667
10	1	0	-2.649776	1.268791	0.997695
11	1	0	-1.382114	2.089219	0.040595
12	1	0	-2.739060	1.261201	-0.778990

silyn_SiF_COMe
R^1=OMe R^2=F

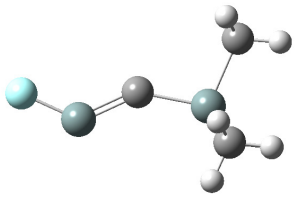


E=-542.5845581

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.326522	0.035498	-0.327981
2	14	0	1.256302	-0.573161	0.157490
3	9	0	2.283336	0.705748	0.013228
4	8	0	-1.549312	-0.078384	-0.608146
5	6	0	-2.566373	0.212104	0.429257
6	1	0	-3.158263	1.047965	0.060351
7	1	0	-3.178101	-0.684217	0.515407
8	1	0	-2.050023	0.450230	1.357846

silyn_SiF_CSiMe3
R^1=$SiMe_3$, R^2=F

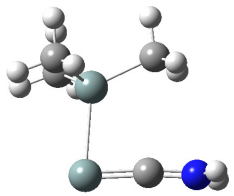


E= -836.7534052

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.631625	0.374627	0.000290
2	14	0	-2.152721	-0.331807	0.000463
3	9	0	-3.626209	0.336111	-0.000155
4	14	0	1.187140	0.017308	-0.000011
5	6	0	1.737848	-0.917477	1.544523
6	1	0	1.290528	-1.914753	1.581041
7	1	0	2.826129	-1.037684	1.559893
8	1	0	1.441498	-0.384110	2.451347
9	6	0	1.736046	-0.922166	-1.542353
10	1	0	1.444061	-0.388529	-2.450439
11	1	0	2.823727	-1.047908	-1.555532
12	1	0	1.283703	-1.917184	-1.578359
13	6	0	1.943734	1.756565	-0.002876
14	1	0	1.647818	2.324205	0.882311
15	1	0	3.035526	1.672130	-0.004516
16	1	0	1.645011	2.322526	-0.888188

silyn_SiSiMe3_CNH2
R^1=NH_2, R^2=$SiMe_3$

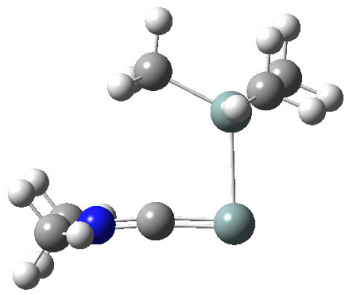


E= -792.8608075

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.944528	-0.213827	0.000862
2	14	0	-0.916615	-1.563952	0.000627
3	14	0	0.843079	0.100929	0.000003
4	6	0	1.900042	-0.228137	-1.542817
5	1	0	1.333073	-0.044256	-2.459881
6	1	0	2.778857	0.426135	-1.554954
7	1	0	2.250355	-1.263598	-1.571377
8	6	0	1.900374	-0.225148	1.543191
9	1	0	2.779356	0.428899	1.553734
10	1	0	1.333440	-0.038893	2.459822
11	1	0	2.250331	-1.260646	1.574277
12	6	0	0.391159	1.944190	-0.001457
13	1	0	1.306593	2.546019	-0.002118
14	1	0	-0.189377	2.221061	-0.885447
15	1	0	-0.188918	2.222368	0.882435
16	7	0	-2.821282	0.752150	-0.000330
17	1	0	-3.179115	1.159618	0.856739
18	1	0	-3.178404	1.158100	-0.858411

silyn_SiSiMe3_CNMe2
R^1=NMe_2 R^2=$SiMe_3$



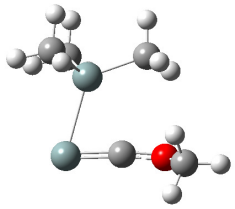
E= -871.4999634

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.206544	-0.734768	-0.005058
2	14	0	0.132010	-1.791044	-0.006748
3	14	0	1.527092	0.180860	0.000565
4	6	0	2.639832	0.098525	-1.537557
5	1	0	2.053176	0.171401	-2.457937
6	1	0	3.364315	0.920590	-1.536180
7	1	0	3.197922	-0.841280	-1.574741
8	6	0	2.635545	0.088953	1.541264
9	1	0	3.360106	0.910950	1.546736
10	1	0	2.046623	0.156202	2.460607
11	1	0	3.193511	-0.851094	1.573955
12	6	0	0.684201	1.883209	0.004487
13	1	0	1.439178	2.677283	0.007390
14	1	0	0.057619	2.023950	-0.880448
15	1	0	0.056008	2.019029	0.889046
16	7	0	-2.299234	-0.039073	-0.000501
17	6	0	-2.968615	0.393918	-1.238148
18	1	0	-3.989880	0.000830	-1.268113
19	1	0	-3.012505	1.486850	-1.280988
20	1	0	-2.406345	0.015035	-2.087331
21	6	0	-2.966417	0.381724	1.242477
22	1	0	-3.988210	-0.010213	1.269436
23	1	0	-2.403664	-0.007035	2.086839
24	1	0	-3.008654	1.474210	1.297010

silyn_SiSiMe3_COMe

R^1=OMe R^2=$SiMe_3$



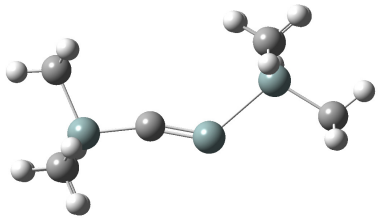
E= -852.028549

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.301154	0.693790	-0.271484
2	14	0	-0.205301	1.892947	0.164969
3	14	0	1.059509	-0.213671	0.012511

4	6	0	1.955270	-0.351130	1.679614
5	1	0	1.248763	-0.522502	2.496342
6	1	0	2.662170	-1.188447	1.664177
7	1	0	2.513784	0.560160	1.908401
8	6	0	2.326183	0.122705	-1.356964
9	1	0	3.051327	-0.697041	-1.413272
10	1	0	1.836737	0.207702	-2.330837
11	1	0	2.875844	1.050183	-1.177262
12	6	0	0.283393	-1.906158	-0.344230
13	1	0	1.091439	-2.636764	-0.459189
14	1	0	-0.353373	-2.249935	0.474878
15	1	0	-0.308590	-1.908991	-1.261441
16	8	0	-2.230640	-0.123245	-0.634822
17	6	0	-3.078032	-0.677198	0.415322
18	1	0	-3.611164	0.136957	0.907375
19	1	0	-3.772272	-1.350108	-0.083762
20	1	0	-2.462408	-1.217176	1.134888

silyn_SiSiMe3_CSiMe3
R^1=$SiMe_3$ R^2=$SiMe_3$

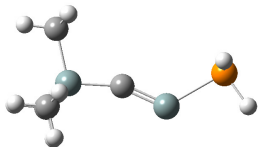


E= -1146.202471

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.903306	-0.252375	0.000029
2	14	0	0.583469	-0.962881	0.000025
3	14	0	2.727740	0.069599	0.000007
4	6	0	4.032169	-1.292017	0.000079
5	1	0	3.947127	-1.929293	-0.883814
6	1	0	5.034763	-0.851190	0.000016
7	1	0	3.947178	-1.929153	0.884078
8	6	0	2.862495	1.124286	1.556782
9	1	0	3.846571	1.605261	1.591951
10	1	0	2.098660	1.904521	1.570532
11	1	0	2.748708	0.523507	2.462124
12	6	0	2.862520	1.124118	-1.556882
13	1	0	3.846453	1.605394	-1.591903
14	1	0	2.749132	0.523156	-2.462154
15	1	0	2.098439	1.904106	-1.570936
16	14	0	-2.725067	0.031900	0.000010
17	6	0	-3.526035	-0.716317	1.541722
18	1	0	-4.604224	-0.524848	1.556127
19	1	0	-3.375775	-1.798951	1.575107
20	1	0	-3.094200	-0.292217	2.452235
21	6	0	-3.000397	1.905950	-0.000369
22	1	0	-2.555908	2.370792	-0.884494
23	1	0	-4.071158	2.134878	-0.000374
24	1	0	-2.555834	2.371188	0.883511
25	6	0	-3.526054	-0.716916	-1.541404
26	1	0	-4.604273	-0.525613	-1.555782
27	1	0	-3.094352	-0.293020	-2.452075
28	1	0	-3.375632	-1.799537	-1.574475

silyn_SiSiMe3_CPH2
R^1=SiMe3 R^2=PH2

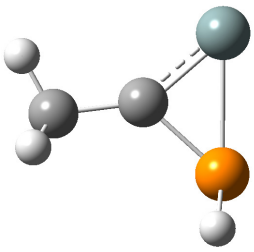


E= -1079.439002

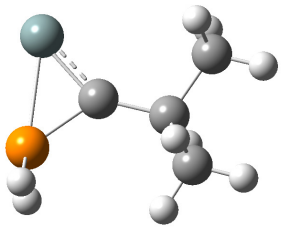
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.160463	-0.043932	-0.038175
2	14	0	1.666164	-0.732658	0.020859
3	14	0	-1.684737	0.056408	-0.002234
4	6	0	-2.435139	-0.777655	-1.522429
5	1	0	-3.526139	-0.683932	-1.521478
6	1	0	-2.055979	-0.326039	-2.442929
7	1	0	-2.189659	-1.842935	-1.547584
8	6	0	-2.091819	1.905893	-0.022169
9	1	0	-3.177079	2.050699	-0.007109
10	1	0	-1.670901	2.415486	0.848333
11	1	0	-1.698659	2.389408	-0.920021
12	6	0	-2.388793	-0.733247	1.563697
13	1	0	-3.479226	-0.637247	1.593458
14	1	0	-2.144038	-1.797941	1.610834
15	1	0	-1.981345	-0.256955	2.459370
16	15	0	3.642073	0.398091	-0.108847
17	1	0	3.626550	0.816011	1.252360
18	1	0	4.457128	-0.736772	0.161198

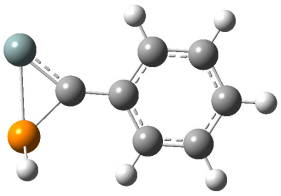
silyn_SiPH2_CMe
R^1=Me R^2=PH2



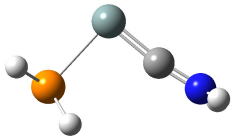
silyn_SiPH2_CiPr
R^1=iPr R^2=PH2



silyn_SiPH2_CPh
R^1=Ph R^2=PH2



silyn_SiPH2_CNH2
R^1=NH2 R^2=PH2

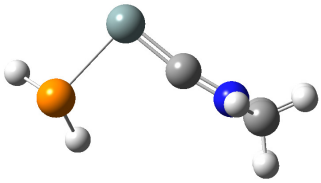


E=-726.1037644

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.246452	0.053975	0.004681
2	14	0	-0.070475	1.152700	0.007749
3	7	0	2.344308	-0.625657	0.001884
4	1	0	2.821905	-0.898416	0.858050
5	1	0	2.789769	-0.941625	-0.856770
6	15	0	-1.662221	-0.575021	-0.119054
7	1	0	-2.496686	-0.051970	0.910193
8	1	0	-1.083901	-1.564732	0.724575

silyn_SiPH2_CNMe2
R^1=NMe_2 R^2=PH_2



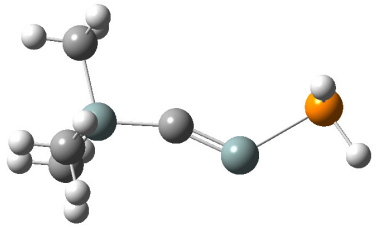
E=-804.7452597

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.381499	0.389201	-0.091596
2	14	0	1.136115	1.176896	-0.283460
3	7	0	-1.594336	-0.022110	0.004966
4	6	0	-2.331098	-0.613089	-1.131281
5	1	0	-2.636919	-1.634268	-0.885909
6	1	0	-3.224777	-0.018241	-1.341598
7	1	0	-1.676856	-0.619756	-1.998374
8	6	0	-2.367179	0.051681	1.261829
9	1	0	-2.676446	-0.951670	1.568521
10	1	0	-1.737168	0.496820	2.026651
11	1	0	-3.260410	0.664892	1.110493
12	15	0	2.393326	-0.779291	0.075900
13	1	0	1.688827	-1.376463	1.159259
14	1	0	3.357259	-0.160485	0.922418

silyn_SiPH2_CSiMe3_PHgedreht

R^1=$SiMe_3$ R^2=PH_2



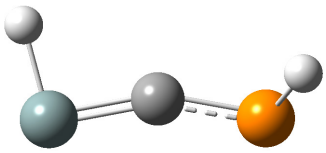
E=-1079.4390022

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.160227	-0.042962	-0.031060
2	14	0	1.666358	-0.729367	0.036453
3	14	0	-1.685029	0.056648	-0.002359
4	6	0	-2.429402	-0.956126	-1.413291
5	1	0	-3.520261	-0.862476	-1.429546
6	1	0	-2.044220	-0.621572	-2.379992
7	1	0	-2.184994	-2.016487	-1.305270
8	6	0	-2.098117	1.890047	-0.236202
9	1	0	-3.183695	2.032912	-0.229261
10	1	0	-1.673098	2.498234	0.566428
11	1	0	-1.712254	2.266945	-1.186649
12	6	0	-2.390316	-0.543040	1.644967
13	1	0	-1.976173	0.027723	2.480410
14	1	0	-3.479762	-0.433832	1.666488
15	1	0	-2.155216	-1.597790	1.812454
16	15	0	3.643938	0.394759	-0.112490
17	1	0	4.455935	-0.733589	0.191625
18	1	0	3.621712	0.849091	1.236857

silyn_CPH2

R^1= PH_2 R^2=H



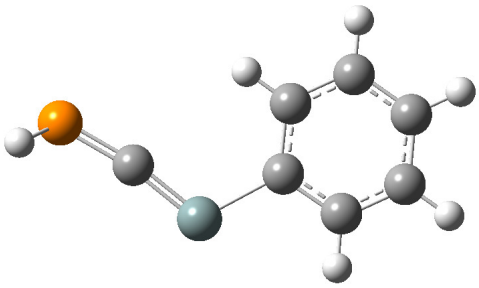
E= -670.685609

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.103762	0.185660	-0.000107
2	14	0	-1.783118	-0.131598	-0.000014
3	1	0	-2.171890	1.332629	0.000488
4	15	0	1.564793	-0.117544	-0.000023
5	1	0	2.143260	0.579930	-1.089668
6	1	0	2.142959	0.579006	1.090372

silyn_SiPh_CPH2

R^1=PH_2 R^2=Ph

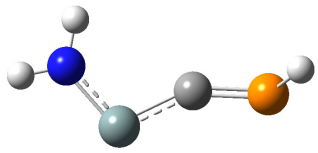


E=-901.7969646

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.176674	-0.214897	-0.003844
2	14	0	-0.853292	-1.283179	-0.001055
3	6	0	0.817173	-0.388258	-0.000646
4	6	0	0.963910	1.010997	-0.001547
5	6	0	1.977689	-1.179810	0.000978
6	6	0	2.227789	1.590928	-0.000815
7	1	0	0.084232	1.642768	-0.002869
8	6	0	3.243792	-0.597477	0.001715
9	1	0	1.892135	-2.261927	0.001662
10	6	0	3.369728	0.788664	0.000825
11	1	0	2.324264	2.671273	-0.001528
12	1	0	4.127850	-1.225457	0.002963
13	1	0	4.353435	1.244998	0.001395
14	15	0	-3.631863	0.624302	0.001683
15	1	0	-4.452685	0.234737	-1.088568
16	1	0	-4.445640	0.232700	1.096469

silyn_SiNH2_CPH2
R^1=PH_2 R^2=NH2

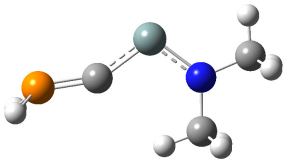


E= -726.0893997

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.405397	0.112509	-0.002765
2	14	0	-1.188501	-0.644471	0.000219
3	7	0	-2.337260	0.640879	0.000450
4	1	0	-2.140880	1.630434	-0.001020
5	1	0	-3.324953	0.440334	0.001039
6	15	0	2.037214	0.043688	0.000489
7	1	0	2.735653	0.568091	1.113315
8	1	0	2.739429	0.567196	-1.110300

silyn_SiNMe2_CPH2
R^1=PH2 R^2=NMe2

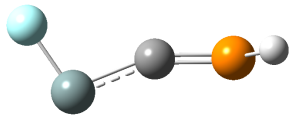


E= -804.7168802

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.206621	-0.057912	-0.001305
2	14	0	0.279000	-1.025388	-0.000032
3	7	0	1.595966	0.098915	0.000304
4	6	0	1.525824	1.556163	-0.000123
5	1	0	2.024012	1.973192	-0.886211
6	1	0	0.487841	1.884586	-0.000790
7	1	0	2.023060	1.973658	0.886282
8	6	0	2.969420	-0.396606	0.000185
9	1	0	2.980423	-1.488348	0.001781
10	1	0	3.515899	-0.050859	-0.887740
11	1	0	3.516791	-0.048306	0.886547
12	15	0	-2.826807	0.097167	0.000290
13	1	0	-3.476801	0.675972	1.115003
14	1	0	-3.478609	0.675759	-1.113434

silyn_SiF_CPH2
R^1=PH2 R^2=F

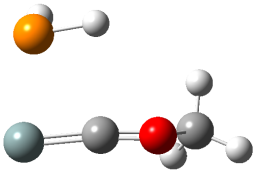


E= -770.0058604

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.385678	0.055355	-0.002391
2	14	0	-1.274591	-0.614599	0.000352
3	9	0	-2.210648	0.739033	0.000146
4	15	0	1.987100	0.076663	0.000339
5	1	0	2.811497	0.234736	-1.130800
6	1	0	2.808046	0.236281	1.133822

silyn_SiPH2_COMe
R^1=OMe R^2= PH_2



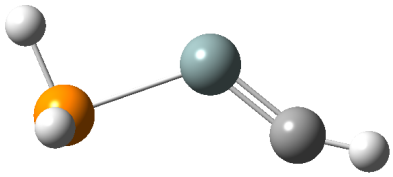
E= -785.2650574

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	6	0	0.541344	0.501153	-0.263115
2	14	0	-0.886725	1.330286	0.153835
3	8	0	1.656544	0.002000	-0.623501
4	6	0	2.564556	-0.482085	0.423497
5	1	0	2.261923	-1.493658	0.694909
6	1	0	3.558334	-0.483239	-0.018546
7	1	0	2.504690	0.184728	1.282642
8	15	0	-1.711098	-0.926562	-0.052072
9	1	0	-0.636581	-1.688197	-0.589402
10	1	0	-1.495497	-1.375613	1.283503

silyn_SiPH2_gedreht
R^1=H R^2= PH_2

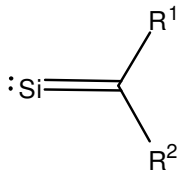


E= -670.6816911

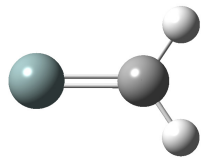
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	2.002563	-0.532685	-0.032568
2	1	0	3.053636	-0.769411	0.011432
3	14	0	0.717849	0.497191	0.025345
4	15	0	-1.436126	-0.242185	-0.094975
5	1	0	-1.570685	-0.423829	1.311234
6	1	0	-2.006335	1.061448	-0.057464

Silavinylidene



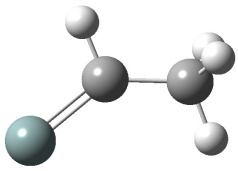
silavinyliden
R^1=H, R^2=H
E= -328.750722
C_s



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.000000	0.677575	0.000000
2	6	0	0.000000	-1.034920	0.000000
3	1	0	-0.908642	-1.638268	0.000000
4	1	0	0.908643	-1.638266	0.000000

silavinyliden_CMe
R^1=H, R^2=Me

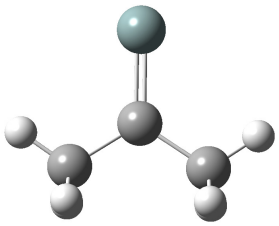


E= -368.0745837
C_1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.321903	-0.126046	0.000002
2	6	0	0.310489	0.410209	-0.000018
3	1	0	0.307387	1.513593	0.000042
4	6	0	1.691203	-0.194342	0.000005
5	1	0	2.263464	0.121361	-0.879886
6	1	0	2.263297	0.120940	0.880147
7	1	0	1.662343	-1.286452	-0.000256

silavinyliden_CMe_CMe
R1=R2=Me



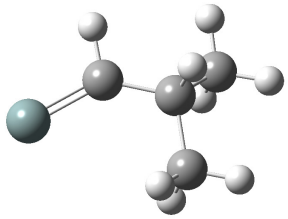
E=-407.3999098

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.517606	-0.000235	0.000004
2	6	0	-0.216714	0.000007	-0.000045
3	6	0	-1.031186	1.276175	0.000006
4	1	0	-1.682516	1.322417	-0.882631
5	1	0	-1.682752	1.322143	0.882481
6	1	0	-0.417597	2.183312	0.000218
7	6	0	-1.031834	-1.275821	0.000001
8	1	0	-1.683625	-1.321625	-0.882306
9	1	0	-0.418628	-2.183226	-0.000362
10	1	0	-1.682964	-1.321906	0.882775

silavinyliden_CiPr

R^1=H, R^2=iPr



E= -446.7244049

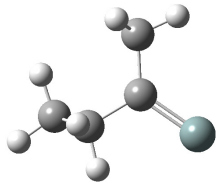
c_1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	2.083209	-0.014280	-0.171607
2	6	0	0.530262	-0.536415	0.349892
3	1	0	0.639113	-1.573504	0.714821
4	6	0	-0.884406	-0.012872	0.430757
5	1	0	-1.186894	-0.035378	1.487999
6	6	0	-1.863566	-0.920629	-0.338200
7	1	0	-2.892078	-0.562187	-0.228685
8	1	0	-1.616223	-0.935816	-1.403580
9	1	0	-1.823147	-1.949230	0.029949
10	6	0	-0.988446	1.440658	-0.052661
11	1	0	-2.010541	1.817671	0.042105
12	1	0	-0.334768	2.097290	0.529101
13	1	0	-0.703455	1.516624	-1.107942

silavinyliden_CiPr_CMe

R^1=Me, R^2=iPr



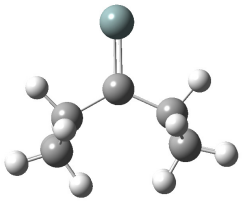
E= -486.0467657

Standard orientation:

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)

Number	Number	Type	X	Y	Z
1	14	0	1.973273	-0.712229	-0.000038
2	6	0	0.549817	0.275740	0.000047
3	6	0	-0.764545	-0.515149	-0.000030
4	1	0	-0.520233	-1.592156	-0.000086
5	6	0	-1.598527	-0.259147	-1.270974
6	1	0	-2.488891	-0.895542	-1.281435
7	1	0	-1.936110	0.779878	-1.320929
8	1	0	-1.015043	-0.469094	-2.170129
9	6	0	-1.598497	-0.259288	1.270965
10	1	0	-1.014783	-0.468714	2.170093
11	1	0	-1.936564	0.779588	1.320713
12	1	0	-2.488554	-0.896108	1.281710
13	6	0	0.479152	1.784202	0.000065
14	1	0	-0.050748	2.165685	0.881120
15	1	0	1.471934	2.243886	-0.000233
16	1	0	-0.051218	2.165644	-0.880728

silavinyliden_CiPr_CiPr
R^1=R^2=iPr

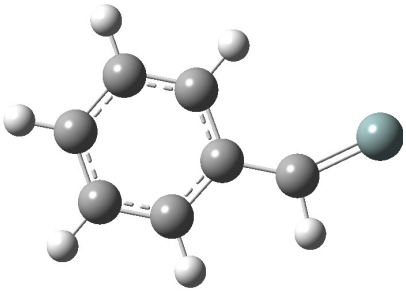


E=-564.6870907

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-2.280509	-0.279637	0.000000
2	6	0	-0.586402	0.082896	0.000000
3	6	0	0.105941	-1.289717	0.000000
4	1	0	-0.719890	-2.042756	0.000000
5	6	0	0.921919	-1.610175	1.269729
6	1	0	1.195634	-2.670105	1.285548
7	1	0	1.847239	-1.030897	1.302108
8	1	0	0.350621	-1.388953	2.172968
9	6	0	0.921919	-1.610175	-1.269729
10	1	0	1.195634	-2.670105	-1.285548
11	1	0	0.350621	-1.388953	-2.172968
12	1	0	1.847239	-1.030897	-1.302108
13	6	0	0.089219	1.444488	0.000000
14	1	0	-0.726763	2.181969	0.000000
15	6	0	0.921919	1.741527	-1.265483
16	1	0	1.214677	2.796255	-1.281006
17	1	0	1.837880	1.147079	-1.296399
18	1	0	0.351539	1.533363	-2.173266
19	6	0	0.921919	1.741527	1.265483
20	1	0	0.351539	1.533363	2.173266
21	1	0	1.837880	1.147079	1.296399
22	1	0	1.214677	2.796255	1.281006

silavinyliden_CPh
R^1=H, R^2=Ph



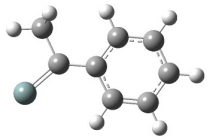
E=-559.8623995

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	3.111336	0.208722	-0.000032
2	6	0	1.548757	-0.523356	0.000039
3	1	0	1.788824	-1.604778	0.000086
4	6	0	0.122554	-0.240858	0.000029
5	6	0	-0.364818	1.082681	0.000030
6	6	0	-0.826159	-1.281283	0.000007
7	6	0	-1.726304	1.347921	0.000003
8	1	0	0.339377	1.908751	0.000055
9	6	0	-2.190761	-1.013936	-0.000021
10	1	0	-0.480351	-2.309657	0.000008
11	6	0	-2.650336	0.301102	-0.000024
12	1	0	-2.072296	2.375838	0.000002
13	1	0	-2.898031	-1.836148	-0.000042
14	1	0	-3.713821	0.510268	-0.000047

silavinyliden_CPh_CMe

R^1=Ph, R^2=Me

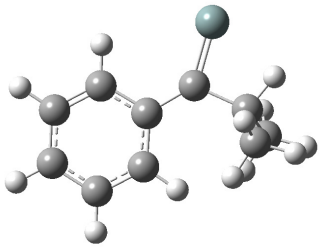


E=-599.1843647

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-2.680837	-0.965277	-0.000436
2	6	0	-1.366559	0.176191	0.000376
3	6	0	0.088859	0.067978	0.000230
4	6	0	0.718267	-1.196265	0.000394
5	6	0	0.926443	1.199288	-0.000150
6	6	0	2.097426	-1.322221	0.000189
7	1	0	0.106359	-2.094530	0.000763
8	6	0	2.313856	1.073010	-0.000343
9	1	0	0.491483	2.191264	-0.000318
10	6	0	2.909119	-0.184099	-0.000177
11	1	0	2.547032	-2.309185	0.000351
12	1	0	2.931027	1.965019	-0.000631
13	1	0	3.988624	-0.281402	-0.000318
14	6	0	-2.012809	1.562276	0.000353
15	1	0	-1.733046	2.136050	0.890678
16	1	0	-1.732627	2.136261	-0.889707
17	1	0	-3.114753	1.513455	0.000063

silavinyliden_CPh_CiPr
R1=Ph, R2=iPr

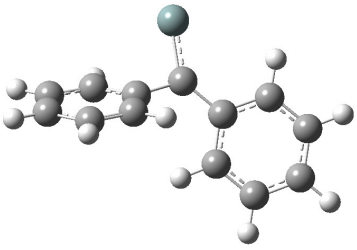


E=-677.8286745

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	2.561393	-0.798733	0.000000
2	6	0	0.838687	-0.546863	0.000000
3	6	0	-0.059434	0.600664	0.000000
4	6	0	0.485356	1.905177	0.000000
5	6	0	-1.465485	0.505561	0.000000
6	6	0	-0.315537	3.035187	0.000000
7	1	0	1.565075	2.025752	0.000000
8	6	0	-2.271928	1.641223	0.000000
9	1	0	-1.941786	-0.464938	0.000000
10	6	0	-1.707303	2.912414	0.000000
11	1	0	0.142905	4.018134	0.000000
12	1	0	-3.350676	1.527329	0.000000
13	1	0	-2.336607	3.794854	0.000000
14	6	0	0.406972	-2.021500	0.000000
15	1	0	1.363982	-2.618200	0.000000
16	6	0	-0.315537	-2.477271	1.283826
17	1	0	-1.299344	-2.013627	1.375655
18	1	0	-0.455946	-3.562689	1.279653
19	1	0	0.263331	-2.205982	2.168320
20	6	0	-0.315537	-2.477271	-1.283826
21	1	0	-0.455946	-3.562689	-1.279653
22	1	0	-1.299344	-2.013627	-1.375655
23	1	0	0.263331	-2.205982	-2.168320

silavinyliden_CPh_CPh



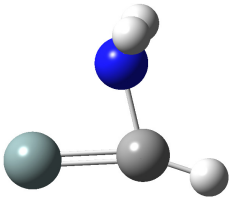
R^1=Ph R^2=Ph
E=-790.9698192

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.510079	2.513810	0.161264
2	6	0	0.071186	0.872171	-0.020701
3	6	0	1.372696	0.207368	-0.039608

4	6	0	2.540502	0.884869	0.367443
5	6	0	1.518814	-1.114561	-0.501140
6	6	0	3.786528	0.278339	0.305688
7	1	0	2.458788	1.896416	0.754033
8	6	0	2.768507	-1.724121	-0.556514
9	1	0	0.641844	-1.659428	-0.830444
10	6	0	3.909839	-1.033771	-0.155955
11	1	0	4.666223	0.824642	0.628327
12	1	0	2.850648	-2.742964	-0.919592
13	1	0	4.882586	-1.510200	-0.197809
14	6	0	-1.211190	0.111722	-0.024882
15	6	0	-2.220768	0.405736	-0.965487
16	6	0	-1.507570	-0.838603	0.982330
17	6	0	-3.484856	-0.191593	-0.879025
18	1	0	-1.987390	1.058224	-1.798068
19	6	0	-2.746227	-1.450323	1.039812
20	1	0	-0.748129	-1.072505	1.719397
21	6	0	-3.748766	-1.118929	0.115540
22	1	0	-4.245241	0.057782	-1.610451
23	1	0	-2.949917	-2.179486	1.816421
24	1	0	-4.720480	-1.595655	0.175467

silavinyliden_CNH2
R^1=H, R^2=NH_2

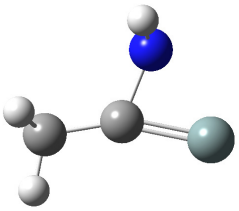


E= -384.1208249
C_1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.990304	-0.147144	-0.000046
2	6	0	-0.402225	0.856127	0.000218
3	1	0	-0.986405	1.764826	-0.000409
4	7	0	-1.050057	-0.476635	-0.000045
5	1	0	-1.556733	-0.752917	0.834701
6	1	0	-1.557369	-0.752207	-0.834635

silavinyliden_CNH2_CMe
R^1=NH2, R^2=Me



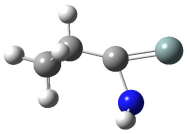
E= -423.4528395

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	14	0	1.321347	-0.511808	0.000007
2	6	0	-0.365529	-0.163242	-0.000034
3	7	0	0.182942	1.215249	0.000007
4	1	0	0.031428	1.775682	-0.834805
5	1	0	0.031344	1.775715	0.834784
6	6	0	-1.828820	-0.412004	0.000004
7	1	0	-2.320384	0.022027	-0.882920
8	1	0	-2.035438	-1.485258	-0.000068
9	1	0	-2.320310	0.021882	0.883044

silavinyliden_CNH2_CiPr
R^1=iPr, R^2=NH2

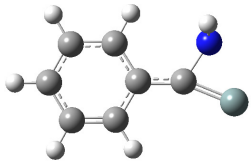


E= -502.1012835

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	2.115568	0.005382	-0.476676
2	6	0	0.415567	0.001550	-0.198325
3	7	0	0.916668	-0.013283	1.203410
4	1	0	0.758629	0.815382	1.769287
5	1	0	0.759512	-0.854262	1.751051
6	6	0	-1.043654	0.004272	-0.522453
7	1	0	-1.112963	0.012230	-1.616555
8	6	0	-1.754626	-1.267851	-0.016508
9	1	0	-1.714100	-1.334078	1.076198
10	1	0	-2.810564	-1.265788	-0.303298
11	1	0	-1.287802	-2.165663	-0.428098
12	6	0	-1.753710	1.269497	0.001833
13	1	0	-1.287439	2.172694	-0.398407
14	1	0	-2.810150	1.271362	-0.283122
15	1	0	-1.711212	1.320938	1.095256

silavinyliden_CNH2_CPh
R^1=Ph, R^2=NH2



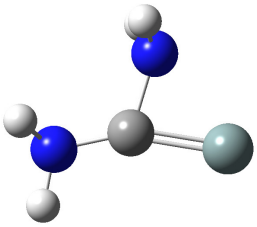
E= -615.2431724

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	2.892911	-0.691202	0.000401
2	6	0	1.286126	-0.035921	-0.000344
3	7	0	2.098098	1.202347	0.000007
4	1	0	2.062531	1.780123	-0.835498
5	1	0	2.061696	1.779993	0.835584
6	6	0	-0.154020	-0.028772	-0.000517
7	6	0	-0.900142	1.165668	-0.000322
8	6	0	-0.866484	-1.247057	-0.000498

9	6	0	-2.291743	1.142912	0.000244
10	1	0	-0.383635	2.119417	-0.000962
11	6	0	-2.252350	-1.264169	0.000009
12	1	0	-0.312165	-2.179314	-0.000887
13	6	0	-2.977355	-0.068913	0.000502
14	1	0	-2.842531	2.077468	0.000446
15	1	0	-2.776468	-2.213834	-0.000016
16	1	0	-4.061069	-0.085944	0.001220

silavinyliden_CNH2_CNH2
R^1=R^2=NH_2

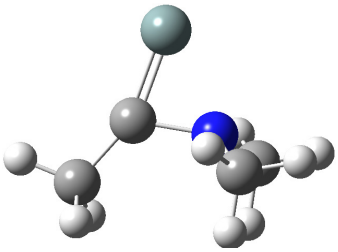


E=-439.4948728

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.335758	-0.456063	0.009428
2	6	0	-0.378048	-0.174494	0.032651
3	7	0	0.042701	1.223872	-0.022942
4	1	0	-0.197465	1.734253	-0.871333
5	1	0	-0.132125	1.792917	0.800618
6	7	0	-1.735069	-0.463493	-0.089290
7	1	0	-2.329198	0.038180	0.566405
8	1	0	-1.926954	-1.456156	-0.037955

silavinyliden_CNMe2_CMe
R^1=NMe_2 R^2=Me



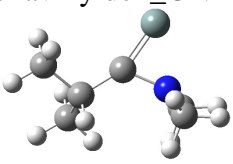
E=-502.0873612

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.100856	-1.353851	0.000100
2	6	0	-0.800336	0.344016	-0.000175
3	7	0	0.586155	-0.179465	0.000019
4	6	0	1.393770	0.026494	1.216805
5	1	0	2.232270	-0.675958	1.227615
6	1	0	1.794031	1.047740	1.260012
7	1	0	0.768682	-0.147787	2.090468
8	6	0	1.393950	0.026092	-1.216712
9	1	0	1.794213	1.047323	-1.260205
10	1	0	2.232456	-0.676356	-1.227152
11	1	0	0.768998	-0.148492	-2.090414
12	6	0	-1.103625	1.800181	-0.000152

13	1	0	-0.699892	2.314213	-0.883536
14	1	0	-2.185171	1.954432	0.000232
15	1	0	-0.699249	2.314353	0.882860

silavinyiden_CNMe2_CiPr

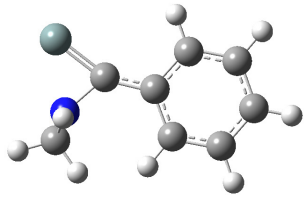


R1=NMe2 R2=iPr
E= -580.7347759

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.845167	1.712906	-0.566958
2	6	0	-0.145047	0.402010	-0.036279
3	7	0	1.206150	-0.195565	0.090942
4	6	0	1.628808	-1.253718	-0.847822
5	1	0	2.720296	-1.254955	-0.927019
6	1	0	1.303225	-2.244705	-0.508011
7	1	0	1.198760	-1.053271	-1.826537
8	6	0	1.718313	-0.457581	1.448908
9	1	0	1.309697	-1.391941	1.854560
10	1	0	2.808928	-0.539136	1.422313
11	1	0	1.436169	0.366796	2.101100
12	6	0	-1.418449	-0.271724	0.368929
13	1	0	-1.292503	-0.675652	1.386353
14	6	0	-1.811399	-1.454746	-0.543257
15	1	0	-1.054186	-2.241647	-0.542161
16	1	0	-2.752913	-1.901041	-0.207434
17	1	0	-1.942989	-1.114076	-1.574265
18	6	0	-2.553445	0.762886	0.417525
19	1	0	-3.492789	0.298926	0.731713
20	1	0	-2.318814	1.571385	1.113594
21	1	0	-2.710952	1.204812	-0.571421

silavinyliden_CNMe2_CPh_gedreht



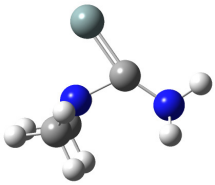
R^1=NMe_2 R^2=Ph
E=-693.8756142

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-2.132717	1.634937	-0.000193
2	6	0	-0.754132	0.578001	-0.000089
3	7	0	-1.872810	-0.390207	0.000007
4	6	0	-2.139800	-1.175269	1.222664
5	1	0	-3.192880	-1.470512	1.241515
6	1	0	-1.521033	-2.078450	1.262578
7	1	0	-1.922976	-0.559971	2.093346

8	6	0	-2.139563	-1.175668	-1.222434
9	1	0	-1.520874	-2.078927	-1.261836
10	1	0	-3.192675	-1.470782	-1.241444
11	1	0	-1.922432	-0.560702	-2.093276
12	6	0	0.649908	0.248071	0.000053
13	6	0	1.599166	1.293503	0.000072
14	6	0	1.141773	-1.073071	-0.000020
15	6	0	2.960054	1.030234	0.000086
16	1	0	1.246925	2.319329	0.000155
17	6	0	2.509146	-1.332227	-0.000048
18	1	0	0.449787	-1.906114	-0.000049
19	6	0	3.428248	-0.286345	0.000003
20	1	0	3.664778	1.854913	0.000129
21	1	0	2.857548	-2.359620	-0.000117
22	1	0	4.492730	-0.490208	-0.000053

silavinyliden_CNMe2_CNH2
R^1=NMe_2 R^2=NH2

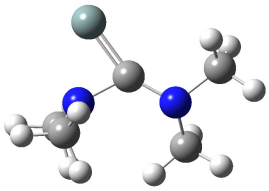


E=-518.1294898

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.399327	-1.075441	0.010248
2	6	0	0.694938	0.511028	-0.054921
3	7	0	-0.539126	-0.269931	0.010198
4	6	0	-1.398595	-0.294187	-1.188487
5	1	0	-2.069755	-1.156075	-1.141333
6	1	0	-2.012097	0.614694	-1.262938
7	1	0	-0.768359	-0.380996	-2.071511
8	6	0	-1.342439	-0.165029	1.246793
9	1	0	-1.943467	0.751758	1.255796
10	1	0	-2.010720	-1.027471	1.319854
11	1	0	-0.668728	-0.155370	2.100824
12	7	0	0.623082	1.902484	0.031472
13	1	0	1.539111	2.332623	0.015984
14	1	0	0.032315	2.338272	-0.672146

silavinyliden_CNMe2_CNMe2_gedreht
R^1=R^2=NMe_2



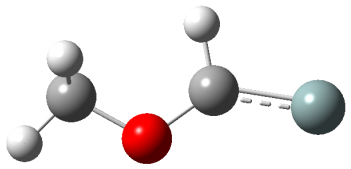
E=-596.7627701

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	14	0	-0.836577	1.832001	-0.289712
2	6	0	0.169050	0.431313	-0.052897
3	7	0	-1.131097	-0.225258	0.071671
4	6	0	-1.526338	-0.721734	1.403906
5	1	0	-2.617508	-0.767300	1.466753
6	1	0	-1.122661	-1.724157	1.594350
7	1	0	-1.148745	-0.037011	2.160228
8	6	0	-1.641200	-1.091406	-1.009428
9	1	0	-1.352583	-2.140493	-0.865634
10	1	0	-2.733419	-1.035043	-1.030745
11	1	0	-1.249143	-0.734833	-1.959144
12	7	0	1.360936	-0.211068	0.245981
13	6	0	2.512132	0.679946	0.230345
14	1	0	3.377282	0.166475	0.656451
15	1	0	2.771700	1.017834	-0.786411
16	1	0	2.292767	1.559194	0.839059
17	6	0	1.620418	-1.515152	-0.358884
18	1	0	2.519436	-1.944657	0.089162
19	1	0	0.792810	-2.195760	-0.159952
20	1	0	1.768899	-1.455780	-1.449965

silavinyliden_COMe
R1=OMe R2=H

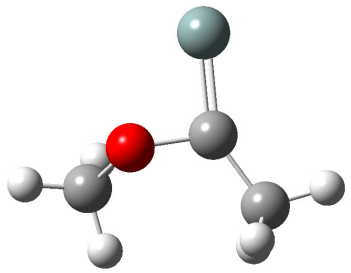


E=-443.2886066

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.912810	-0.023719	0.000471
2	6	0	0.185020	0.249320	-0.000891
3	1	0	-0.012756	1.337523	-0.002609
4	8	0	-0.920094	-0.537155	-0.000914
5	6	0	-2.170216	0.145972	0.000826
6	1	0	-2.945040	-0.619574	-0.000424
7	1	0	-2.274521	0.768064	0.897312
8	1	0	-2.275092	0.771547	-0.893178

silavinyliden_COMe_CMe
R^1=OMe R^2=Me



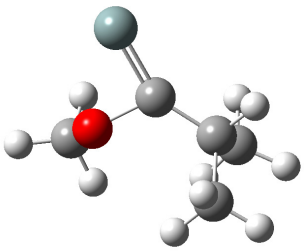
E=-482.6165239

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	14	0	1.627020	-0.542623	0.098988
2	6	0	0.247537	0.498751	-0.059285
3	8	0	-0.602270	-0.539952	-0.582972
4	6	0	-1.681885	-0.952421	0.267329
5	1	0	-2.118687	-1.839159	-0.192579
6	1	0	-1.314747	-1.190908	1.271229
7	1	0	-2.442368	-0.168009	0.332714
8	6	0	-0.335969	1.860100	0.059574
9	1	0	-0.777354	2.177479	-0.893860
10	1	0	-1.124140	1.918478	0.821193
11	1	0	0.439070	2.579873	0.333547

silavinyliden_COMe_CiPr
R^1=OMe R^2=Ph

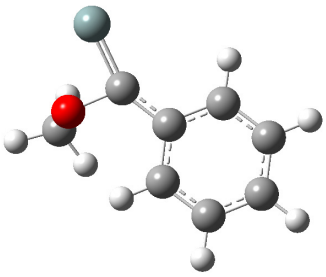


E=-561.2627789

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.915982	-1.062962	0.241141
2	6	0	-0.306302	-0.452304	0.059084
3	8	0	-0.835566	0.684320	-0.687519
4	6	0	-0.828783	1.969831	-0.043128
5	1	0	-1.569646	2.582269	-0.559216
6	1	0	-1.091287	1.873395	1.014550
7	1	0	0.155842	2.435855	-0.138504
8	6	0	1.173550	-0.629440	0.176589
9	1	0	1.303793	-1.664443	0.518842
10	6	0	1.869201	-0.491998	-1.192375
11	1	0	1.731358	0.512567	-1.599944
12	1	0	2.943370	-0.676000	-1.098363
13	1	0	1.456871	-1.201936	-1.912302
14	6	0	1.844812	0.276686	1.233397
15	1	0	2.888103	-0.020536	1.377275
16	1	0	1.842968	1.325427	0.925503
17	1	0	1.332048	0.203653	2.194931

silavinyliden_COMe_CPh
R^1=OMe, R^2=Ph

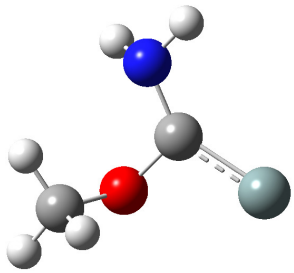


E=-674.4044226

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-2.497382	-1.320111	-0.282033
2	6	0	-1.069353	-0.331662	-0.156129
3	8	0	-1.895246	0.849790	-0.332009
4	6	0	-2.055168	1.672715	0.841475
5	1	0	-2.778558	2.444670	0.578266
6	1	0	-2.423756	1.075810	1.680394
7	1	0	-1.101734	2.131459	1.113277
8	6	0	0.364321	-0.175179	-0.074586
9	6	0	1.167371	-1.241552	0.375237
10	6	0	1.002049	1.015641	-0.471502
11	6	0	2.549112	-1.121835	0.419679
12	1	0	0.693531	-2.161394	0.701677
13	6	0	2.386433	1.131285	-0.417109
14	1	0	0.401173	1.834749	-0.847841
15	6	0	3.168559	0.066731	0.027949
16	1	0	3.148501	-1.954920	0.770213
17	1	0	2.858683	2.055695	-0.731621
18	1	0	4.247550	0.160302	0.070086

silavinyliden_COMe_CNH2
R^1=OMe R^2=NH2

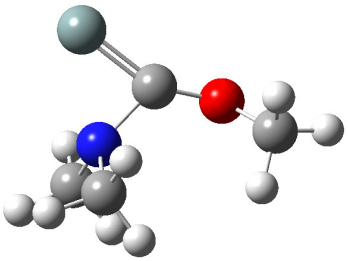


E=-498.6636502

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.700422	-0.534587	0.089866
2	6	0	0.231790	0.429911	-0.100537
3	8	0	-0.703610	-0.493121	-0.587302
4	6	0	-1.796610	-0.797534	0.304475
5	1	0	-2.409634	-1.535915	-0.210978
6	1	0	-1.412086	-1.212181	1.241585
7	1	0	-2.384552	0.096992	0.518087
8	7	0	-0.303148	1.693708	0.124582
9	1	0	-0.825069	2.058152	-0.668666
10	1	0	0.365268	2.371926	0.464559

silavinyliden_COMe_CNMe2
R^1=OMe, R^2=CNMe2

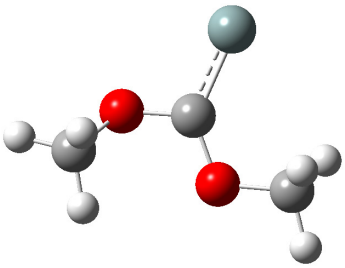


E=-577.3056558

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.046001	1.633955	0.232924
2	6	0	0.274586	0.603654	-0.180601
3	8	0	1.503130	0.342257	-0.690081
4	6	0	2.472300	-0.202351	0.215620
5	1	0	3.427294	-0.186259	-0.309593
6	1	0	2.537008	0.408903	1.121563
7	1	0	2.233819	-1.235578	0.490853
8	7	0	-0.731145	-0.451302	0.030564
9	6	0	-1.203050	-1.188705	-1.156300
10	1	0	-1.299196	-0.494331	-1.988673
11	1	0	-0.497497	-1.980744	-1.434924
12	1	0	-2.176201	-1.643039	-0.947628
13	6	0	-0.644416	-1.326740	1.214793
14	1	0	0.001050	-2.194433	1.026219
15	1	0	-0.243126	-0.754166	2.048527
16	1	0	-1.642681	-1.689814	1.478352

silavinyliden_COMe_COMe
R1=R2=OMe

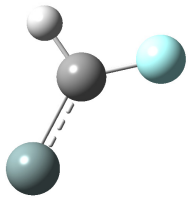


E=-557.8487591

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	0.717340	1.715079	0.115453
2	6	0	0.002477	0.111000	-0.203222
3	8	0	-1.325471	0.195886	-0.511363
4	6	0	-2.215986	-0.528939	0.360107
5	1	0	-3.224287	-0.283377	0.031144
6	1	0	-2.045050	-1.603181	0.274583
7	1	0	-2.067934	-0.208993	1.396789
8	8	0	0.454342	-1.163892	-0.199290
9	6	0	1.832134	-1.282103	0.131353
10	1	0	2.084774	-2.338803	0.074559
11	1	0	2.448069	-0.721850	-0.584643
12	1	0	2.018954	-0.910597	1.147020

silavinyliden_CF

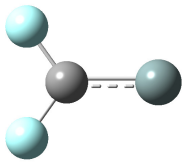


R^1=H, R^2=F
E= -427.9919732
Cs

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.808022	-0.946586	0.000000
2	6	0	0.000000	0.602913	0.000000
3	1	0	-0.612765	1.512628	0.000000
4	9	0	1.325008	0.902456	0.000000

silavinyliden_CF_CF
R^1=F, R^2=F

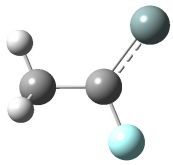


E= -527.2586653

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.000001	-1.487814	0.000000
2	6	0	0.000000	0.288969	0.000000
3	9	0	-1.093147	1.060868	0.000000
4	9	0	1.093149	1.060865	0.000000

silavinyiden_CF_CMe
R^1=F, R^2=Me



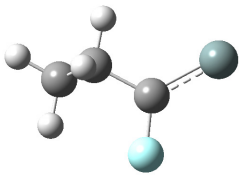
E= -467.3266572

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.503809	-0.159996	0.000002
2	6	0	0.241584	0.061194	-0.000009
3	9	0	0.807644	1.314024	0.000002
4	6	0	1.278911	-1.013259	0.000005
5	1	0	1.919014	-0.932074	-0.886422
6	1	0	1.918630	-0.932523	0.886754

7	1	0	0.823915	-2.009282	-0.000356

silavinyilden_CF_CiPr
R^1=F, R^2=iPr

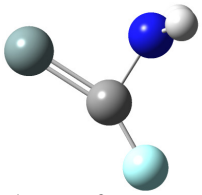


E= -545.9773779

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	2.096567	0.022416	-0.517941
2	6	0	0.512844	-0.010315	0.240910
3	9	0	0.313075	-0.069149	1.599287
4	6	0	-0.780765	0.022633	-0.527261
5	1	0	-0.518650	0.068274	-1.596237
6	6	0	-1.600288	-1.262829	-0.292260
7	1	0	-1.851597	-1.363108	0.766040
8	1	0	-2.532582	-1.234618	-0.863263
9	1	0	-1.035425	-2.148000	-0.591761
10	6	0	-1.600387	1.283480	-0.183735
11	1	0	-1.035149	2.190794	-0.406393
12	1	0	-2.532158	1.303997	-0.755830
13	1	0	-1.852474	1.293374	0.879120

silavinyliden_CF_NH2_gedreht

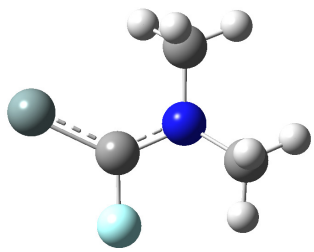


R^1=F, R^2=NH_2
E=-483.3824443

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.354189	-0.361613	-0.000002
2	6	0	-0.359289	-0.175422	-0.000013
3	9	0	-1.610567	-0.677477	0.000007
4	7	0	-0.196898	1.244383	-0.000010
5	1	0	-0.464850	1.750919	-0.839654
6	1	0	-0.464667	1.750804	0.839771

silavinyliden_CF_CNMe2
R^1=NMe2 R^2=F



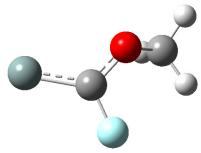
E=-562.0089626

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.984387	0.400373	0.165251
2	6	0	-0.376956	-0.363225	-0.105383
3	9	0	-0.346188	-1.730848	-0.199166
4	7	0	0.868536	0.190229	-0.256352
5	6	0	2.025298	-0.503030	0.310353
6	1	0	2.933697	-0.098966	-0.140393
7	1	0	2.081698	-0.379257	1.402246
8	1	0	1.962852	-1.563871	0.080190
9	6	0	0.882739	1.636722	-0.149005
10	1	0	0.099883	2.050062	-0.797615
11	1	0	0.708693	1.985270	0.882215
12	1	0	1.844045	2.024768	-0.488985

silavinyliden_CF_COMe

R^1=F, R^2=OMe



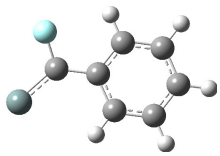
E= -542.5553299

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.814831	-0.461482	0.117036
2	6	0	-0.202887	0.225257	-0.142813
3	9	0	0.120151	1.543327	0.026711
4	8	0	0.836053	-0.520332	-0.550798
5	6	0	1.999478	-0.510162	0.309325
6	1	0	2.704698	-1.209582	-0.134448
7	1	0	2.434256	0.489239	0.347639
8	1	0	1.719346	-0.836758	1.315218

silavinyliden_CF_CPh

R^1=Ph, R^2=F

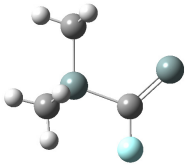


E= -659.1114227

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-2.685137	-0.882062	-0.245694
2	6	0	-1.387958	0.280113	0.088424
3	9	0	-1.790352	1.583474	0.314625
4	6	0	0.055049	0.105305	0.067798
5	6	0	0.623843	-1.172919	0.232776
6	6	0	0.913556	1.199326	-0.141096
7	6	0	1.996326	-1.356084	0.141043
8	1	0	-0.012779	-2.021059	0.469480
9	6	0	2.288918	1.011168	-0.207726
10	1	0	0.489171	2.188327	-0.256089
11	6	0	2.837692	-0.263982	-0.077573
12	1	0	2.415520	-2.347694	0.269202
13	1	0	2.937691	1.865585	-0.365804
14	1	0	3.910915	-0.405115	-0.130564

silyn_SiSiMe3_CF
R^1=F, R^2=$SiMe_3$

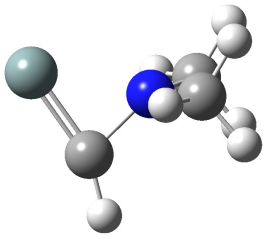


E= -836.7407479

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.031757	-0.523586	-0.000065
2	14	0	2.311372	0.648300	0.000016
3	14	0	-0.759008	0.136695	0.000054
4	6	0	-0.773707	2.030844	0.000011
5	1	0	-0.298623	2.457485	-0.887743
6	1	0	-1.814071	2.373123	0.001328
7	1	0	-0.296335	2.457706	0.886427
8	6	0	-1.620596	-0.520395	1.543991
9	1	0	-2.682251	-0.252860	1.545106
10	1	0	-1.548896	-1.610288	1.589582
11	1	0	-1.166267	-0.118099	2.453107
12	6	0	-1.620978	-0.520120	-1.543796
13	1	0	-2.681626	-0.248613	-1.546739
14	1	0	-1.163999	-0.121095	-2.453021
15	1	0	-1.553316	-1.610346	-1.587412
16	9	0	1.041494	-1.901934	-0.000273

silavinyliden_CNMe2
R^1=H, R^2=NMe_2



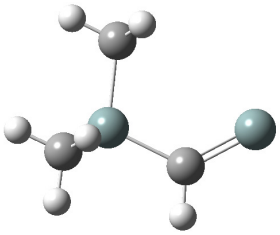
E= -462.7574639

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.612460	0.000027	-0.366430
2	6	0	0.608440	-0.000087	1.028860
3	1	0	0.335659	-0.000145	2.077355
4	7	0	-0.421615	0.000005	-0.022754
5	6	0	-1.242729	1.216870	-0.153954
6	1	0	-1.779141	1.205812	-1.107322
7	1	0	-1.973915	1.280214	0.663612
8	1	0	-0.595241	2.089977	-0.112760
9	6	0	-1.242736	-1.216842	-0.154040
10	1	0	-1.973210	-1.280755	0.664114
11	1	0	-1.779970	-1.205208	-1.106935
12	1	0	-0.595169	-2.089950	-0.113966

silyn_SiSiMe3 auch silavinyliden_CSiMe3

R^1=H R^2=$SiMe_3$



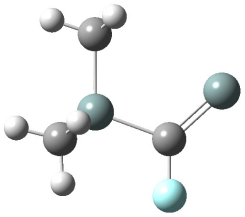
E= -737.503432

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.042340	-0.846307	0.000145
2	1	0	0.981155	-1.938604	0.000475
3	14	0	2.552168	-0.049193	0.000003
4	14	0	-0.639090	-0.011605	-0.000005
5	6	0	-1.607339	-0.526939	1.540329
6	1	0	-2.599402	-0.063326	1.553471
7	1	0	-1.746408	-1.611608	1.575721
8	1	0	-1.083805	-0.230009	2.453197
9	6	0	-1.608886	-0.530691	-1.538102
10	1	0	-2.600029	-0.065159	-1.552622
11	1	0	-1.085076	-0.238179	-2.452233
12	1	0	-1.750152	-1.615205	-1.569438
13	6	0	-0.438805	1.871457	-0.002379
14	1	0	-1.418753	2.358989	0.000468
15	1	0	0.100688	2.225425	0.881731
16	1	0	0.094829	2.223732	-0.890694

silavinyliden_CSiMe3_CF

R^1=F R^2=$SiMe_3$



E= -836.7407479

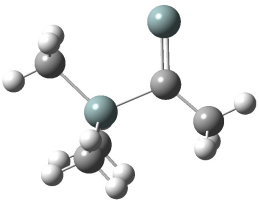
c1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	2.311421	0.648306	-0.000036
2	6	0	1.031733	-0.523529	0.000045
3	14	0	-0.759041	0.136638	-0.000052
4	6	0	-1.620866	-0.520725	-1.543741
5	1	0	-2.681915	-0.250795	-1.545975
6	1	0	-1.164966	-0.120632	-2.453035
7	1	0	-1.551594	-1.610831	-1.587846
8	6	0	-1.620839	-0.519765	1.544066
9	1	0	-1.164749	-0.119197	2.453062
10	1	0	-2.681851	-0.249712	1.546315
11	1	0	-1.551691	-1.609857	1.588813
12	6	0	-0.773718	2.030786	-0.000446
13	1	0	-1.814079	2.373070	-0.000897
14	1	0	-0.297845	2.457656	0.886776
15	1	0	-0.297142	2.457439	-0.887391
16	9	0	1.041628	-1.901885	0.000206

silyn_SiSiMe3_CMe auch silavinyiden_SiSiMe3_CMe

R^1=Me R^2=$SiMe_3$



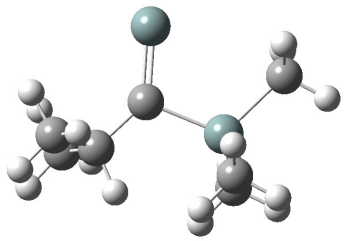
E=-776.8224338

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.092851	-0.420740	0.000063
2	14	0	2.132629	0.941571	0.000047
3	6	0	1.369012	-1.918131	-0.000073
4	1	0	0.933519	-2.405881	0.879496
5	1	0	0.934294	-2.405491	-0.880243
6	1	0	2.437780	-2.148697	0.000358
7	14	0	-0.737286	0.076616	0.000044
8	6	0	-0.972389	1.960906	-0.001481
9	1	0	-0.550462	2.441010	-0.889353
10	1	0	-2.045364	2.181206	0.000741
11	1	0	-0.546497	2.443273	0.883284
12	6	0	-1.585789	-0.622657	1.540165
13	1	0	-2.649621	-0.363065	1.545108
14	1	0	-1.513851	-1.713146	1.582272
15	1	0	-1.136910	-0.222887	2.453590

16	6	0	-1.586268	-0.624975	-1.538770
17	1	0	-2.649346	-0.362345	-1.545473
18	1	0	-1.135429	-0.229208	-2.452971
19	1	0	-1.517421	-1.715791	-1.577509

silyn_SiSiMe3_CiPr
R^1=$SiMe_3$ R^2=iPr

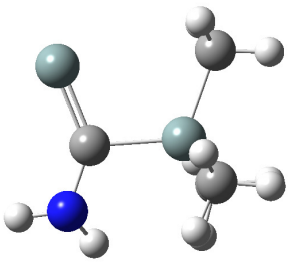


E=-855.4698804

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.546485	0.451247	-0.013456
2	14	0	-0.437329	2.154712	-0.136727
3	6	0	-1.668856	-0.585698	0.067774
4	1	0	-1.242059	-1.580658	0.251776
5	14	0	1.214596	-0.273059	0.027403
6	6	0	2.582520	1.039294	-0.103093
7	1	0	2.572999	1.753624	0.725112
8	1	0	3.551800	0.529277	-0.072927
9	1	0	2.547539	1.602498	-1.040000
10	6	0	1.434987	-1.479289	-1.414116
11	1	0	2.421260	-1.953154	-1.366485
12	1	0	0.685926	-2.275917	-1.399220
13	1	0	1.355316	-0.963259	-2.374718
14	6	0	1.465076	-1.205712	1.655203
15	1	0	2.440008	-1.704579	1.665723
16	1	0	1.427002	-0.521161	2.506905
17	1	0	0.700675	-1.972348	1.809406
18	6	0	-2.443107	-0.677641	-1.260941
19	1	0	-3.198869	-1.469039	-1.215446
20	1	0	-2.950760	0.267856	-1.475405
21	1	0	-1.772588	-0.891043	-2.095906
22	6	0	-2.625803	-0.294423	1.238034
23	1	0	-3.391652	-1.073087	1.319239
24	1	0	-2.084962	-0.243460	2.185322
25	1	0	-3.133372	0.664637	1.090737

silavinyliden_CSiMe3_CNH2
R^1=NH_2, R^2=$SiMe_3$

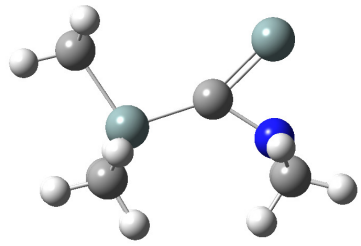


E= -792.859182

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-2.155321	0.831959	-0.005220
2	6	0	-1.087005	-0.539274	-0.024376
3	14	0	0.715010	0.112603	0.008876
4	6	0	1.523106	-0.398542	1.637085
5	1	0	2.598284	-0.191577	1.629044
6	1	0	1.077206	0.141360	2.476462
7	1	0	1.384590	-1.467055	1.822192
8	6	0	1.638827	-0.704730	-1.429522
9	1	0	1.177312	-0.449971	-2.387240
10	1	0	2.679932	-0.366663	-1.454869
11	1	0	1.660545	-1.795996	-1.347180
12	6	0	0.841356	1.992707	-0.194469
13	1	0	1.903358	2.261661	-0.171557
14	1	0	0.438063	2.345971	-1.146496
15	1	0	0.355430	2.546773	0.612744
16	7	0	-1.157289	-1.936009	0.071171
17	1	0	-0.439793	-2.454803	-0.418710
18	1	0	-2.067249	-2.342480	-0.096083

silavinyliden_CSiMe3_CNMe2
R^1=$SiMe_3$ R^2=NMe_2



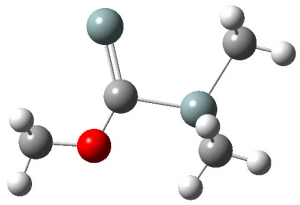
E=-871.5049396

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.656222	1.746390	0.000530
2	6	0	0.411781	0.534408	-0.000330
3	14	0	-1.353646	-0.026699	-0.000114
4	6	0	-1.775689	-1.072826	-1.526214
5	1	0	-2.840640	-1.328149	-1.538461
6	1	0	-1.550898	-0.533327	-2.450659
7	1	0	-1.215023	-2.012520	-1.544185
8	6	0	-1.779732	-1.059000	1.534192
9	1	0	-1.557832	-0.510896	2.454257
10	1	0	-2.844598	-1.314708	1.545699
11	1	0	-1.218564	-1.998146	1.562427
12	6	0	-2.418163	1.533218	-0.008453
13	1	0	-3.482753	1.278855	-0.008433
14	1	0	-2.223037	2.151092	0.872664
15	1	0	-2.221059	2.142964	-0.894759
16	7	0	1.678290	-0.262551	0.000084
17	6	0	2.003240	-1.031304	-1.215883
18	1	0	1.783793	-0.425224	-2.091923
19	1	0	3.064904	-1.295415	-1.212913
20	1	0	1.408299	-1.951775	-1.264765
21	6	0	2.002039	-1.032043	1.215883

22	1	0	1.782161	-0.426364	2.092095
23	1	0	1.406710	-1.952334	1.263789
24	1	0	3.063590	-1.296606	1.213585

silavinyiden_SiSiMe3_COMe
R^1=OMe, R^2=$SiMe_3$

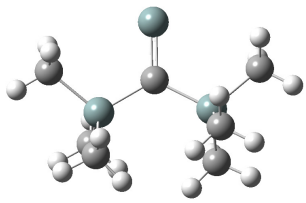


E= -852.0400516
C1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.216170	1.859904	-0.000019
2	6	0	-0.834208	0.160586	-0.000009
3	14	0	1.059959	-0.156479	-0.000004
4	6	0	1.474109	-1.153489	1.547166
5	1	0	2.526801	-1.454467	1.551515
6	1	0	1.282497	-0.570675	2.451986
7	1	0	0.862614	-2.058081	1.595367
8	6	0	1.473577	-1.155375	-1.546088
9	1	0	1.281704	-0.573670	-2.451584
10	1	0	2.526320	-1.456204	-1.550362
11	1	0	0.862138	-2.060048	-1.593032
12	6	0	2.057220	1.455238	-0.001092
13	1	0	3.122179	1.197760	-0.002261
14	1	0	1.875541	2.068791	-0.887551
15	1	0	1.877550	2.068544	0.885983
16	8	0	-1.482488	-1.042812	-0.000080
17	6	0	-2.901198	-0.950519	0.000103
18	1	0	-3.294155	-1.966850	0.000101
19	1	0	-3.246554	-0.419634	0.896892
20	1	0	-3.246769	-0.419574	-0.896583

silavinyliden_CSiMe3_CSiMe3
R^1=R^2=$SiMe_3$



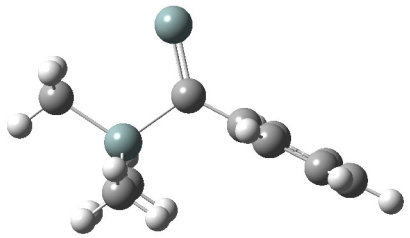
E=-1146.2543022

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.000105	2.370320	-0.000005
2	6	0	0.000011	0.663466	-0.000014
3	14	0	-1.651903	-0.236930	0.000777
4	6	0	-2.022618	-0.954102	-1.710470

5	1	0	-2.995978	-1.456380	-1.712019
6	1	0	-2.051014	-0.163781	-2.465965
7	1	0	-1.270550	-1.682583	-2.022498
8	6	0	-1.683764	-1.639376	1.270006
9	1	0	-1.479223	-1.271099	2.278938
10	1	0	-2.670613	-2.114093	1.280037
11	1	0	-0.948282	-2.415574	1.041077
12	6	0	-3.058846	0.962885	0.431202
13	1	0	-4.021034	0.440785	0.409623
14	1	0	-2.940759	1.388511	1.432184
15	1	0	-3.131413	1.790989	-0.282281
16	14	0	1.651935	-0.236887	-0.000792
17	6	0	1.683818	-1.639462	-1.269860
18	1	0	2.670696	-2.114117	-1.279888
19	1	0	0.948387	-2.415663	-1.040800
20	1	0	1.479199	-1.271296	-2.278821
21	6	0	2.022694	-0.953884	1.710517
22	1	0	1.270602	-1.682289	2.022661
23	1	0	2.996027	-1.456222	1.712061
24	1	0	2.051184	-0.163482	2.465922
25	6	0	3.058823	0.962939	-0.431359
26	1	0	4.021029	0.440876	-0.409767
27	1	0	2.940678	1.388481	-1.432369
28	1	0	3.131380	1.791105	0.282052

silavinyliden_CSiMe3_CPh



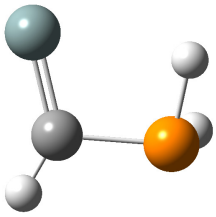
E=-968.6073302

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.071033	2.386615	-0.112809
2	6	0	-0.400358	0.809344	-0.040631
3	14	0	-1.706521	-0.567854	0.028816
4	6	0	-1.508029	-1.714752	-1.458929
5	1	0	-2.221489	-2.543455	-1.399816
6	1	0	-1.686018	-1.183355	-2.397813
7	1	0	-0.502604	-2.141760	-1.499795
8	6	0	-1.494167	-1.565598	1.618786
9	1	0	-1.661866	-0.943651	2.502394
10	1	0	-2.209576	-2.394186	1.648331
11	1	0	-0.488876	-1.988695	1.692067
12	6	0	-3.461125	0.158793	0.002760
13	1	0	-4.184191	-0.662956	0.041309
14	1	0	-3.667239	0.802451	0.863334
15	1	0	-3.674246	0.725471	-0.908723
16	6	0	1.028323	0.382672	-0.021845
17	6	0	1.738265	0.284222	1.186479
18	6	0	1.709602	0.073354	-1.211070
19	6	0	3.075541	-0.104591	1.203131
20	1	0	1.230763	0.520773	2.114566
21	6	0	3.047072	-0.314280	-1.190853

22	1	0	1.181422	0.147540	-2.154685
23	6	0	3.737935	-0.406416	0.015460
24	1	0	3.601245	-0.167887	2.149897
25	1	0	3.550902	-0.541854	-2.124210
26	1	0	4.779174	-0.707570	0.029311

silavinyliden_CPH2
R^1=H R^2=PH_2

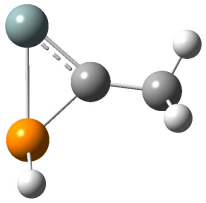


E=-670.7304606

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.515698	-0.252880	0.013479
2	6	0	-0.215252	0.860436	0.006120
3	1	0	-0.094853	1.935257	-0.030284
4	15	0	1.347051	-0.118298	-0.080060
5	1	0	1.640889	-0.370634	1.298935
6	1	0	0.759496	-1.412452	-0.293176

silavinyliden_CPH2_CMe
R^1=Me R^2=PH_2

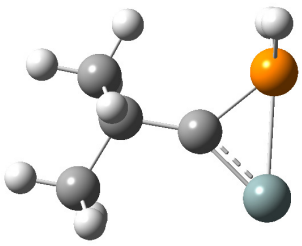


E= -710.0643194

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.757610	1.324073	0.000015
2	6	0	0.566432	0.171481	-0.000114
3	6	0	2.050751	-0.015358	0.000024
4	1	0	2.384333	-0.577383	0.880505
5	1	0	2.384466	-0.577189	-0.880527
6	1	0	2.573661	0.945386	0.000176
7	15	0	-0.741007	-1.026810	0.000007
8	1	0	-0.662004	-1.931257	-1.090439
9	1	0	-0.661921	-1.931171	1.090518

silavinyliden_CPH2_CiPr
R^1=iPr R^2=PH_2



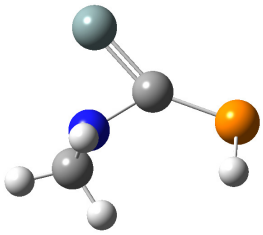
E=-788.7136887

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.291719	1.384161	-0.334623
2	6	0	0.145070	0.126621	0.112683
3	6	0	-1.302011	-0.193545	0.375247
4	1	0	-1.373687	-0.602920	1.393813
5	6	0	-1.835533	-1.270665	-0.587445
6	1	0	-2.875241	-1.517536	-0.352811
7	1	0	-1.793385	-0.915296	-1.621253
8	1	0	-1.250219	-2.191760	-0.523212
9	6	0	-2.168221	1.073250	0.316452
10	1	0	-3.211687	0.846630	0.553661
11	1	0	-1.814579	1.824327	1.027788
12	1	0	-2.140385	1.514599	-0.685010
13	15	0	1.599785	-0.881901	0.186422
14	1	0	1.788749	-1.499605	1.449375
15	1	0	1.553761	-2.022155	-0.655584

silavinyliden_CPH2_CNMe2_PH2gedreht

R^1=NMe_2 R^2=PH_2

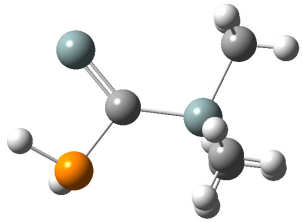


E= -804.7376963

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.747226	1.733509	0.000022
2	6	0	0.420185	0.457952	-0.000057
3	7	0	-0.855632	-0.306832	0.000006
4	6	0	-1.186877	-1.068735	1.217978
5	1	0	-2.249726	-1.325144	1.214235
6	1	0	-0.599623	-1.993384	1.270718
7	1	0	-0.964526	-0.460411	2.092574
8	6	0	-1.187091	-1.068759	-1.217917
9	1	0	-0.601691	-1.994652	-1.269486
10	1	0	-2.250481	-1.322948	-1.215239
11	1	0	-0.962465	-0.461350	-2.092559
12	15	0	2.114451	-0.148046	-0.000012
13	1	0	2.042442	-1.132951	1.035707
14	1	0	2.042598	-1.132523	-1.036147

silavinyliden_CPH2_CSiMe3
R^1=SiMe3 R^2=PH_2

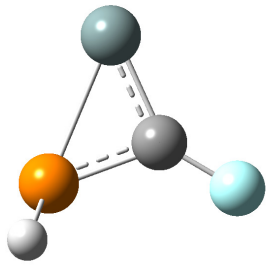


E= -1079.4822214

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-1.835903	1.550251	-0.014197
2	6	0	-0.745032	0.225694	-0.019356
3	14	0	1.105860	-0.008037	0.001286
4	6	0	1.636629	-0.886758	1.587977
5	1	0	2.718441	-1.055456	1.596427
6	1	0	1.381392	-0.293339	2.470377
7	1	0	1.147129	-1.859505	1.689246
8	6	0	1.647167	-1.043340	-1.486251
9	1	0	1.356538	-0.566609	-2.426741
10	1	0	2.734438	-1.171789	-1.496571
11	1	0	1.199585	-2.041824	-1.466768
12	6	0	1.933211	1.689274	-0.086606
13	1	0	3.023108	1.590212	-0.069565
14	1	0	1.665159	2.218915	-1.005559
15	1	0	1.648455	2.317968	0.762691
16	15	0	-1.879213	-1.239180	0.076516
17	1	0	-2.169900	-1.498476	-1.301178
18	1	0	-3.127399	-0.552604	0.306078

silavinyliden_CPH2_CF
R^1=F R^2=PH_2



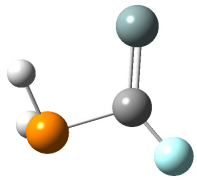
E= -769.9844069

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.102564	1.508772	-0.000002
2	6	0	0.615800	-0.093875	0.000009
3	9	0	1.775070	-0.781051	-0.000001
4	15	0	-1.034557	-0.697305	-0.000001
5	1	0	-1.358074	-1.535267	-1.096171
6	1	0	-1.358111	-1.535249	1.096172

silavinyliden_CPH2_CF_nachTS

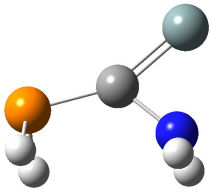
E=-769.9728057



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.206677	0.451506	0.006580
2	14	0	1.549579	-0.646489	0.013308
3	9	0	0.038100	1.798390	-0.004529
4	15	0	-1.388125	-0.486675	-0.074144
5	1	0	-1.646539	-0.785424	1.300167
6	1	0	-0.808650	-1.758145	-0.373032

silavinyliden_CPH2_CNH2
R^1=NH2 R^2=PH_2

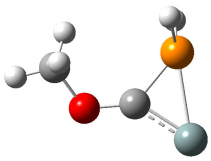


E= -726.1021207

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.668962	-0.617349	-0.000032
2	6	0	0.035329	-0.056989	0.000149
3	7	0	0.774554	1.233842	0.000002
4	1	0	0.692157	1.807310	-0.835030
5	1	0	0.692424	1.807238	0.835111
6	15	0	-1.744237	-0.300321	-0.000086
7	1	0	-2.110054	0.619662	-1.035314
8	1	0	-2.110289	0.618525	1.036065

silavinyliden_CPH2_COMe
R^1=OMe R^2=PH_2



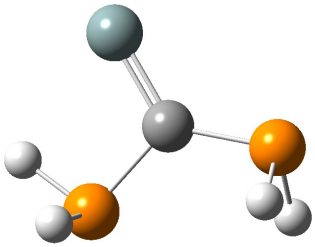
E= -785.2791166

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	14	0	1.599636	-0.971853	0.087528
2	6	0	-0.068014	-0.405997	-0.074788
3	8	0	-1.334135	-0.842792	-0.262523
4	6	0	-2.391261	0.011850	0.166979
5	1	0	-3.319094	-0.481016	-0.120395
6	1	0	-2.368885	0.145631	1.253873
7	1	0	-2.333304	0.991141	-0.321488
8	15	0	0.690457	1.198361	-0.023161
9	1	0	0.481565	2.034997	-1.153306
10	1	0	0.216680	2.046999	1.010378

silavinyliden_CPH2_CPH2
R^1=R^2=PH_2

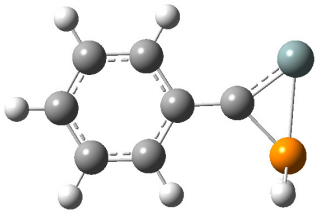


E=-1012.7077534

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	-0.965591	1.554512	0.013409
2	6	0	0.069999	0.181897	-0.001623
3	15	0	-1.047781	-1.292553	-0.079610
4	1	0	-1.279799	-1.559340	1.307367
5	1	0	-2.298910	-0.599967	-0.262403
6	15	0	1.887345	0.037174	-0.012080
7	1	0	2.057051	-0.836864	1.105646
8	1	0	2.026473	-1.027698	-0.953239

silavinyliden_CPH2_CPh
R^1=Ph, R^2=PH_2



E= -901.8513179

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	2.397484	1.299620	-0.000020
2	6	0	1.016739	0.192760	0.000036
3	6	0	-0.434944	0.083474	0.000023
4	6	0	-1.229572	1.247114	0.000017
5	6	0	-1.095092	-1.157464	0.000010
6	6	0	-2.615018	1.170615	-0.000001

7	1	0	-0.743654	2.217137	0.000027
8	6	0	-2.484470	-1.233675	-0.000011
9	1	0	-0.509865	-2.070699	0.000015
10	6	0	-3.252222	-0.071771	-0.000016
11	1	0	-3.203538	2.081602	-0.000005
12	1	0	-2.968525	-2.204187	-0.000021
13	1	0	-4.334587	-0.130949	-0.000030
14	15	0	2.291058	-1.039863	-0.000009
15	1	0	2.198420	-1.938024	-1.092789
16	1	0	2.198576	-1.937931	1.092862

Berechnete Übergangszustände der Siline

HSiCH zu :$SiCH_2$

E=-328.6823967, C_1, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.090551	0.027879	-0.000215
2	1	0	2.166702	-0.077433	0.000785
3	14	0	-0.577521	-0.107112	0.000029
4	1	0	-0.624719	1.409724	0.000099

FSiCF zu :$SiCF_2$

E=-527.2313416, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	14	0	1.080782	-0.703244	0.000000
2	6	0	0.000000	0.644654	0.000000
3	9	0	-0.820448	-0.925600	0.000000
4	9	0	-0.860768	1.589765	0.000000

FSiCPh zu :SiCPhF

E=-659.0984415, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.209404	-0.368978	-0.066493
2	14	0	2.941876	-0.514813	-0.108623
3	9	0	2.130708	1.138784	0.251922
4	6	0	-0.186459	-0.165063	-0.018589
5	6	0	-0.779498	1.113130	-0.096476
6	6	0	-1.022805	-1.301756	0.079660
7	6	0	-2.161228	1.238828	-0.078299
8	1	0	-0.140949	1.983497	-0.156643
9	6	0	-2.402200	-1.154106	0.063525
10	1	0	-0.582151	-2.288061	0.166191
11	6	0	-2.981758	0.112834	-0.009220
12	1	0	-2.602453	2.228189	-0.126207
13	1	0	-3.030020	-2.035698	0.129111
14	1	0	-4.059809	0.221072	-0.003672

FSiCNMe$_2$ zu :SiCNMe$_2$F

E=-562.0025208, NImag=1

Standard orientation:

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)

Number	Number	Type	X	Y	Z
1	6	0	-0.390446	0.000132	-0.091839
2	14	0	-2.061270	0.000591	-0.534144
3	9	0	-0.729858	-0.001521	1.423106
4	7	0	0.919725	0.000371	-0.387219
5	6	0	1.676680	1.234294	-0.132513
6	1	0	2.584303	1.233605	-0.741971
7	1	0	1.062280	2.089500	-0.410601
8	1	0	1.959385	1.330003	0.923439
9	6	0	1.676575	-1.234039	-0.134555
10	1	0	1.958341	-1.332021	0.921437
11	1	0	1.062520	-2.088699	-0.415079
12	1	0	2.584739	-1.231898	-0.743196

$PhSiCSiMe_3$ zu :$SiCSiMe_3Ph$

E=-968.5446601, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.969713	0.908577	-0.000677
2	14	0	-0.220044	2.114334	-0.000803
3	14	0	2.356078	-0.325772	0.000127
4	6	0	3.432908	-0.143632	-1.541580
5	1	0	4.234613	-0.889497	-1.545101
6	1	0	2.840400	-0.274614	-2.450617
7	1	0	3.898653	0.844871	-1.586115
8	6	0	1.483643	-2.005285	0.001399
9	1	0	2.232755	-2.803838	0.001839
10	1	0	0.853969	-2.127230	0.885412
11	1	0	0.853721	-2.128443	-0.882269
12	6	0	3.433056	-0.141339	1.541460
13	1	0	2.840534	-0.270413	2.450759
14	1	0	4.234413	-0.887570	1.546266
15	1	0	3.899267	0.847025	1.584190
16	6	0	-1.611870	0.735016	-0.000288
17	6	0	-2.148055	0.268268	-1.207140
18	6	0	-2.148418	0.269501	1.206885
19	6	0	-3.209525	-0.635270	-1.203902
20	1	0	-1.741930	0.608805	-2.153001
21	6	0	-3.209882	-0.634034	1.204254
22	1	0	-1.742593	0.611014	2.152526
23	6	0	-3.742676	-1.089831	0.000326
24	1	0	-3.616868	-0.985190	-2.146370
25	1	0	-3.617518	-0.982977	2.146957
26	1	0	-4.567257	-1.793627	0.000565

$FSiCPH_2$ zu :$SiCPH_2F$

TS1

E= -769.9579396, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z

1	6	0	0.021968	-0.200094	0.010430
2	14	0	1.711890	-0.541998	0.000374
3	9	0	0.704794	1.258559	-0.003320
4	15	0	-1.755180	-0.041245	-0.008468
5	1	0	-2.070765	-0.895966	1.086353
6	1	0	-2.042952	-1.023860	-0.997266

TS2

E= -769.9663522, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-0.657189	-0.035567	0.000218
2	14	0	0.081518	1.515434	-0.000019
3	9	0	-1.744802	-0.820795	-0.000098
4	15	0	0.988097	-0.805764	-0.000041
5	1	0	1.841427	-0.764716	1.118568
6	1	0	1.842223	-0.764344	-1.118108

TerSiCSiMe$_3$ zu :SiCSiMe$_3$Ter

E= -1430.7632656, NImag=1

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-1.341347	-0.594244	0.000000
2	14	0	0.009994	-1.621200	0.000000
3	6	0	1.087447	0.042568	0.000000
4	6	0	1.485136	0.630742	1.220923
5	6	0	1.485136	0.630742	-1.220923
6	6	0	2.244319	1.807985	1.201995
7	6	0	2.244319	1.807985	-1.201995
8	6	0	2.613773	2.400859	0.000000
9	1	0	2.554854	2.247445	2.143516
10	1	0	2.554854	2.247445	-2.143516
11	1	0	3.202007	3.311680	0.000000
12	6	0	1.151681	0.029232	2.546011
13	6	0	0.426501	0.752833	3.500026
14	6	0	1.600057	-1.255591	2.880668
15	6	0	0.140885	0.201166	4.747097
16	1	0	0.070507	1.747287	3.255282
17	6	0	1.316897	-1.807552	4.128240
18	1	0	2.193544	-1.817523	2.167955
19	6	0	0.582296	-1.082342	5.064562
20	1	0	-0.430162	0.773420	5.469983
21	1	0	1.677577	-2.801039	4.370494
22	1	0	0.359654	-1.511618	6.034888
23	6	0	1.151681	0.029232	-2.546011
24	6	0	1.600057	-1.255591	-2.880668
25	6	0	0.426501	0.752833	-3.500026
26	6	0	1.316897	-1.807552	-4.128240
27	1	0	2.193544	-1.817523	-2.167955

28	6	0	0.140885	0.201166	-4.747097
29	1	0	0.070507	1.747287	-3.255282
30	6	0	0.582296	-1.082342	-5.064562
31	1	0	1.677577	-2.801039	-4.370494
32	1	0	-0.430162	0.773420	-5.469983
33	1	0	0.359654	-1.511618	-6.034888
34	14	0	-2.961262	0.302078	0.000000
35	6	0	-4.238057	-1.099774	0.000000
36	1	0	-4.137637	-1.731329	-0.885684
37	1	0	-4.137637	-1.731329	0.885684
38	1	0	-5.246125	-0.671352	0.000000
39	6	0	-3.170001	1.380325	-1.536972
40	1	0	-3.086069	0.783294	-2.448450
41	1	0	-4.148007	1.873230	-1.535993
42	1	0	-2.405416	2.161522	-1.576347
43	6	0	-3.170001	1.380325	1.536972
44	1	0	-2.405416	2.161522	1.576347
45	1	0	-4.148007	1.873230	1.535993
46	1	0	-3.086069	0.783294	2.448450

TerSiCSiMe$_3$
E= -1430.7768919 NImag=1 (-20cm^{-1}) C$_s$

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	1.836093	-0.330088	0.000000
2	14	0	0.360943	0.380068	0.000000
3	6	0	-1.480248	0.029001	0.000000
4	6	0	-2.160269	-0.153999	1.225969
5	6	0	-2.160269	-0.153999	-1.225969
6	6	0	-3.490083	-0.589075	1.205295
7	6	0	-3.490083	-0.589075	-1.205295
8	6	0	-4.146735	-0.813292	0.000000
9	1	0	-4.011935	-0.732526	2.144495
10	1	0	-4.011935	-0.732526	-2.144495
11	1	0	-5.179931	-1.142080	0.000000
12	6	0	-1.497245	0.091954	2.536520
13	6	0	-1.425558	-0.921529	3.501463
14	6	0	-0.956547	1.349462	2.840824
15	6	0	-0.815471	-0.688353	4.730938
16	1	0	-1.829677	-1.901816	3.275018
17	6	0	-0.350511	1.583213	4.073468
18	1	0	-1.038644	2.157619	2.122192
19	6	0	-0.275415	0.564264	5.020158
20	1	0	-0.755557	-1.487574	5.461126
21	1	0	0.056801	2.563260	4.294410
22	1	0	0.198956	0.744684	5.978051
23	6	0	-1.497245	0.091954	-2.536520
24	6	0	-0.956547	1.349462	-2.840824
25	6	0	-1.425558	-0.921529	-3.501463
26	6	0	-0.350511	1.583213	-4.073468
27	1	0	-1.038644	2.157619	-2.122192
28	6	0	-0.815471	-0.688353	-4.730938
29	1	0	-1.829677	-1.901816	-3.275018
30	6	0	-0.275415	0.564264	-5.020158
31	1	0	0.056801	2.563260	-4.294410
32	1	0	-0.755557	-1.487574	-5.461126
33	1	0	0.198956	0.744684	-5.978051
34	14	0	3.673674	-0.351767	0.000000

35	6	0	4.367678	1.410676	0.000000
36	1	0	4.034101	1.961032	-0.884022
37	1	0	4.034101	1.961032	0.884022
38	1	0	5.463029	1.397833	0.000000
39	6	0	4.297354	-1.262938	-1.537759
40	1	0	5.391087	-1.323207	-1.544297
41	1	0	3.904204	-2.283077	-1.575428
42	1	0	3.978908	-0.751268	-2.450312
43	6	0	4.297354	-1.262938	1.537759
44	1	0	3.978908	-0.751268	2.450312
45	1	0	3.904204	-2.283077	1.575428
46	1	0	5.391087	-1.323207	1.544297

:SiCSiMe$_3$Ter

E=-1430.7768919

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.673638	0.464372	0.000000
2	14	0	1.479309	1.975543	0.000000
3	6	0	-0.757161	0.040586	0.000000
4	6	0	-1.450882	-0.194403	1.219389
5	6	0	-1.450882	-0.194403	-1.219389
6	6	0	-2.742203	-0.736670	1.196078
7	6	0	-2.742203	-0.736670	-1.196078
8	6	0	-3.384189	-1.027224	0.000000
9	1	0	-3.251793	-0.904056	2.138437
10	1	0	-3.251793	-0.904056	-2.138437
11	1	0	-4.385970	-1.441401	0.000000
12	6	0	-0.895304	0.145153	2.564374
13	6	0	-0.754851	-0.839642	3.550110
14	6	0	-0.603001	1.471042	2.911241
15	6	0	-0.312562	-0.516243	4.832138
16	1	0	-0.985369	-1.870692	3.306446
17	6	0	-0.166034	1.799506	4.191621
18	1	0	-0.748885	2.256423	2.178489
19	6	0	-0.012647	0.804691	5.156961
20	1	0	-0.203556	-1.297862	5.576061
21	1	0	0.046363	2.833915	4.438810
22	1	0	0.328737	1.059054	6.154116
23	6	0	-0.895304	0.145153	-2.564374
24	6	0	-0.603001	1.471042	-2.911241
25	6	0	-0.754851	-0.839642	-3.550110
26	6	0	-0.166034	1.799506	-4.191621
27	1	0	-0.748885	2.256423	-2.178489
28	6	0	-0.312562	-0.516243	-4.832138
29	1	0	-0.985369	-1.870692	-3.306446
30	6	0	-0.012647	0.804691	-5.156961
31	1	0	0.046363	2.833915	-4.438810
32	1	0	-0.203556	-1.297862	-5.576061
33	1	0	0.328737	1.059054	-6.154116
34	14	0	2.020380	-0.891554	0.000000
35	6	0	3.756279	-0.103471	0.000000
36	1	0	3.966693	0.500274	-0.887796
37	1	0	3.966693	0.500274	0.887796
38	1	0	4.483491	-0.923769	0.000000
39	6	0	1.901763	-1.998674	-1.524500
40	1	0	2.693816	-2.754935	-1.484558
41	1	0	0.944139	-2.523870	-1.562297

42	1	0	2.011887	-1.434939	-2.452978
43	6	0	1.901763	-1.998674	1.524500
44	1	0	2.011887	-1.434939	2.452978
45	1	0	0.944139	-2.523870	1.562297
46	1	0	2.693816	-2.754935	1.484558